

3. EXPERIMENTAL

En aquest capítol es descriuen els instruments i reactius utilitzats durant la realització experimental del treball. Respecte a l'equipament utilitzat, es pot agrupar en tres blocs diferenciats: en primer lloc, els instruments emprats en la caracterització de noves membranes sensores, l'anomenada metodologia *batch*; en segon lloc, es descriu el material utilitzat en la caracterització al laboratori dels diferents sensors de configuració tubular; i, en últim lloc, la instrumentació finalment seleccionada per formar part dels prototipus industrials desenvolupats. Respecte als reactius, i una vegada seleccionats els òptims per cada sistema de flux, s'estudia tant la seva estabilitat en el temps, com els nivells de puresa mínims exigibles. L'objecte d'aquest estudi ha estat la reducció tant del cost com dels consums, tenint ja present l'ús dels analitzadors en estacions automàtiques d'alerta i el seu funcionament en règim autònom.

3.1 Aparells

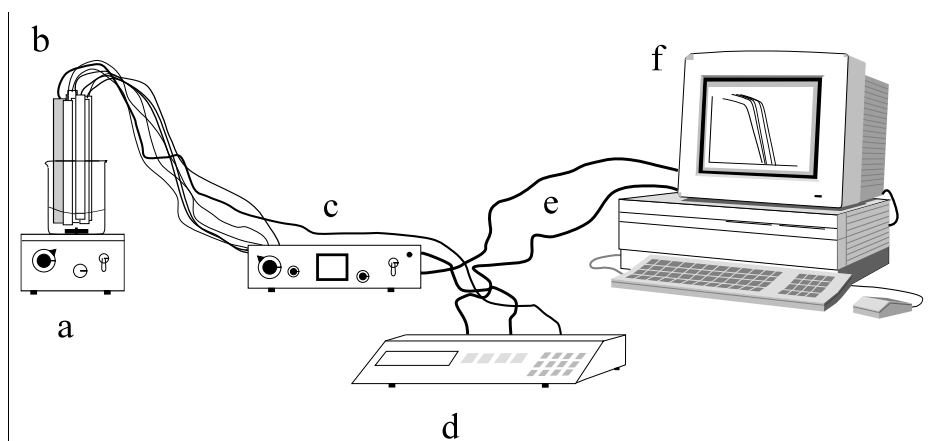
Durant el treball experimental s'han dut a terme mesures potenciomètriques amb elèctrodes construïts amb dos configuracions diferents: convencional (*batch*) i tubular, que requereixen d'instrumentació específica. Totes dues configuracions utilitzen com a elèctrode de referència l'elèctrode de doble unió líquida Ag/AgCl (Orion 90-02-00). La dissolució de referència interna és subministrada per la pròpia casa comercial Orion. Com a dissolució externa s'utilitza la mateixa que el fons iònic de treball en la caracterització de les dissolucions portadores, en cas contrari, s'indicarà com a característica de l'experiència descrita.

3.1.1 Mesura en configuració convencional (*batch*)

En aquesta configuració, només emprada en l'estudi dirigit al desenvolupament de noves membranes de nitrat, els elèctrodes tenen forma allargada (com un llapis) i no precisen de cap dispositiu especial per a la mesura del potencial. Ara bé, per possibilitar el seguiment del potencial de vuit elèctrodes de forma simultània s'utilitza un commutador digital construït en el Grup de Sensors i Biosensors. Aquest està controlat per un PC, que també és l'encarregat d'obtenir el senyal d'un potenciòmetre digital Crison 2002 (± 0.1 mV) mitjançant un cable de comunicació RS-232C. L'ordinador tracta i representa les dades capturades facilitant i agilitant el procés de calibració (Figura III.1). Per avaluar les característiques de resposta dels elèctrodes s'utilitzen les tècniques estàndards: els calibratges es realitzen amb successives microaddicions (micropipetes Gilson Pipetman) de diferents dissolucions patró preparades per pesada i dilució.

En l'estudi del temps de resposta dels sensors s'utilitzen els elèctrodes convencionals però, emprant els aparells de mesura de la configuració tubular (§3.1.2) degut a la major capacitat i velocitat d'adquisició de dades d'aquests.

En les mesures de pH es fa servir un elèctrode combinat de membrana de vidre Ingold model 10/402/3092, calibrat amb les dissolucions tampons adients (Crison).



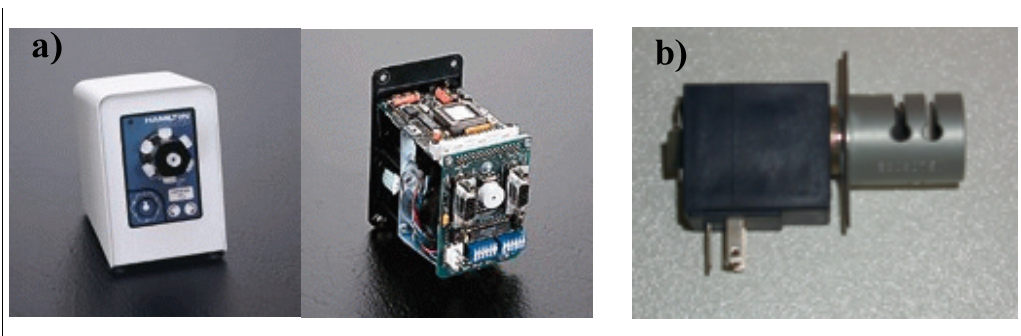


Figura III.3 Fotografies de dos tipus de vàlvules d'ús habitual en els sistemes FIA; a) la vàlvula Hamilton i, b) una vàlvula solenoide (Sirai) de pinçament. Aquests són dos dels elements d'injecció emprats durant aquest treball.

Molts dels components instrumentals utilitzats en el laboratori han estat substituïts per dotar de robustesa i estabilitat als prototipus de camp. Aquest canvis afecten bàsicament als sistemes de propulsió i, de forma més important, als d'injecció. Així, la bomba emprada per aquests prototipus és una bomba peristàltica Ismatec de velocitat fixa (20 rpm), per tant, l'única via per modificar el cabal és mitjançant el tub de bomba i el seu diàmetre intern; les vàlvules, en un principi (primers equips), consisteixen en dues vàlvules rotatòries (Hamilton MVP): una en funcions de selectora i l'altra d'injecció (sis vies). Però aquest sistema de vàlvules es modificà més endavant per als següents prototipus per un joc de vàlvules solenoides de pinçament (Sirai) (Figura III.3), de major robustesa, més simple i menor cost, tot i una relativa pèrdua d'exactitud, convertint-se en un sistema d'injecció per temps: és el temps d'obertura d'una vàlvula el que determina el volum d'injecció (§1.3.2.1; SISTEMA D'INJECCIÓ). Aquesta modificació comporta un redisseny del sistema d'injecció observable en l'esquema de flux dels diferents prototipus (Figures III.4-6).

Amb el prototipus de l'analitzador anomenat AQUAMONIA[®] 1.1 (Figura III.4) es realitza tota la

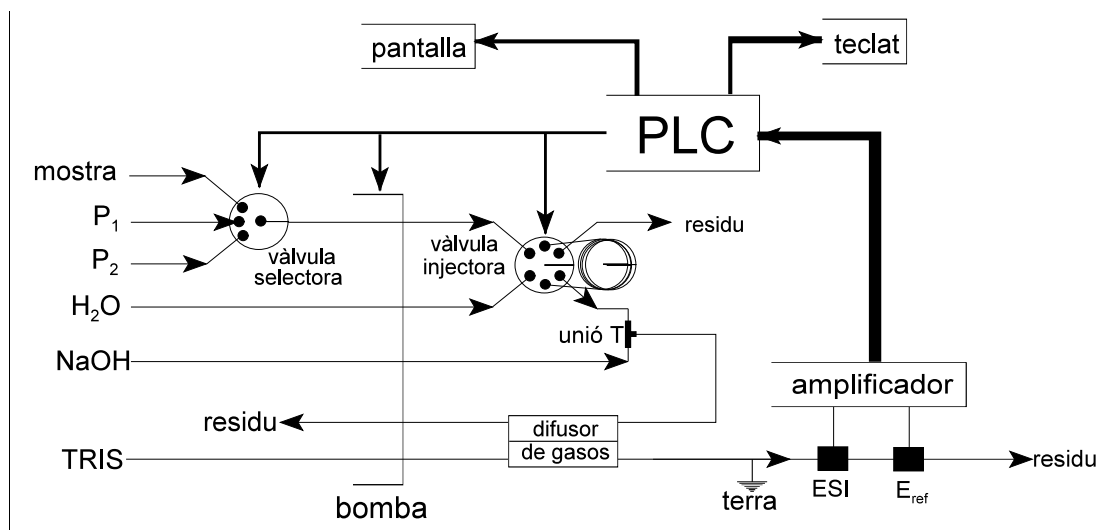


Figura III.4 Disseny del sistema automàtic d'anàlisi d'amoni, prototipus AQUAMONIA[®]

amb idèntiques característiques a les descrites anteriorment. El mateix succeeix amb l'equip prototipus de l'AQUAMULTI 1.0 (analitzador multiparamètric) que integrarà els dos sistemes anteriors i incorpora un quart elèctrode, per a l'ió fosfat (Figura III.6) i, té les mateixes característiques d'automatització que els dos sistemes anteriors.

Les diferències en la nomenclatura i en la representació dels dissenys per als diversos equips denoten el canvi en el material de construcció (bàsicament les vàlvules), i també són degudes a la seqüenciació temporal del treball. El circuit de fluids, per tots els sistemes de flux, és construït amb tub de tefló (PTFE) de diàmetre intern 0'8 mm.

3.2 Reactius

En la preparació de les diferents dissolucions s'utilitza aigua desionitzada i bidestil lada, i reactius de qualitat pro-anàlisi o superior. Posteriorment, s'assajarà la viabilitat de substituir l'aigua bidestil lada per aigua destil lada.

| Taula III.1 Relació de productes i marques emprats durant el treball experimental | | | |
|---|--------------------|-----------------------------------|------------|
| Producte | Marca | Producte | Marca |
| Sulfat potàssic | Merck/Panreac | Acetat de liti (LiAc) | Merck |
| Clorur potàssic | Merck | Àcid nítric | Panreac |
| Bicarbonat sòdic | Panreac | Àcid clorhídric | Panreac |
| Fosfat sòdic | Probus | Hidròxid sòdic | Panreac |
| Fluorur sòdic | Panreac | Nitrat de plata | Probus |
| Nitrat potàssic | Merck | Ftalat de dibutil (DBP) | Aldrich |
| Tetrahidrofurán (THF) | Merck/Fluka | Fosfat de tris(2-etilhexil) (TOP) | Fluka |
| Nitrat de tridodecilmetilamoni (T12) | Fluka | Grafit | Merck |
| Èter de nitrofenil octil (NPOE) | Fluka | Clorur amònic | Panreac |
| Adipat de bis(1-butilpentil) (BBPA) | Fluka | Dihidrogen fosfat potàssic | Fluka |
| Ionòfor d'amoni (nonactina) | Fluka | Monohidrogen fosfat potàssic | Fluka |
| Tris(hidroximetil)aminometà (Trizma Base) (Tris) | Bakker/Merck/Sigma | Sulfur sòdic nonahidratat | Merck |
| Hidrogen ftalat potàssic (KHP) | Panreac | Cobalt metàl lic (99'9%) | Goodfellow |
| Clorur sòdic | Merck | Resina conductora de plata | EPO-TEK |
| Àcid sulfúric | Panreac | Enduridor resina conductora | EPO-TEK |
| Clorur de trioctilestany | Fluka | Epoxy Araldit M | Ciba Geigy |
| Clorur de polivinil (HMW) (PVC) | Fluka | Enduridor HR | Ciba Geigy |

3.2.1 Dissolucions condicionadores

Per a la caracterització i avaluació dels elèctrodes construïts, tant en discontinu (configuració convencional) com en continu (configuració tubular), és necessària la presència d'un medi iònic prou conductor que tanqui el circuit elèctric format per l'elèctrode selectiu d'ions i el referència. L'elecció d'aquest medi és d'enorme importància ja que ha de complir adequadament els següents requisits: a) la sal utilitzada ha de tenir una bona conductivitat, que a nivell microscòpic equival a demanar una mobilitat similar entre els components de la sal, el catió i l'anió. La conductància és directament proporcional a la mobilitat de l'ió i inversament proporcional a la seva càrrega; i, b) degut a què estarà permanentment en contacte amb la membrana sensora, el medi iònic no pot interferir (o mínimament) sobre la mesura, ni tampoc pot ser un medi agressiu vers la membrana sensora. Això ens du a una restricció dels possibles anions/cations a escollir, i més concretament, sobre les espècies reconegudes com a interferents per als diferents sistemes.

Tenint en compte els criteris establerts, s'estudien per cada analitzador les corresponents composicions de la dissolució portadora. En el cas de l'elèctrode d'amoni i de fosfat, es parteix del coneixement previ de la composició òptima de la dissolució portadora (Taula III.2) a partir de treballs anteriors [2-3]. En el desenvolupament de l'analitzador de nitrat s'ha estudiat les següents sals com a possibles medis iònics: acetat de liti (CH_3COOLi), fluorur de sodi (NaF), monohidrogenfosfat de sodi (Na_2HPO_4) i, per últim, sulfat potàssic (K_2SO_4). La preparació de les diferents dissolucions es fa a partir del corresponent sòlid i per dissolució en aigua bidestil·lada, excepte el monohidrogenfosfat que es prepara a partir de Na_3PO_4 . La concentració de cadascuna de les solucions és tal que es compleixi la condició $(a_Y)^{1/Z_Y} = 0'1$ i, consegüentment, el terme global d'interferència $K_{X,Y} (a_Y)^{1/Z_Y}$ només depèn del coeficient de selectivitat potenciomètrica (§1.2.4.3), això permetrà comparar els diferents valors obtinguts. A la Taula III.2 es mostren les concentracions i pH de les diferents solucions. El pH mesurat correspon a la solució tot just després de preparar-la. Així mateix s'utilitzarà un cinquè medi (H_2O bidestil·lada) com a punt de referència que ens permet obtenir dades comparatives dels diversos paràmetres de qualitat de la resposta dels sensors en funció del temps.

| Analitzador | Dissolució portadora | Concentració (M) | pH |
|-----------------|----------------------------|------------------|---------------|
| Nitrat | Acetat de liti | 0'132 | 7'5 |
| | Fluorur de sodi | 0'135 | 7'4 |
| | Sulfat de potassi | 0'0111 | 5'6 |
| | Monohidrogenfosfat de sodi | 0'0011 | 10'4 |
| Multiparamètric | Bifalatat potàssic | 0'025 | sense ajustar |
| Amoni | Tris-HCl | 0'01 | 7'4 |

3.3 Preparació de les membranes

Degut a la gran diversitat d'ions en estudi, i sota la premissa d'emprar els detectors potenciomètrics amb les millors característiques de resposta, s'ha hagut de recórrer a diferents tecnologies de fabricació per assolir l'objectiu final. Així, s'ha utilitzat elèctrodes en la configuració tubular i *batch*, i a més a més, elèctrodes de membrana plàstica (PVC) i de membrana sòlida (cristal·lina o metàl·lica). En els següents subapartats es descriu el procés de fabricació de tots ells.

3.3.1 Elèctrode d'amoni

La preparació de la membrana per al sensor d'amoni es realitza basant-se en l'experiència del grup de recerca en aquest tipus d'elèctrode selectiu [4]. La composició descrita a la Taula III.3 amb el plastificant BBPA (adipat de bis(1-butilpentil)), es compara amb els resultats proporcionats per una segona membrana amb el fosfat de tris(2-etilhexil) (TOP) com a plastificant [2, 5].

| | Plastificant= TOP | Plastificant= BBPA |
|------------------|-------------------|--------------------|
| Ionòfor (%) | 5 | 1 |
| Plastificant (%) | 75 | 65'5 |
| PVC (%) | 20 | 33'5 |

El condicionament de les membranes després de la seva deposició es realitza en 0'1 M de NH_4Cl durant una hora.

3.3.2 Elèctrode de nitrat

Els treballs de recerca realitzats pel Grup de Sensors i Biosensors en membranes selectives a nitrat [6-7] han permès, dintre d'un ampli ventall de possibilitats [8], la selecció per aquest estudi de tres tipus diferents de ionòfor i de dos tipus de plastificant. El plastificant o dissolvent medidor és un component necessari per solubilitzar i dispersar el ionòfor en la matriu plàstica, conferint al polímer final prou porositat (permeabilitat) com per permetre la difusió i mobilitat dels ions al seu sinus.

3.3.2.1 Ionòfor

S'han estudiat com a ionòfors dos tipus de compostos: sals d'amoni quaternari i els quelats de níquel. Ambdós tipus de ionòfors carregats formen parells iònics amb el nitrat, essent molt solubles

en els dissolvents comunament utilitzats com a plastificants en les membranes de PVC. En aquest treball s'han estudiat quatre ionòfors, tres d'ells sintetitzats en el Grup de Sensors i Biosensors i el quart, un producte comercial. Aquest últim és el nitrat de tridodecilmetilamoni $[(C_{12}H_{25})_3(CH_3)N]^+ NO_3^-$ que ha estat recomanat per a la construcció de sensors de nitrat per les seves òptimes característiques de resposta [9-10] i s'utilitza per obtenir dades comparatives que permetin discriminar la qualitat dels ionòfors sintetitzats en aquest treball. D'aquests últims, dos són complexos de níquel i el tercer una sal d'amoni quaternari. Els quatre ionòfors dels quals es disposa, rebran a partir d'aquest moment una nomenclatura diferenciadora, més senzilla:

- parell iònic, nitrat de sal d'amoni quaternari sintetitzat en el Grup de Sensors i Biosensors: **T8**
- parell iònic, nitrat de tridodecilmetilamoni (Fluka): **T12**
- parell iònic 1, complex de níquel sintetitzat en el Grup de Sensors i Biosensors: **Ni-I**
- parell iònic 2, complex de níquel sintetitzat en el Grup de Sensors i Biosensors: **Ni-II**

3.3.2.2 Plastificant

L'experiència acumulada sobre diferents dissolvents mediadors porta a escollir dos possibles candidats: l'ftalat de dibutil $C_6H_4-[CO_2C_4H_9]_2$ [6] i l'*orto*-nitrofenil octil èter $O_2N-C_6H_4-O-(C_8H_{17})$ [11-12]. Continuant amb les simplificacions de nomenclatura, se'ls anomena d'ara en endavant com **DBP** i **NPOE** respectivament. Per tal de realitzar un estudi comparatiu de tots dos components i de la seva influència sobre la resposta del sensor de nitrat, es combinen tots dos plastificants amb un mateix ionòfor. Els coneixements adquirits en els últims treballs de recerca indiquen una millora general en la resposta dels elèctrodes amb l'ús del NPOE [13] i, consegüentment, es preveuen resultats més positius amb aquest plastificant.

3.3.2.3 Membrana sensora de nitrat

Una vegada s'han seleccionat els diferents components, el següent pas consisteix en preparar la membrana sensora o còctel sensor. El tipus de membrana preparada es cataloga com a membrana de PVC (clorur de polivinil), al ser aquest el component amb funció de suport físic i de **matriu de la membrana**. Dintre d'aquest tipus de membrana hi ha un parell de components comuns: el PVC polímer de difosa aplicació i un dissolvent del PVC, en el nostre cas, tetrahidrofur (THF) amb una funció purament transitòria (ja que després s'haurà de deixar evaporar). Una composició típica seria: 65% de plastificant, 30% de PVC, 5% de ionòfor i un volum de tetrahidrofur proporcional a la quantitat de PVC afegida.

En referència a l'estudi comparatiu dels plastificants, es preparen dues membranes amb el mateix

ionòfor (T8) i es varia el plastificant, mentre que, per a la resta de membranes, s'utilitza sempre el NPOE per les raons explicades a l'apartat anterior. Conseqüentment s'han de preparar cinc tipus de membrana, anomenades segons la seva composició i seguint la simple nomenclatura ionòfor/plastificant: T8/DBP, T8/NPOE, Ni-I/NPOE, Ni-II/NPOE i T12/NPOE. Per a la preparació de les membranes es pesen de forma seqüencial: el ionòfor, el plastificant i el PVC, afegint en últim lloc el dissolvent, THF (0'05 mL/mg de PVC), homogeneïzant la dissolució per agitació. Cal ajustar al màxim les composicions teòriques, pel perill existent d'obtenir un còctel sensor amb unes característiques de resposta diferents a les desitjades [8]. Generalment, les petites quantitats necessàries de ionòfor fan difícil l'estricta compliment de la composició teòrica, per la qual cosa és necessari l'ús d'una balança analítica capaç de mesurar la dècima de mil ligram. En tot cas, aquest component es pot pesar en primer lloc i després anar recalculant simultàniament la resta de composició. A la següent taula es troba la composició de les diverses membranes preparades per a nitrat. Tots els percentatges són expressats en funció del pes.

| | T8/DBP | T8/NPOE | Ni-I | Ni-II | T12 |
|------------------|--------|---------|------|-------|------|
| Ionòfor (%) | 6 | 6 | 1'3 | 1'3 | 5'7 |
| Plastificant (%) | 65 | 65 | 73'5 | 73'5 | 62'9 |
| PVC (%) | 29 | 29 | 25'2 | 25'2 | 31'4 |

El condicionament de les membranes després de la seva deposició es realitza en 0'1 M de KNO_3 durant una hora.

3.3.3 Elèctrode de clorur

L'experiència del Grup de Sensors i Biosensors en la determinació d'aquesta espècie [14], recomana la utilització d'un tipus d'elèctrode lleugerament diferent als emprats fins ara, i basat en una sal insoluble de plata, AgCl (§3.3.3.1). No obstant això, a fi de normalitzar la tecnologia de construcció dels elèctrodes, es va provar d'utilitzar un sensor d'ió clorur de membrana líquida plàstica. Després d'un estudi bibliogràfic s'opta, per assajar elèctrodes de portador mòbil atrapat en membranes de PVC, basats en un ionòfor neutre de clorur consistent en un compost organoestànnic [15] (§2.3). Aquest tipus de ionòfor és una novetat científica en el camp dels elèctrodes de PVC. Es caracteritza per no seguir la sèrie liotròpica de Hofmeister, ja que mostra més selectivitat a certes espècies hidrofíliques. El plastificant emprat és l'adipat de bis(1-butilpentil) (BBPA).

| Taula III.5 Composició de la membrana sensora de clorur | |
|---|------------|
| | (%) en pes |
| Ionòfor | 1'6 |
| Plastificant | 65'4 |
| PVC | 33'0 |

La membrana dipositada a l'elèctrode es condiciona en 0'1 M de KCl.

3.3.3.1 Preparació de la mescla $\text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}$. Membrana cristal lina

A fi de preparar la mescla equimolar (1:1) de clorur i sulfur de plata per a la construcció dels elèctrodes de clorur de membrana cristal lina, cal partir d'una solució de nitrat de plata 0'1 M. A aquesta solució, en contínua i enèrgica agitació, s'afegeix una solució 0'1 M d'ambdós compostos (Na_2S i NaCl) i es dona la reacció:



el precipitat negre format es deixa durant 30 minuts en agitació. La dissolució es decanta i el precipitat es renta unes 20 vegades amb aigua bidestil·lada, es filtra amb placa filtrant de vidre número 3 rentant amb aigua calenta primer i després amb alcohol o acetona. El sòlid es deixa assecat al buit, per acabar aquesta última etapa a l'estufa durant 24 hores a 100°C. Cal protegir en tot moment el precipitat de la llum degut a la seva fotosensibilitat. Una vegada es té el sòlid sec, es tritura en un morter d'àngata i posteriorment es tamisa per obtenir el producte final com una fina pols de color negre, que es conserva en un assecador protegit de la llum.

A fi d'obtenir una membrana cristal lina (disc, pastilla) de 1 mm de gruix i 5 mm de diàmetre es pesen 90 mg del precipitat i es premsen a 20'4 tones/cm² durant un minut.

3.3.4 Elèctrode de fosfat

Per a la construcció dels elèctrodes selectius de fosfat es parteix d'uns discos de cobalt metàl·lic d'elevada puresa (Taula III.1) de dimensions 1 mm de gruix i 5 mm de diàmetre. Les següents etapes de fabricació són totalment similars a les dels elèctrodes de membrana cristal lina de clorur una vegada s'ha obtingut la pastilla/disc premsada.

El condicionament inicial consisteix en la immersió en aigua destil·lada durant 30 minuts i posteriorment, en una solució 0'025 M de biftalat potàssic durant 1 hora.

3.4 Construcció dels elèctrodes

En la caracterització inicial dels diversos còctels sensors i medis salins, per a l'obtenció de l'elèctrode de nitrat, s'utilitza una configuració de mesura tipus convencional [16], diferent a la configuració tubular que finalment s'acoblarà a l'analitzador automàtic. La resta de característiques romanen molt similars essent, a més a més, idèntics els materials emprats en la seva construcció.

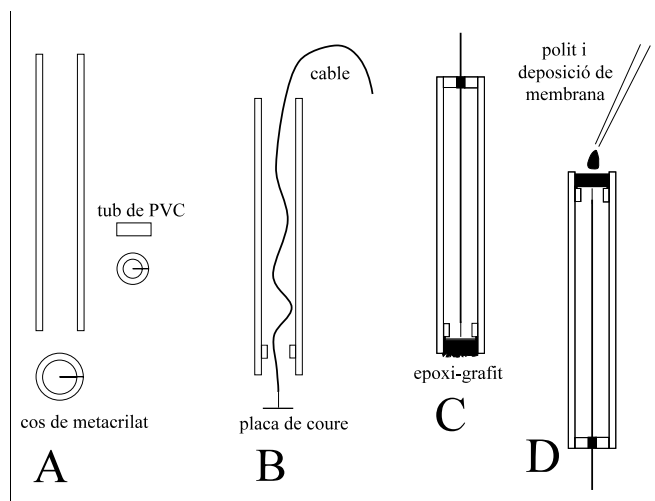


Figura III.7 Construcció dels elèctrodes tipus convencional

A partir d'un tub de metacrilat de 10 centímetres de longitud i 0'8 cm de diàmetre intern es construeixen els elèctrodes tipus convencional (Figura III.7). Per un dels extrems del tub s'introdueix de forma concèntrica un petit tros de tub de PVC (*ca.* 0'4 cm de longitud) fins a una distància de l'extrem de 0'4 cm. Per aquest mateix extrem, s'introdueix un cable al qual s'ha soldat una placa de coure perpendicularment (Figura III.7B). Aquesta placa juntament amb el tub de PVC fan de límit pel cable, de forma que a l'encolar l'extrem contrari quedi tensat a l'interior del tub de metacrilat (Figura III.7C). Ara, l'espai delimitat per la placa de coure i el tub de metacrilat s'omple de la pasta conductora epoxi-grafit (1:1) (epoxi: Araldit M- enduridor HR) [17-18], procurant no deixar bombolles d'aire al seu interior (Figura III.7C). Posteriorment es cura en una estufa a 60 °C durant un mínim de sis hores. A continuació, es polia la superfície de la pasta curada fins a tenir una profunditat de 0'3 mm respecte del ras del tub de metacrilat (Figura III.7D). Aquest tipus d'elèctrode destaca per la substitució de la dissolució interna típica dels elèctrodes de membrana líquida per una referència interna sòlida (*all solid state*), un contacte sòlid d'epoxi-grafit. En aquest cas, i per la gran similitud amb els elèctrodes de fil recobert [19], s'assumeix que el parell redox format per H_2O/O_2 és el responsable del potencial intern de referència del sistema pasta epoxi/membrana sensora de PVC [20], com a conseqüència de la permeabilitat del PVC a l'aigua i l'oxigen [21].

Abans de passar a la deposició de la membrana sensora, és recomanable la neteja de la superfície polida, primer es renta amb aigua i sabó i després amb paper humitejat en etanol per tal d'assegurar una bona adherència de la membrana. El procés de deposició es sol fer en varies etapes: en cadascuna es dipositen dues gotes del còctel sensor, es deixa evaporar el THF entre cada etapa (Figura III.7D). És important que en cap moment es generin bombolles d'aire en aquesta fase, ja que quedarien atrapades a la membrana a l'assecar-se i distorsionarien la resposta de l'elèctrode. En disposar de cinc còctels sensors diferents per nitrat, i amb la intenció de caracteritzar-los tots amb precisió i exactitud, es construeixen tres elèctrodes amb cadascuna de les membranes, el que fan

cilíndric, un tros de tub de metacrilat (0'8 cm de longitud) de 0'5 cm de diàmetre intern (Figura III.9A) s'introdueix el disc sensor (placa metàl·lica o pastilla premsada) que encaixa perfectament. Llavors es fica el connector de forma que atrapi el disc entre les petites potes (Figura III.9B-C). El punt de contacte entre connector i disc s'assegura amb una mica de resina conductora de plata que s'ha de curar durant 6 hores a l'estufa a 40°C. En el següent pas, s'acaba d'omplir el cos amb resina epoxi (Figura III.9D), primer un costat després l'altra, curant a 60°C a l'estufa. Es perfora de forma longitudinal el centre del cos amb una broca de 1 mm (Figura III.9E). En el cas de la placa de cobalt és necessària una broca especial degut a la duresa del material. Després del condicionament oportú els elèctrodes estan preparats per funcionar.

III. BIBLIOGRAFIA

- [1] P. van der Winkel, J. Mertens, D.L. Massart. "Streaming potentials in automatic potentiometric systems". *Anal. Chem.*, **46** (1974): 1765-1768.
- [2] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, E. Martínez-Fàbregas. "Flow injection system for on-line potentiometric monitoring of ammonia in freshwater streams". *Analyst*, **114** (1989): 1443-1447.
- [3] M. Ramón. "Desenvolupament d'un sensor potenciomètric selectiu d'ió fosfat". **Treball de recerca**, UAB, Bellaterra (1999).
- [4] E. Martínez-Fàbregas. "Sensors potenciomètrics *all-solid-state* d'amoni i la seva conversió en biosensor d'urea. Construcció, avaluació i aplicació". **Tesi Doctoral**, UAB, Bellaterra (1989).
- [5] T. Katsu, D. Xu, K. Tsuji, T. Nagamatsu. "Tris(2-ethylhexyl) phosphate and tricresyl phosphate as new neutral carriers for organic ammonium ion-selective membrane electrodes". *Anal. Chim. Acta*, **354** (1997): 301-305.
- [6] J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado, A. Florido, S. Alegret, J.M. Paulís. "Nitrate-selective electrode with PVC matrix membrane applied to electrically conductive epoxy". *Quím. Anal.*, **4** (1985): 145-158.
- [7] 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.

- [8] Y. Umezawa. "Hand book of Ion-Selective Electrodes: Selectivity Coefficients". Boca Raton (Florida): CRC Press, Inc. (1990). p. 85.
- [9] M. Knoll, K. Cammann, C. Dumschat, J. Eschold, C. Sundermeier. "Micromachined ion-selective electrodes with polymer-matrix membranes". *Sens. Actuators B*, **21** (1994): 71-76.
- [10] S. Wakida, T. Oizaki, M. Yamane, K. Higashi. "A preliminary application of highly sensitive nitrate ISFETs to acid-rain monitoring". *Sens. Actuators B*, **24** (1995): 222-224.
- [11] A.M.Y. Jaber, G.J. Moody, J.D.R. Thomas. "Solvent mediator studies on barium ion-selective electrode's based on a sensor of the tetraphenylborate salt of the barium complex of a nonylphenoxypoly(ethyleneoxy)ethanol". *Analyst*, **101** (1976): 179-186.
- [12] R. Eugster, T. Rosatzin, B. Rusterholz, B. Aebersold, U. Pedrazza, D. Rüegg, A. Schmid, U.E. Spichiger, W. Simon. "Plasticizers for liquid polymeric membranes of ion sensitive chemical sensors". *Anal. Chim. Acta*, **289** (1994): 1-13.
- [13] L. Ebdon, J. Braven, N.C. Frampton. "Nitrate-selective electrodes with polymer membranes containing immobilized sensors". *Analyst*, **115** (1990): 189-193.
- [14] J. Alonso, J. Bartrolí, S. Alegret, E. Martínez-Fàbregas, J. García-Raurich, J. Sánchez-Rodríguez. "Potentiometric determination of chloride ion in milk and dairy products by FIA titration". *Quím. Anal.*, **14** (1995): 121-124.
- [15] U. Wuthier, H.V. Pham, B. Rusterholz, W. Simon. "Anion selectivities of triorganylün acetates and halides in solvent polymeric membranes". *Helv. Chim. Acta*, **69** (1986): 1435-1441.
- [16] J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado. "Procedure for the construction of all-solid-state PVC-membrane electrodes". *Analyst*, **111** (1986): 799-801.
- [17] J. Alonso. "Diseño y construcción de detectores potenciométricos para FIA. Aplicación al análisis multiparamétrico en FIA". **Tesi doctoral**, UAB, Bellaterra (1987).
- [18] C. Puig. "Desenvolupament de mètodes alternatius per a la determinació automatitzada d'àcid monocloroacètic". **Treball de recerca**, UAB, Bellaterra (1994).
- [19] H. James, G. Carmack, H. Freiser. "C coated wire ion selective electrodes". *Anal. Chem.*, **44** (1972): 856-857.
- [20] J. Bobacka, M. McCarrick, A. Lewenstam, A. Ivaska. "All solid-state PVC membrane ion selective electrodes with poly(3-octylthiophene) solid internal contact". *Analyst*, **119** (1994): 1985-1991.
- [21] S. Alegret, A. Florido, J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado. "Perchlorate-selective electrode with PVC matrix membrane applied to electrically conductive epoxy". *Quím. Anal.*, **5** (1986): 36-48.
- [22] J. Alonso, J. Bartrolí, J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado. "Sequential flow-injection analysis determinations of calcium and magnesium in waters". *Anal. Chim. Acta*, **179** (1986): 503-508.
- [23] 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.
- [24] J.L.F.C. Lima, M.C.B.S.M. Montenegro, A.M. Roque da Silva. "Plastic membrane electrodes sensitive to some saturated aliphatic monocarboxylates without inner reference solution". *Quím. Anal.*, **11** (1992): 67-78.