

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 362 078**

② Número de solicitud: 200931149

⑤ Int. Cl.:
C01B 25/40 (2006.01)
G01N 27/30 (2006.01)
G01N 27/333 (2006.01)
G01N 27/413 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **11.12.2009**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **28.06.2011**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
28.06.2011

⑦ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES

⑧ Inventor/es: **Pons Pons, Ramón**

⑨ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤ Título: **Complejo tripolifosfato-tensioactivo catiónico como ionóforo en electrodos selectivos y sus aplicaciones.**

⑥ Resumen:
Complejo tripolifosfato-tensioactivo catiónico como ionóforo en electrodos selectivos y sus aplicaciones.
La presente invención se refiere a un complejo iónico que comprende al menos un anión tripolifosfato y un catión tensioactivo. Además la invención se refiere a una membrana semipermeable que comprende este complejo, a un sensor electroquímico que comprende esta membrana y al uso de dicho sensor para la detección y/o cuantificación de tensioactivos catiónicos en disolución.

ES 2 362 078 A1

DESCRIPCIÓN

Complejo tripolifosfato-tensioactivo catiónico como ionóforo en electrodos selectivos y sus aplicaciones.

5 La presente invención se refiere a un complejo iónico que comprende al menos un anión tripolifosfato y un catión tensioactivo. Además la invención se refiere a una membrana semipermeable que comprende este complejo, a un sensor electroquímico que comprende esta membrana y al uso de dicho sensor para la detección y/o cuantificación de tensioactivos catiónicos en disolución.

10

Antecedentes de la invención

15 La determinación de la actividad química de especies en solución es importante por su relación con su concentración total y también por la correlación con su actividad biológica. Por ello, el uso de sistemas potenciométricos para la determinación de la actividad química de especies en solución es un campo que ha tenido gran desarrollo a partir de los primeros sensores sensibles a protones con la progresiva incorporación al catálogo de especies detectables y con mayores y mejores sensibilidades.

20 Existen en el mercado electrodos selectivos para multitud de compuestos, incluidos los compuestos de carácter tensioactivo. En este marco, el desarrollo de sistemas sensibles a tensioactivos es importante por sus implicaciones industriales y medioambientales. Este tipo de dispositivo se basa en la detección de una diferencia de potencial que se establece en la interfase entre el composite que contiene el compuesto ionóforo y la solución a analizar. Estos sistemas pueden ser usados tanto para la determinación de concentraciones totales mediante valoración potenciométrica como para la determinación de actividad química. El concepto de actividad química es un concepto termodinámico que se relaciona con la concentración química a través del coeficiente de actividad; a concentraciones pequeñas el coeficiente de actividad es cercano a 1 para electrólitos en ausencia de otros electrólitos. Los compuestos ionóforos son variados en cuanto a su composición química. Las características comunes son la posibilidad de intercambiar iones con la solución a analizar y su reducida solubilidad en los medios en que se deba utilizar el sistema sensor.

30 Existen numerosos ejemplos de la utilización del complejo tensioactivo aniónico-tensioactivo catiónico como ionóforo para la detección y cuantificación de tensioactivos catiónicos y aniónicos (Rippin, R; Laskowski, J. *PVC-Surfactant-Selective Electrode Responsive to Primary Amines Colloids and Surfaces*, 15 (3-4): 277-283 1985, Liu, J; Shirahama, K; Miyajima, T; *et al. Interaction Of A Cationic Surfactant To Sodium Polyphosphates With Different Degrees of Polymerization Colloid and Polymer Science*, 276 (1): 40-45 Jan 1998.). En el mercado existen electrodos selectivos a tensioactivo aniónico primario que permiten la cuantificación de tensioactivos aniónicos y catiónicos mediante valoración de los mismos utilizando tiamina como valorante. Otros pares iónicos sensibles a tensioactivos catiónicos están basados en el ácido fosfotungstácico (F. Shoukry, S.S. Badawy, R.A. Farghali, *Hexadecylpyridinium-phosphotungstate ion association in construction of a hexadecylpyridinium cation selective electrode*, Anal. Chem. 60 2399-2402 1988), tiocianato férrico (Saleh, MB *Cationic Surfactant Ion-Selective PVC Membrane Electrode Containing Macrocyclic Diimine Crown Ether* Analytical Letters, 32 (11): 2201-2215 1999) y 3,5-bis(trifluorometil)fenil borato (Sirieix-Plenet, J; Turmine, M; Letellier, P *Membrane Electrodes Sensitive to Doubly Charged Surfactants. Application to a Cationic Gemini Surfactant* TALANTA, 60 (5): 1071-1078 2003).

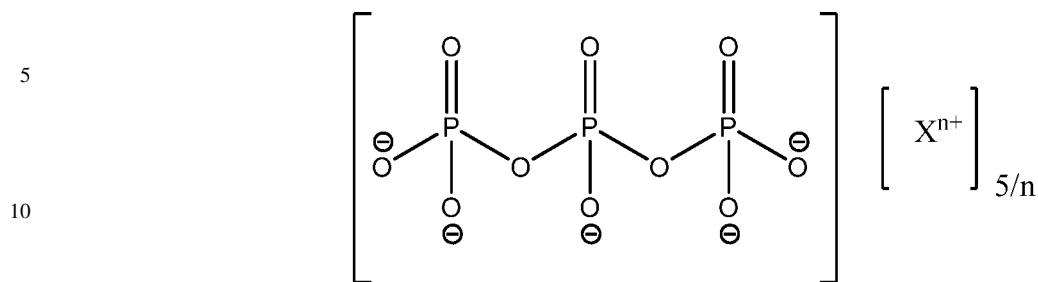
45 Asimismo, existen numerosas patentes referentes a electrodos ion-selectivo y en particular algunas referentes a electrodos selectivos a tensioactivos como: US3691047, US3843490, US4810331 y algunas específicamente referidas a compuestos tensioactivos de tipo catiónico como: US3562129 (grupo ionóforo nonactina, gramicidina y valinomicina) y US4399002 (grupo ionóforo alquil o alcaril sulfonato o sulfato). Sin embargo, los precipitados de tensioactivo aniónico-tensioactivo catiónico, utilizados frecuentemente en sistemas electrodo o sensor electroquímico selectivo, tanto para el tensioactivo aniónico del par como para el tensioactivo catiónico del par, tienen el inconveniente de poder ser resolubilizados si se ponen en contacto con soluciones que contienen un exceso de tensioactivo aniónico o catiónico.

Descripción de la invención

55 La presente invención se basa en la obtención por los inventores de un complejo insoluble en agua al poner en contacto el tripolifosfato con un tensioactivo catiónico. Dicho complejo insoluble precipita y puede separarse de la solución. La estructura de dicho complejo corresponde a un cristal líquido laminar, de acuerdo con determinaciones de dispersión de rayos-x a ángulos pequeños, en el que las cabezas polares del tensioactivo, que forma láminas diferentes, se encuentran muy cercanas. Este complejo es muy insoluble en agua o en soluciones del mismo tensioactivo catiónico, característica que lo hace apto para su uso como ionóforo en electrodos selectivos.

65 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un complejo insoluble que comprende un anión tripolifosfato y un catión tensioactivo.

En la presente invención, tripolifosfato es un compuesto con la siguiente fórmula:



15 donde el catión X^+ puede ser monovalente, divalente o trivalente. Este catión puede ser, pero sin limitarse a, Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ru^+ , Ba^{2+} , NH_3^+ etc.

20 En una realización preferida, el anión tripolifosfato se obtiene de una sal seleccionada entre el tripolifosfato sódico y el tripolifosfato potásico.

25 En la presente invención, el término tensoactivo o tensioactivo se refiere a sustancias que reducen la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases (por ejemplo, dos líquidos insolubles uno en otro) mediante la adsorción de estas moléculas en la interfase. Estas propiedades son debidas a su estructura: los tensoactivos se componen de una parte hidrófoba y un resto hidrófilo, lo que los convierte en moléculas anfifílicas. Al contacto con el agua las moléculas individuales se orientan de tal modo que la parte hidrófoba sobresale de la fase acuosa o bien se junta con las partes hidrófobas de otras moléculas formando gotas en que las partes hidrófobas quedan en el centro y los restos solubles en agua quedan entonces en la periferia interaccionando con el agua. Estas estructuras se denominan micelas. Según las propiedades de disociación del tensoactivo en presencia de agua se clasifican en iónicos o no-iónicos; y dentro de los iónicos según la carga que posea la parte que presenta la actividad de superficie serán aniónicos, catiónicos o anfóteros.

35 Preferiblemente, el tensoactivo catiónico se selecciona entre clorhidrato de N^α -lauroil-L-arginina etil éster (LAE) o clorhidrato de 1,2-dimiristoil-*rac*-glicero-3-O-(N^α -acetil-L-arginina). El LAE puede ser obtenido por un procedimiento de síntesis química como se describe en la patente EP0749960 o por un procedimiento de síntesis enzimática como se describe en la patente EP1470234. El clorhidrato de 1,2-dimiristoil-*rac*-glicero-3-O-(N^α -acetil-L-arginina) puede ser sintetizado según el procedimiento descrito en la patente ES2163368.

40 Otro aspecto de la presente invención se refiere a una membrana semipermeable que comprende el complejo descrito anteriormente, un polímero y un plastificante. En una realización preferida, dicho polímero es policloruro de vinilo (PVC). En otra realización preferida, el plastificante se selecciona entre dioctilftalato o dodecanol.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de la membrana descrita anteriormente para la fabricación de un sensor electroquímico selectivo.

45 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un sensor electroquímico selectivo que comprende la membrana descrita anteriormente.

50 En una realización preferida, en el sensor electroquímico la membrana se fija a un tubo de PVC o vidrio que contiene un electrodo de referencia interna y una disolución de referencia interna de tensoactivo catiónico. Esta configuración se denomina "barrel electrode" en la literatura anglosajona y podría traducirse por electrodo en vaina o cartucho. En una realización más preferida, el electrodo de referencia interna se selecciona entre un electrodo de Calomelanos y un electrodo de Ag/AgCl . En otra realización más preferida, el tensoactivo catiónico se selecciona entre clorhidrato de N^α -lauroil-L-arginina etil éster (LAE) o clorhidrato de 1,2-dimiristoil-*rac*-glicero-3-O-(N^α -acetil-L-arginina).

55 En otra realización preferida, en el sensor electroquímico selectivo la membrana recubre parcialmente una barra metálica. Esta configuración se denomina CWE (Coated Wire Electrode) en la literatura anglosajona y podría traducirse como electrodo de alambre recubierto o electrodo de aguja recubierta. Esta barra metálica además posee una cubierta eléctricamente aislante y un contacto eléctrico para su conexión a un milivoltímetro. La parte de la barra recubierta con la membrana es la que actuará como sensor y, por ello deberá estar en contacto con la solución a analizar. La parte no recubierta con la membrana deberá aislarse de la solución para no cortocircuitar el sistema.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del electrodo descrito anteriormente para la detección y/o cuantificación de tensoactivos catiónicos en disolución.

65 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas

y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

5

Descripción de las figuras

Fig. 1. Curva fuerza electromotriz-concentración obtenida por medio de adiciones sucesivas de una solución de LAE en agua pura, medida entre el electrodo de referencia interna y el electrodo de referencia externa, separados por la membrana descrita.

10

Fig. 2. Representación esquemática del sistema potenciométrico que incluye el sensor electroquímico de la invención que comprende un electrodo de referencia interna y una disolución de referencia interna de tensioactivo catiónico. El electrodo representado corresponde a una configuración en vaina.

15

Fig. 3. Representación esquemática del sistema potenciométrico que incluye el sensor electroquímico de la invención que comprende una aguja metálica recubierta por la membrana de la invención. El electrodo representado corresponde a una configuración de aguja recubierta.

20

Ejemplo 1

Fabricación de un sensor electroquímico selectivo de compuestos tensioactivos de carácter catiónico utilizando como ionóforo un complejo tripolifosfato-tensioactivo catiónico en una configuración en vaina

25

Una solución de tripolifosfato sódico en agua de concentración 5% en peso se añade sobre una solución acuosa de tensioactivo catiónico LAE 5% en peso con agitación. Se obtiene un precipitado blanco que se lava 5 veces con exceso de agua desionizada, el cual se deja secar. Una vez seco el precipitado se muele para obtener un granulado fino. 40 mg de precipitado se incorporan a una mezcla de tetrahidrofurano, y PVC de peso molecular 100000 y el plastificante dioctilftalato sódico. El conjunto se homogeniza y se deposita en un recipiente de fondo plano de tal forma que se obtenga una superficie homogéneamente cubierta. La solución se deja evaporar lentamente en condiciones controladas. De esta forma el ionóforo de la invención se inmoviliza en una membrana semipermeable.

30

Para elaborar el sensor selectivo la membrana obtenida anteriormente se fija al extremo de un tubo de PVC encolándolo con solución de PVC en tetrahidrofurano o bien al extremo de un tubo inerte fijando la membrana por otros medios (se utilizó la sujeción de la membrana al final del tubo con una arandela de silicona). El circuito sensor se establece usando un electrodo de Calomelanos como referencia interna. En el interior del tubo sensor se fija el electrodo de Calomelanos y se pone en contacto la parte interna de la membrana con el electrodo de Calomelanos mediante una solución conductora del tensioactivo catiónico que constituye el complejo más una concentración de un electrolito neutro no interferente, como por ejemplo NaCl, para mejorar la conductividad de esta solución (ambas concentraciones serán del orden de milimolar a decimolar). Se cierra el circuito con la inserción del electrodo selectivo en la solución problema en la que se quiere determinar el tensioactivo, y que contiene un segundo electrodo de referencia como puede ser otro electrodo de Calomelanos o bien Ag/AgCl entre otros, tal como se muestra en la figura 2. En la Figura 1 se muestra la curva fuerza electromotriz-concentración obtenida para el electrodo de la invención. Como puede observarse en el gráfico, el electrodo fabricado presenta sensibilidad a la adición de tensioactivo LAE (variación de la fuerza electromotriz) a partir de una concentración de 2×10^{-6} mol/l, con un rango de linealidad entre 10^{-5} y 4×10^{-3} mol/l. La estabilización de la fuerza electromotriz a concentraciones superiores a 4×10^{-3} mol/l señala la formación de micelas de tensioactivo LAE, con una actividad (concentración) de LAE en forma monomérica prácticamente constante.

50

Ejemplo 2

Fabricación de un sensor electroquímico selectivo de compuestos tensioactivos de carácter catiónico utilizando como ionóforo un complejo tripolifosfato-tensioactivo catiónico en una configuración de electrodo recubierto

55

Una solución de tripolifosfato sódico en agua de concentración 5% en peso se añade sobre una solución acuosa de tensioactivo catiónico LAE 5% en peso con agitación. Se obtiene un precipitado blanco que se lava 5 veces con exceso de agua desionizada, el cual se deja secar. Una vez seco el precipitado se muele para obtener un granulado fino. 40 mg de precipitado se incorporan a una mezcla de tetrahidrofurano, y PVC de peso molecular 100000 y el plastificante dioctilftalato sódico. La una barra o aguja metálica se moja en la solución y se deja secar lentamente. Este recubrimiento se repetirá diversas veces para asegurar el completo recubrimiento de la aguja. De esta forma el ionóforo de la invención se inmoviliza en una membrana semipermeable que recubre completamente parte de la aguja.

60

El circuito sensor se establece conectando la aguja a uno de los bornes de un milivoltímetro y el otro a un electrodo de referencia como puede ser un electrodo de Calomelanos o bien Ag/AgCl entre otros. Se cierra el circuito con la inserción del electrodo selectivo (la aguja recubierta) en la solución problema en la que se quiere determinar el tensioactivo tal como se muestra en la figura 3.

65

REIVINDICACIONES

1. Complejo insoluble que comprende al menos un anión de tripolifosfato y un catión tensioactivo.

5 2. Complejo según la reivindicación 1 donde el anión de tripolifosfato se selecciona entre el anión de tripolifosfato sódico o de tripolifosfato potásico.

10 3. Complejo según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2 donde el anión de tripolifosfato es el anión de tripolifosfato sódico.

4. Complejo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde el tensioactivo catiónico se selecciona entre clorhidrato de N^α-lauroil-L-arginina etil éster (LAE) o clorhidrato de 1,2-dimiristoil-*rac*-glicero-3-O-(N^α-acetil-L-arginina).

15 5. Membrana semipermeable que comprende el complejo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, un polímero y un plastificante.

6. Membrana según la reivindicación 5 donde el polímero es cloruro de polivinilo (PVC).

20 7. Membrana según cualquiera de las reivindicaciones 5 ó 6 donde el plastificante se selecciona entre dioctilftalato o dodecanol.

25 8. Uso de la membrana según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7 para la fabricación de un sensor electroquímico selectivo.

9. Sensor electroquímico selectivo que comprende una membrana según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7.

30 10. Sensor electroquímico según la reivindicación 9 donde la membrana se fija a un extremo de un tubo de cloruro de polivinilo (PVC) o de vidrio que contiene un electrodo de referencia interna y una disolución de referencia interna de tensioactivo catiónico.

11. Sensor electroquímico según la reivindicación 10 donde el electrodo de referencia interna se selecciona entre un electrodo de Calomelanos y un electrodo de Ag/AgCl.

35 12. Sensor electroquímico según cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11 donde el tensioactivo catiónico de la disolución de referencia interna se selecciona entre clorhidrato de N^α-lauroil-L-arginina etil éster (LAE) o clorhidrato de 1,2-dimiristoil-*rac*-glicero-3-O-(N^α-acetil-L-arginina).

40 13. Sensor electroquímico selectivo según la reivindicación 9 donde la membrana recubre parcialmente una barra metálica que hace de electrodo.

14. Uso del sensor electroquímico según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13 para la detección y/o cuantificación de tensioactivos catiónicos en disolución.

45

50

55

60

65

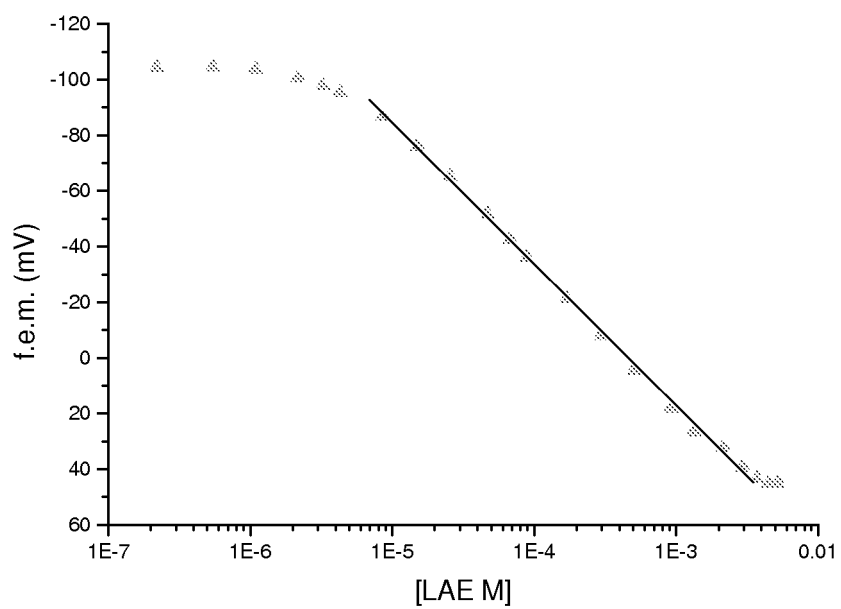


Fig. 1

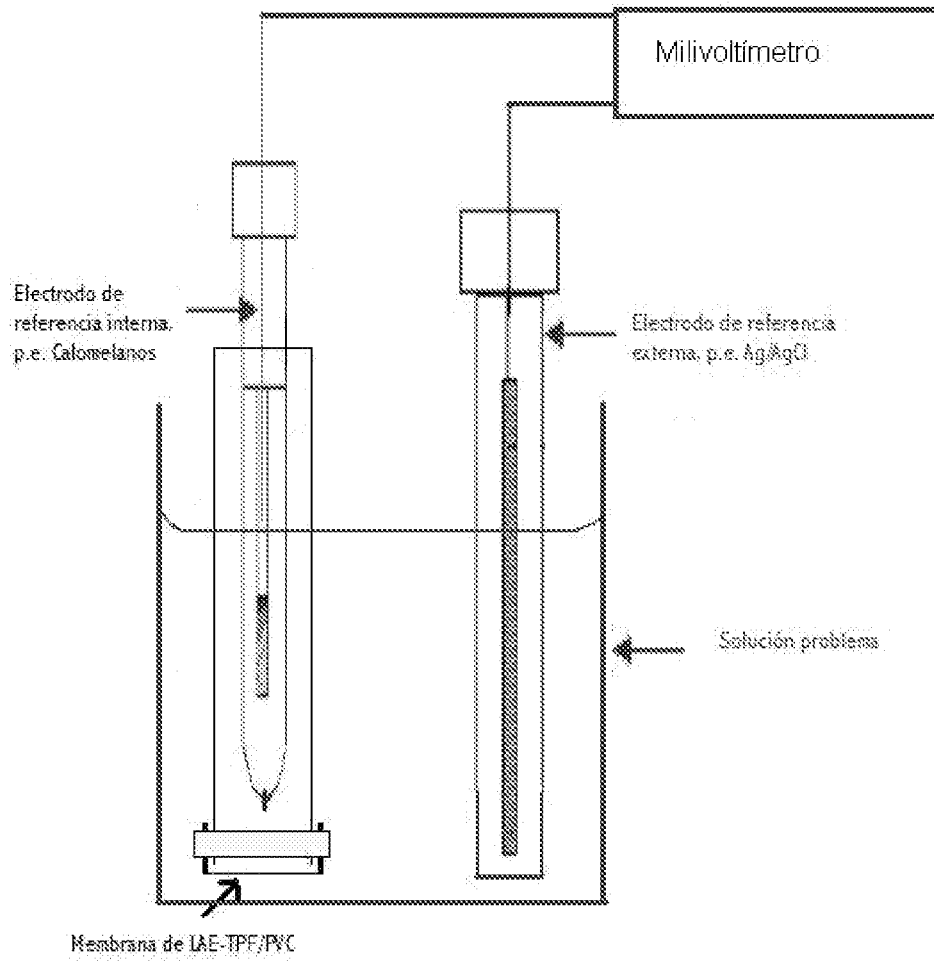


Fig. 2

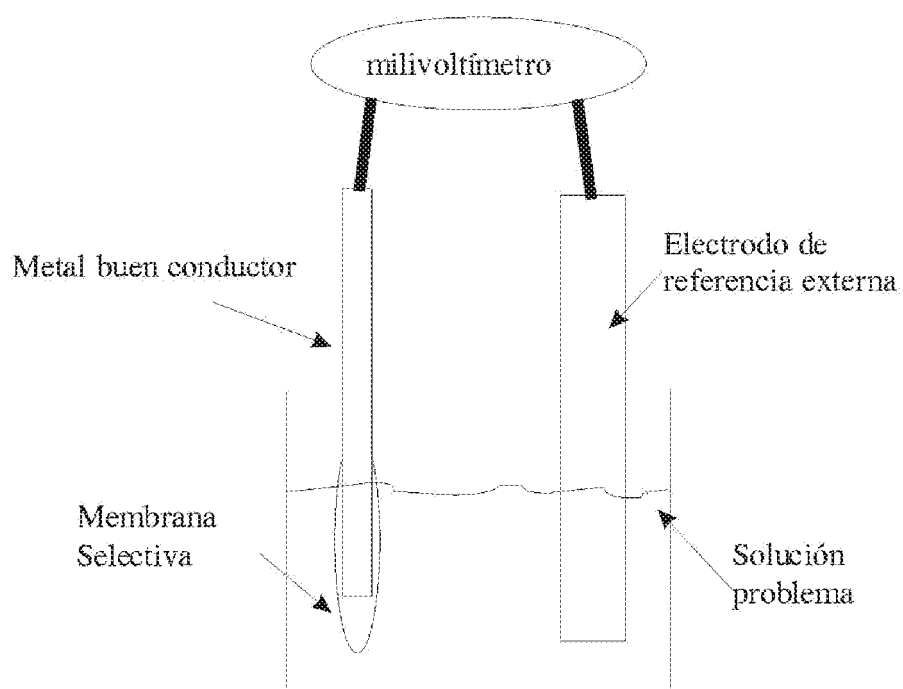


Fig. 3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200931149

②② Fecha de presentación de la solicitud: 11.12.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	S. ICHIMURA et al., "Conformation of poly(L-arginine). I. Effects of anions", Biopolymers, 1978, vol. 17, páginas 2769-2782, ver página 2777.	1-3
A	N. LOZANO et al., "Surface tensión and adsorption behavior of mixtures of diacyl glicerol arginie-based surfactants with DPPC and DMPC phospholipids", Colloids & Surf. B: Biointerfaces, 2009 [accesible en línea 23.06.2009], vol. 74, páginas 67-74.	1-4
A	GB 2207250 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) 25.01.1989, página 1, líneas 28-35; página 2, líneas 1-6; página 3, líneas 22-32.	5-14
A	JP 04143650 A (SUMITOMO CHEMICAL) 18.05.1992, (resumen) Chemical Abstracts [en línea] [recuperado el 22.03.2011]. Recuperado de: STN International, Columbus, Ohio (EE.UU.), N° de acceso: 1992:583951.	5-14
A	JP 5273174 A (NIPPON OILS & FATS) 22.10.1993, (resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 28.03.2011]. Recuperado de: EPODOC, EPO, DW 199347, N° de acceso: 1993-371405.	5-14
A	M. A. PLESHA et al., "Measuring quaternary ammonium cleaning agents with ion selective electrodes", Analytica Chim. Acta, 2006, vol. 570, páginas 186-194.	5-14
A	M. P. GLOTON et al., "Electrodes à membrane indicatrices de surfactifs cationiques. Variation des propriétés électriques de la membrane en fonction de sa composition", Can. J.Chem., 1993, vol. 71, páginas 371-376.	5-14

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
30.03.2011

Examinador
E. Davila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B25/40 (2006.01)

G01N27/30 (2006.01)

G01N27/333 (2006.01)

G01N27/413 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, G01N

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.03.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-14	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-14	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	S. ICHIMURA et al., Biopolymers, 1978, vol. 17, pgs. 2769-2782.	
D02	N. LOZANO et al., Colloids & Surf. B: Biointerfaces, 2009, vol. 74, pgs. 67-74.	
D03	GB 2207250 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES)	25.01.1989
D04	JP 04143650 A (SUMITOMO CHEMICAL)	18.05.1992
D05	JP 5273174 A (NIPPON OILS & FATS)	22.10.1993
D06	M. A. PLESHA et al., Analytica Chim. Acta, 2006, vol. 570, pgs. 186-194.	
D07	M. P. GLOTON et al., Can. J.Chem., 1993, vol. 71, pgs. 371-376.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere a un complejo insoluble formado por un anión tripolifosfato $P_3O_{10}^{5-}$ y un catión tensioactivo, preferentemente el clorhidrato de N^{ω} -lauroil-L-arginina etil éster o el clorhidrato de 1,2-dimiristoil-*rac*-glicero-3-O-(N^{ω} -acetil-L-arginina). La invención también se refiere a una membrana semipermeable que comprende el complejo anterior, un polímero (PVC) y un plastificante (dioctilftalato, dodecanol), el uso de la membrana como integrante de un sensor electroquímico selectivo, el sensor electroquímico y su uso para la detección y/o cuantificación de tensioactivos catiónicos en disolución.

El documento D01 divulga un estudio conformacional sobre complejos de poli(L-arginina) con diferentes aniones monovalentes (ClO_4^- , OH^- , Cl^- , F^- , $H_2PO_4^-$, HCO_3^- , ClO_3^-), divalentes (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-}) y polivalentes ($P_2O_7^{4-}$, $P_3O_{10}^{5-}$). No se mencionan complejos de derivados diacil glicerol arginina de cadena larga con aniones tripolifosfato $P_3O_{10}^{5-}$.

El documento D02 divulga tensioactivos catiónicos a base de derivados diacil glicerol arginina que forman complejos insolubles con fosfolípidos como 1,2-dipalmitoil-*sn*-glicero-3-fosfatidilcolina (DPPC) y 1,2-dimiristoil-*sn*-glicero-3-fosfatidilcolina (DMPC). No se mencionan complejos de estos tensioactivos catiónicos derivados de arginina con aniones tripolifosfato.

El documento D03 divulga un electrodo selectivo de iones formado por un soporte de un metal o material conductor sobre el que se deposita una membrana de PVC que contiene una sustancia electroactiva, y que se emplea en el análisis de tensioactivos iónicos en solución. La sustancia electroactiva es un tensioactivo en forma de sal que se elige en función de la selectividad que se requiera para el electrodo: en el caso de que se utilice para detectar tensioactivos aniónicos se emplea *n*-hexadecil trimetilamonio 1-pentanosulfonato, y en el caso de tensioactivos catiónicos se emplea tetrabutilamonio dodecil sulfato.

El documento D04 también divulga un electrodo selectivo de iones recubierto por una membrana de PVC que contiene un plastificante y una sal de amonio cuaternario. Se emplea para determinación de tensioactivos aniónicos.

El documento D05 divulga una membrana que forma parte de un electrodo selectivo de iones que se utiliza para la determinación de tensioactivos catiónicos. La membrana está formada por PVC, un plastificante y una sal de amonio cuaternario que contiene como anión ($SiO_4W_{12}O_{36}^{4-}$ o $(PO_4Mo_{12}O_{36})^{3-}$).

El documento D06 también se refiere a un electrodo selectivo de iones para detección de tensioactivos catiónicos, a base de PVC, dioctilftalato como plastificante y como sustancia electroactiva ácido dinonilnaftalenosulfónico (DNNS), tetrafenilborato (TPB-) y tetrakis(4-clorofenil)borato (TpCIB-).

El documento D07 divulga una membrana para electrodos selectivos de iones a base de PVC, un plastificante (dinonilftalato, nitrofeniloctil éter, dioctiladipato o dioctilsebacato) y una sal de dodeciltrimetilamonio. Estos electrodos se utilizan para detección de tensioactivos catiónicos.

No se han encontrado en el estado de la técnica documentos que hagan referencia a complejos de anión tripolifosfato $P_3O_{10}^{5-}$ con tensioactivos catiónicos ni con derivados lauroil o glicerol arginina. Tampoco existen indicios que lleven al experto en la materia a concebir membranas semipermeables a base de estos complejos con un polímero y un plastificante, y que permitan fabricar sensores electroquímicos selectivos para la determinación de tensioactivos catiónicos en disolución. En consecuencia, la invención recogida en las reivindicaciones 1-14 de la solicitud es nueva, se considera que implica actividad inventiva y que tiene aplicación industrial (arts. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).