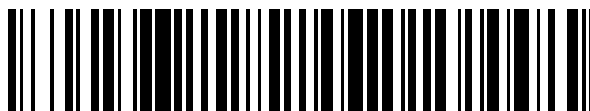


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 199**

51 Int. Cl.:

**G01N 27/42** (2006.01)

**G01N 27/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2007 PCT/US2007/072585**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2009 WO09005522**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2007 E 07840332 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 2162736**

54 Título: **Sistema y método para la detección electroquímica de especies de sílice**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.06.2019**

73 Titular/es:

**ARIZONA BOARD OF REGENTS, ACTING FOR  
AND ON BEHALF OF ARIZONA STATE  
UNIVERSITY (50.0%)  
699 S. Mill Avenue Suite 601, Room 691 AA  
Tempe, AZ 85281, US y  
EMD MILLIPORE CORPORATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**WANG, JOSEPH;  
DIMITRAKOPOULOS, ARISTOTELIS;  
LE NINIVIN, CELINE y  
MABIC, STÉPHANE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 716 199 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Sistema y método para la detección electroquímica de especies de sílice

**Campo técnico**

Esta solicitud hace referencia a una detección electroquímica.

**5 Antecedentes**

La detección de sílice en un líquido (p. ej., agua) puede utilizar técnicas colorimétricas. Por ejemplo, puede formarse un complejo de sílice-molibdato y medirse midiendo la absorción de la luz de una sonda en una longitud de onda de 450 nm. Alternativamente, puede formarse un complejo de sílice-molibdato-azul heteropoli y luego medirse midiendo la absorción de luz de una sonda en una longitud de onda de 810 nm. Estos y otros procesos colorimétricos pueden requerir la adición de diversos reactivos químicos en diversas etapas, donde cada etapa lleva un periodo de tiempo definido para permitir un mezclado y una reacción suficientes.

(NEIL G. CARPENTER ET AL: ELECTROANALYSIS, vol. 9, no. 17, 1 Noviembre 1997, páginas 1311-1317) está dirigido a procedimientos con microelectrodos para la determinación de silicato y fosfatos en aguas.

(Mustafa Karakaplan ET AL: Journal of Fresenius J Anal Chem, 1 enero 1992, páginas 186-190) está dirigido al análisis de ultra-trazas de molibdeno por polarografía diferencial de impulsos y voltamperometría de disolución o decapado de adsorción en presencia de 2,5-dicloro-3,6-dihidroxi-1,4-benzoquinona.

**Compendio**

La presente invención hace referencia a métodos y sistemas para detectar especies inorgánicas (p. ej., sílice) en agua utilizando procesos electroquímicos.

En un aspecto, detectar un complejo metálico incluye aplicar una tensión a una solución tampón que incluye el complejo metálico y está libre de especies inorgánicas que han de ser detectadas. Se mide una primera corriente asociada con el complejo metálico en ausencia de las especies inorgánicas. Se añaden especies inorgánicas a la solución tampón, y también se mide una segunda corriente asociada con el complejo metálico en presencia de las especies inorgánicas añadidas. Se obtiene una diferencia entre la primera corriente y la segunda corriente para identificar una concentración de las especies inorgánicas añadidas en el tampón. El método de la presente invención se define en la reivindicación 6.

Las implementaciones pueden incluir opcionalmente uno o más de lo siguiente. Medir la primera y la segunda corriente puede además incluir aplicar un potencial de acumulación seguido de un potencial de barrido. Aplicar el potencial de acumulación puede incluir aplicar un potencial de acumulación de una amplitud que incluya 0,5 voltios. El potencial de acumulación aplicado puede también ser aplicado durante un periodo de tiempo que incluye 60 segundos. Además, aplicar el potencial de barrido puede incluir aplicar un potencial de barrido que tenga al menos uno de un grupo que incluye una amplitud de 25 milivoltios, un potencial de paso de 4 milivoltios, y una frecuencia de 25 hertzios. Además, aplicar una tensión puede incluir aplicar una tensión a una solución tampón que incluye un complejo metálico tal como un complejo molibdeno-cloranilato. La primera y la segunda corrientes pueden medirse utilizando un electrodo de trabajo compuesto de bismuto, oro, carbono o mercurio. Medir la primera y la segunda corrientes utilizando un electrodo puede además realizarse utilizando un electrodo serigrafado. Además, las especies inorgánicas añadidas pueden incluir especies de sílice. Además, la primera y la segunda corrientes medidas pueden incluir señales voltamperométricas. Medir las señales voltamperométricas puede realizarse utilizando un voltamperímetro de disolución. Las señales voltamperométricas medidas utilizando un voltamperímetro de disolución, pueden medirse utilizando un voltamperímetro de disolución desechable.

En otro aspecto, la presente invención hace referencia a sistemas que incluyen un dispositivo de detección y un dispositivo de procesamiento de datos. El sistema de la presente invención se define en las reivindicaciones independientes 1 y 15, respectivamente.

El dispositivo de detección puede ser implementado como un voltamperímetro de disolución. El voltamperímetro de disolución puede ser un voltamperímetro de disolución desechable. Además, el dispositivo de detección puede ser configurado para medir la primera y la segunda corriente aplicando un potencial de acumulación seguido de un potencial de barrido.

En otro aspecto, se detecta una primera actividad eléctrica de un material electroactivo en ausencia de un material diana no electroactivo. También, se detecta una segunda actividad eléctrica del material electroactivo en presencia del material diana no electroactivo. Se obtiene una diferencia entre la primera y la segunda actividades eléctricas, y en base a la diferencia obtenida, se identifica una concentración del material diana no electroactivo.

Las implementaciones pueden incluir opcionalmente una o más de las siguientes características. Detectar la primera y la segunda actividades eléctricas puede incluir aplicar un potencial de acumulación seguido de un potencial de barrido. Además, detectar la primera y la segunda actividades eléctricas puede incluir detectar la primera y la segunda

actividades de un complejo metálico en una solución tampón. Además, identificar una concentración del material diana no electroactivo puede incluir identificar una concentración de una especie de sílice diana.

5 En otro aspecto, se detecta un material diana que no es electroquímicamente activo midiendo un valor inicial de una propiedad electroquímica de un medio electroquímicamente activo que está libre del material diana. El material diana se introduce en el medio electroquímicamente activo. También se midió el valor actual de la propiedad electroquímica de una combinación del material diana y del medio electroquímicamente activo. En base al valor actual y al valor inicial, se obtiene información sobre el material diana.

10 Las técnicas tal como se divulgan en esta especificación pueden ser utilizadas de forma que proporcionen una o más ventajas. Por ejemplo, puede implementarse un sistema de detección electroquímica para utilizar un sensor desechable con una electrónica no costosa y sencilla en comparación con el habitual colorímetro.

Entre otras cosas, puede implementarse la materia de objeto según se describe en esta especificación como métodos de detección o sistemas de detección.

### Breve descripción de los dibujos

15 La FIG. 1 es un diagrama de flujo de proceso, de un proceso para detectar especies inorgánicas que utiliza detección electroquímica.

La FIG. 2 ilustra señales voltamperométricas del metal pesado Mo en ausencia de ligando.

La FIG. 3 ilustra señales voltamperométricas del complejo Mo-CAA que muestra una clara corriente de pico.

FIG. 4 ilustra señales voltamperométricas del complejo Mo-CAA en ausencia y presencia de altas concentraciones de ácido silícico.

20 La FIG. 5 ilustra señales voltamperométricas del complejo Mo-CAA en ausencia y presencia de diversas concentraciones de ácido silícico en niveles predefinidos.

La FIG. 6a es un diagrama de bloques que muestra una configuración abierta de un dispositivo de detección.

La FIG. 6b es un diagrama de bloques que muestra una configuración cerrada de un dispositivo de detección.

La FIG. 7 es un sistema para detectar especies inorgánicas que utiliza detección electroquímica.

25 La FIG. 8 es un diagrama de flujo de proceso, de un proceso para utilizar un sistema de detección electroquímica.

Los símbolos de referencia y designaciones similares en los diversos dibujos indican elementos similares.

### Descripción detallada

30 La voltamperometría de disolución puede ser utilizada como una herramienta analítica para detectar iones de metales pesados en una variedad de muestras acuosas. La voltamperometría de disolución puede ser implementada en diversas configuraciones, tales como voltamperometría de disolución por deposición, y voltamperometría de disolución de adsorción. El análisis de disolución de adsorción implica la formación, la acumulación por adsorción y la reducción de un complejo tensioactivo de un metal traza (p. ej., molibdeno (Mo)) con un ligando (p. ej., cloranilato (CAA)). Por tanto, puede utilizarse la disolución de adsorción para medir la concentración de un metal en presencia de un ligando (p. ej., un complejo metálico). Puede emplearse un agente quelante o ligando apropiado. Además, la disolución de adsorción puede ser utilizada para medir especies inorgánicas no electroactivas, midiendo el impacto de especies inorgánicas en presencia de iones de metales pesados.

40 En un aspecto, se utiliza la voltamperometría de disolución para detectar un material diana que no es electroquímicamente activo. Se mide un valor inicial de una propiedad electroquímica de un medio electroquímicamente activo que está libre del material diana. El material diana se introduce en el medio electroquímicamente activo. También se mide un valor actual de la propiedad electroquímica de una combinación del material diana y del medio electroquímicamente activo. En base al valor actual y al valor inicial, se obtiene la información en el material diana.

45 La FIG. 1 es un diagrama de flujo de proceso, de un ejemplo de proceso 100 para utilizar voltamperometría de disolución de adsorción para medir especies inorgánicas que no son electroactivas. Las especies inorgánicas no electroactivas, tales como ácido silícico, pueden ser detectadas midiendo el impacto de dichas especies inorgánicas en presencia de iones de metales pesados electroactivos (p.ej., Mo). El proceso 100 proporciona una manera simplificada de determinar especies inorgánicas (p.ej., sílice) indirectamente, midiendo el efecto de las especies inorgánicas en la señal voltamperométrica asociada con un complejo de metal electroactivo.

50 Se forma (110) un complejo de metal, p. ej., complejo de molibdeno-cloranilato (Mo-CAA), como un reactivo. Utilizando voltamperometría de disolución por absorción (p.ej., voltamperometría de disolución por absorción de onda cuadrada),

la señal voltamperométrica del complejo metálico (p.ej., Mo-CAA) se mide (120) en un tampón de pH de acetato (u otras soluciones tampón adecuadas). Se mide la señal voltamperométrica, en esta y otras implementaciones, utilizando un electrodo de trabajo (p.ej., bismuto, mercurio, oro, etc.). El complejo molibdeno-cloranilato es electroactivo y puede detectarse mediante voltamperometría utilizando un electrodo de trabajo. Se aplica un potencial de acumulación de una amplitud predefinida al complejo metálico en el tampón durante un periodo de tiempo predeterminado, seguido de un barrido de potencial con una amplitud predefinida, un potencial de paso predefinido y una frecuencia predefinida.

Pueden detectarse especies inorgánicas no electroactivas (p.ej., sílice como ácido silícico en agua), indirectamente utilizando voltamperometría de disolución por absorción de onda cuadrada. Se añaden diversas concentraciones de las especies no electroactivas al complejo metálico, y se miden (130) las señales voltamperométricas después de cada adición de una concentración conocida de las especies inorgánicas no electroactivas. La especie inorgánica no electroactiva compite con el ligando (p.ej., CAA) en la unión con el metal. Por ejemplo, el ácido silícico compite con el ácido cloranílico por los sitios de coordinación disponibles en el ion de molibdeno, en un tampón de pH de acetato. Debido a que el complejo molibdeno-cloranilato es electroactivo, puede detectarse el complejo metálico por voltamperometría utilizando un electrodo de trabajo. El nivel de concentración del complejo molibdeno-cloranilato se mantiene constante, y cuando se introduce una concentración conocida del ácido silícico, se detecta una reducción en la señal voltamperométrica. Las reducciones en las señales voltamperométricas y las correspondientes concentraciones de la especie inorgánica no electroactiva añadida se comparan (140) para obtener una relación entre la reducción de la señal y la concentración de la especie inorgánica añadida.

La FIG. 2 muestra un barrido 200 voltamperométrico del ion metálico molibdeno en un tampón de pH de acetato. Se muestra voltamperogramas de disolución de adsorción de onda cuadrada de Mo 50 µg/L con un electrodo de película de bismuto (BFE). En este ejemplo, Mo está en una solución de electrolito de soporte, tampón de acetato 0,1 M (pH 5,5). Se aplica un potencial de acumulación de 0,50V durante aproximadamente 60 segundos con agitación. El potencial de acumulación es seguido por un barrido de potencial con una amplitud de 25 mV, un potencial de paso de 4 mV, y una frecuencia de 25 Hz.

La FIG. 2 sugiere que, en ausencia de un ligando (p.ej., CAA), la señal voltamperométrica para Mo solo no puede ser determinada. Por lo tanto, un complejo metálico (p.ej., Mo-CAA) puede añadirse para detectar una señal voltamperométrica asociada con el metal pesado. El análisis de disolución de adsorción puede mejorar el alcance de las mediciones de disolución de varios elementos traza (p.ej., Mo). Pueden emplearse esquemas de disolución tanto voltamperométrica como potenciométrica, con un barrido de potencial negativo o una corriente catódica constante, respectivamente, para medir el complejo adsorbido. Aunque los procedimientos de disolución de adsorción son implementados habitualmente para mostrar la reducción del metal en el complejo adsorbido, también puede mostrarse la reducción del ligando.

La FIG. 3 ilustra 10 mediciones sucesivas del complejo de molibdeno con ácido cloranílico, que muestra buena reproducibilidad. Como puede verse cuando se comparan las FIGS. 2 y 3, el ion complejo es bastante evidente. Se muestran diez voltamperogramas de Mo 50 µg/L en presencia de ácido cloranílico 50 µM. Mo se colocó en una solución de electrolito de soporte, tampón de acetato 0,1 M (pH 5,5). El protocolo de registro utilizado para estas mediciones incluye una aplicación para un potencial de acumulación de 0,50V aplicado durante aproximadamente 60 segundos mientras se agita, y un barrido de potencial con una amplitud de 25 mV, un potencial de paso de 4 mV, y una frecuencia de 25 Hz. El barrido de potencial puede ser aplicado después del potencial de acumulación. La FIG. 3 muestra la corriente 310 de pico de la señal voltamperométrica medida y se mide el potencial 320 al cual ocurre la corriente de pico.

La FIG. 4 ilustra el impacto del ácido silícico sobre la señal voltamperométrica del complejo de molibdeno-ácido cloranílico bajo las mismas condiciones operativas descritas en las FIGS. 2 y 3. Una aplicación de un nivel alto de ácido silícico demuestra claramente el efecto de ácido silícico sobre el complejo Mo-CAA. Un protocolo de registro incluye voltamperogramas de disolución de adsorción de onda cuadrada de Mo 50 µg/L en presencia de ácido cloranílico 50 µM. Durante la medición, el complejo Mo-CAA se colocó en una solución de electrolito de soporte, tampón de acetato 0,1 M (pH 5,5). La señal 410 voltamperométrica corresponde al complejo Mo-CAA de Mo 50 µg/L en presencia de ácido cloranílico 50 µM. Las señales a-f (412, 414, 416, 418, 420 y 422) voltamperométricas muestran los efectos de añadir ácido silícico de 0,1, 0,5, 1,0, 5,0, 10 y 20 mM, respectivamente. El protocolo de registro incluye además la aplicación de un potencial de acumulación de 0,50V aplicado durante aproximadamente 60 segundos mientras se agita. El potencial de acumulación puede estar seguido de un barrido de potencial con una amplitud de 25 mV, un potencial de paso de 4 mV, y una frecuencia de 25 Hz.

La FIG. 5 ilustra un conjunto de señales 500 voltamperométricas medidas antes y después de añadir concentraciones conocidas de ácido silícico. Se diseñaron las condiciones de medición para optimizar el límite de detección del ácido silícico. Se implementaron voltamperogramas de disolución de adsorción de onda cuadrada de 50 µg/L Mo en presencia de ácido cloranílico 10 µM. El complejo Mo-CAA se colocó en una solución de electrolito de soporte, tampón de acetato 0,1 M (pH 5,5). La señal 510 voltamperométrica corresponde al complejo Mo-CAA de Mo 50 µg/L en presencia de ácido cloranílico 10 µM. Las señales a-e (512, 514, 516, 518 y 520) voltamperométricas muestran los efectos de añadir ácido silícico de 5 mM, 10 mM, 15 mM, 20 mM y 25 mM, respectivamente. Se aplicó un potencial de acumulación de 0,50V durante 60 segundos con agitación. El potencial de acumulación fue seguido por un barrido de

potencial con una amplitud de 25 mV, un potencial de paso de 4 mV, y una frecuencia de 25 Hz.

La cantidad de ácido cloránico añadido al complejo Mo-CAA fue reducida desde 50  $\mu\text{M}$  (véase la FIG. 4) a 10  $\mu\text{M}$  para mejorar el límite de detección del ácido silícico bajo estas condiciones desde 1  $\mu\text{M}$  (véase la FIG. 4) a 5  $\mu\text{M}$ . En estas mediciones, 5  $\mu\text{M}$  de ácido silícico es igual a aproximadamente 300 partes por mil millones (ppmm) de sílice. Mejoras adicionales en el límite de detección son posibles modificando las condiciones de medición.

La detección de sílice tal como se ha demostrado con respecto a las FIGS. 1 a 5 puede aplicarse a diversos factores de forma y aplicaciones de dispositivos en los que se desea la detección de sílice u otras especies inorgánicas. Por ejemplo, la detección de sílice puede utilizarse para determinar el nivel de pureza de agua.

Además, los sistemas, aparatos y métodos basados en lo que se describe en esta especificación pueden ser utilizados para implementar un sistema de detección electroquímica sencillo y rentable.

La FIG. 6a muestra un ejemplo de un dispositivo 600 para detectar especies inorgánicas tales como sílice utilizando un proceso analítico (p.ej., voltamperometría de disolución de adsorción). El dispositivo 600 incluye un electrodo 640 de referencia, un electrodo 650 de detección, y un recipiente o receptáculo 625 para al menos contener parcialmente un líquido. Cuando el dispositivo 600 es implementado como un dispositivo de flujo continuo, únicamente una parte del líquido diana es realmente contenido en el recipiente.

El electrodo 640 de referencia es un elemento conductor que está construido para, al menos parcialmente, conducir electricidad. El electrodo 640 de referencia puede ser implementado utilizando diversos materiales conductores. Por ejemplo, puede utilizarse un alambre de plata que proporciona un electrodo (p.ej., plata/cloruro de plata (Ag/AgCl)) cuando se recubre con AgCl y se sumerge en la solución de registro).

El electrodo 650 de detección puede ser implementado utilizando cualquiera de una amplia variedad de electrodos carbonosos, tales como electrodos de pasta de carbono, electrodos de carbono vítreo, electrodos de carbono puro, electrodos de carbono reticulados, etc. Pueden utilizarse otros electrodos conductores adecuados, p.ej., electrodos metálicos tales como electrodos de oro, mercurio y bismuto. Además, el electrodo 650 de detección puede incluir electrodos conductores recubiertos o chapados con bismuto y electrodos conductores con bismuto incluidos en una solución del analito. Los electrodos a base de bismuto proporcionan buena conductividad y baja toxicidad.

El electrodo 650 de detección puede estar recubierto o chapado con una fina película que contiene materiales conductores (p.ej., bismuto). El electrodo 650 de detección recubierto con material conductor puede ser un electrodo de fibra de carbono o de carbono vítreo. Alternativamente, el electrodo 650 de detección puede estar recubierto con cualquier material conductor, tal como un electrodo de carbono serigrafiado plano. Por ejemplo, el electrodo de detección puede implementarse como un electrodo de bismuto serigrafiado desechable, que puede incluir un electrodo auxiliar, habitualmente platino.

También pueden utilizarse otras construcciones de electrodos. Por ejemplo, pueden implementarse electrodos tal como se divulgan en las Patentes de EE.UU. Nos. 6,682,647 y 5,292,423, que se incorporan por referencia, como el electrodo 650 de detección. Por ejemplo, pueden implementarse electrodos serigrafiados (Tiras para glucosa en sangre ExacTech de Medisense Inc, por ejemplo). Estas tiras incluyen electrodos de trabajo (carbono) y de referencia impresos sobre un sustrato de PVC (con contactos de carbono en el lado opuesto). Un contacto de carbono impreso se utiliza como sustrato para el electrodo de película de mercurio (ya que el área diana del electrodo de trabajo original está cubierta con capas de enzimas/mediadores). El electrodo impreso (Ag/AgCl) de otra tira se utiliza como referencia durante los experimentos voltamperométricos. La disolución potenciométrica puede además ser realizada utilizando un electrodo de Ag/AgCl convencional de la unidad de TraceLab. Además, puede utilizarse un electrodo auxiliar de alambre de platino. Además, el electrodo 650 de detección puede estar recubierto y/o chapado con un material que incluye uno o más materiales conductores tales como bismuto.

Pueden utilizarse diferentes formas de bismuto para construir el electrodo 650 de detección. Por ejemplo, puede utilizarse bismuto sólido en forma de partículas o gránulos. De forma similar, las sales de bismuto pueden ser utilizadas como material activo de electrodos. En algunas implementaciones, el bismuto sólido o sales de bismuto se utilizan en un material en pasta, gel o polimérico con el que se recubre o chapa el electrodo 650 de detección.

El dispositivo 600 puede opcionalmente incluir un orificio 660 de entrada y un orificio 670 de salida. Por ejemplo, cuando se implementa como un dispositivo de flujo continuo, una corriente del líquido diana (p.ej., agua) puede hacerse fluir a través del dispositivo 600, utilizando el orificio 660 de entrada y el orificio 670 de salida. La presencia de especies inorgánicas diana tales como sílice en el líquido que fluye a través del dispositivo puede ser detectada de forma continua. Alternativamente, puede depositarse una muestra del líquido diana en el orificio 660 de entrada para detectar sílice.

En la configuración abierta, la FIG. 6a también muestra un elemento 630 de sellado (p.ej., realizado de goma u otro material adecuado) diseñado para proporcionar un cierre estanco al aire y/o al agua entre un primer elemento 610 y el segundo elemento 620. El primer elemento incluye el orificio 660 de entrada, el orificio 670 de salida y el elemento 630 de sellado. El segundo elemento 620 incluye el electrodo 640 de referencia y el electrodo 650 de detección.

La FIG. 6b es una vista de una configuración cerrada de un ejemplo de dispositivo 600. Cuando el dispositivo 600 está cerrado y el líquido fluye a través del orificio 660 de entrada, se proporciona una trayectoria de corriente eléctrica a través del electrodo 640 de referencia y del electrodo de detección.

5 El factor de forma del dispositivo 600 puede modificarse para simplificar el proceso analítico de detección de sílice. Por ejemplo, el dispositivo 600 puede diseñarse para simplificar la preparación de muestras y acelerar el tiempo de análisis. El dispositivo puede diseñarse para utilizar voltamperometría de disolución diseñada para ejecutarse en modo por lotes (p.ej., en un vaso de precipitados) o en un modo de flujo continuo. Se necesita poca o ninguna interacción entre el usuario y el dispositivo, que no sea introducir sencillamente el líquido y/o los estándares.

10 Además, el dispositivo 600 puede diseñarse para utilizar electrodos a base de bismuto (o a base de cualquier otro material conductor) en un formato serigrafiado para una cantidad limitada de mediciones (es decir, desechable). Dicho dispositivo 600 desechable puede fabricarse como un consumible no costoso para un usuario. Por ejemplo, el coste de un electrodo serigrafiado puede ser del orden de 5 centavos de dólar por sensor.

15 La FIG. 7 es un ejemplo de sistema 700 para detectar especies inorgánicas tales como sílice utilizando detección electroquímica. El sistema 700 incluye un dispositivo 710 de detección (p.ej., implementado en un diseño de celda de flujo dedicada) acoplado a un dispositivo 720 de procesamiento de datos. El dispositivo 710 de detección puede ser sustancialmente tal como se describe con respecto a la FIG. 6. Alternativamente, el dispositivo 710 de detección puede implementarse utilizando otros factores de forma.

20 El dispositivo 720 de procesamiento de datos puede ser implementado como uno de varios dispositivos electrónicos para recibir datos del dispositivo 710 de detección y procesar los datos recibidos. Por ejemplo, el dispositivo 720 de procesamiento de datos puede implementarse como un ordenador personal, un ordenador servidor, un dispositivo informático portátil, etc. Además, el dispositivo 720 de procesamiento de datos puede incluir diversos componentes tales como una unidad central de procesamiento (CPU) diseñada para ejecutar programas de software, tales como un programa (no se muestra) que realiza la adquisición de datos y los análisis de los datos recibidos del dispositivo 710 de detección.

25 Por ejemplo, el programa puede comunicar un protocolo de registro adecuado para voltamperometría de disolución (p.ej., el potencial de acumulación y el barrido de potencial con una amplitud, un potencial de paso, y una frecuencia tal como se ha descrito con respecto a las FIGS. 1-5.). También, el programa puede estar diseñado para comparar las señales voltamperométricas recibidas con las concentraciones de sílice añadido para determinar los efectos de diferentes concentraciones de sílice en las señales voltamperométricas. Los efectos determinados se utilizan para determinar una concentración desconocida de sílice en agua, por ejemplo midiendo la reducción en señales voltamperométricas.

30 El dispositivo 720 de procesamiento de datos recibe los datos del dispositivo 710 de detección a través de un canal 730 de comunicación bidireccional. El canal 730 de comunicación bidireccional puede incluir cualquiera de entre conexiones cableadas o inalámbricas. Las conexiones cableadas pueden ser compatibles con conexiones de bus en serie universal o USB, conexiones FireWire, conexiones en paralelo, etc. Las conexiones inalámbricas pueden ser compatibles con Bluetooth, WiFi, Wimax, etc. En algunas implementaciones, el dispositivo de detección puede situarse en una localización remota (p.ej., en el campo, tal como una masa de agua) para someter a ensayo una fuente de agua en dicha localización remota. Los datos recogidos utilizando el dispositivo 710 de detección se transmiten al dispositivo 720 de procesamiento de datos por una red tal como una red de área amplia (WAN), una red de área local (LAN), o internet. En algunas implementaciones, el sistema 700 puede ser implementado como un sistema autónomo o como parte de un sistema mayor, tal como un sistema de red.

35 La FIG. 8 es un ejemplo de un diagrama de flujo de proceso, de un proceso 800 para operar el sistema 700 para detectar especies inorgánicas tales como sílice. En 810, utilizando voltamperometría de disolución de adsorción, se recogen datos (p.ej., señales voltamperométricas de un complejo metálico) a través del dispositivo 710 de detección. En 820, el dispositivo 720 de procesamiento de datos recibe los datos recogidos. En 830, los datos recibidos se procesan para determinar la presencia de sílice y su concentración.

40 En algunas implementaciones, el sistema 700 se implementa como un sistema de detección específico que utiliza voltamperometría de disolución de adsorción. El sistema de detección puede utilizar un electrodo de bismuto para medir la competición de ácido silícico y ácido cloránilico para el ion metálico molibdeno. El sistema 700 puede ser desarrollado como un sistema adecuado y no costoso para la detección electroquímica de sílice indirectamente, midiendo los iones de metales pesados en agua pura y ultra-pura en presencia del ligando sílice.

45 Las realizaciones de la materia de objeto y las operaciones funcionales descritas en esta especificación pueden implementarse en circuitos electrónicos digitales, o en software, firmware o hardware informático, incluyendo las estructuras descritas en esta especificación y sus equivalentes estructurales, o en combinaciones de uno o más de los mismos. Las realizaciones de la materia de objeto descrita en esta especificación pueden implementarse como uno o más productos de programas informáticos, es decir, uno o más módulos de instrucciones de programas informáticos codificados en un portador de programas tangible para su ejecución por parte de, o para controlar la operación de, un aparato de procesamiento de datos. El portador de programas tangible puede ser una señal

propagada o un medio legible por ordenador. La señal propagada es una señal generada artificialmente, p.ej., una señal eléctrica, óptica o electromagnética generada por una máquina, que es generada para codificar información para la transmisión a un aparato receptor adecuado para su ejecución por un ordenador. El medio legible por ordenador puede ser un dispositivo de almacenamiento legible por ordenador, un sustrato de almacenamiento legible por máquina, un dispositivo de memoria, una composición de materia que efectúa una señal propagada legible por máquina, o una combinación de uno o más de los mismos.

El término “aparato de procesamiento de datos” abarca todos los aparatos, dispositivos, y máquinas para procesar datos, que incluyen a modo de ejemplo un procesador programable, un ordenador, o múltiples procesadores u ordenadores. El aparato puede incluir, además de hardware, un código que cree un entorno de ejecución para el programa de ordenador en cuestión, p.ej., un código que constituya el firmware del procesador, una pila de protocolos, un sistema de gestión de base de datos, un sistema operativo, o una combinación de uno o más de los mismos.

Un programa informático (también conocido como programa, software, aplicación software, script o código) puede escribirse en cualquier forma de lenguaje de programación, incluyendo lenguajes compilados o interpretados, o lenguajes no procedimentales o procedimentales, y puede ser desarrollado de cualquier forma, incluyendo como programa autónomo o como un módulo, componente, subrutina u otra unidad adecuada para su uso en un entorno informático. Un programa informático no corresponde necesariamente a un archivo en un sistema de archivos. Puede almacenarse un programa en una parte de un archivo que contiene otros programas o datos (p.ej., uno o más scripts almacenados en un documento de lenguaje de marcado), en un único archivo dedicado al programa en cuestión, o en múltiples archivos coordinados (p.ej., archivos que almacenan uno o más módulos, sub-programas, o partes del código). Un programa de ordenador puede ser desplegado para ser ejecutado en un ordenador o en múltiples ordenadores que se localizan en una zona o se distribuyen a través de múltiples zonas y se interconectan por una red de comunicaciones.

Los flujos de procesos y lógica descritos en esta especificación pueden ser realizados por uno o más procesadores programables ejecutando uno o más programas informáticos para realizar las funciones operando en datos de entrada y generando datos de salida. Los flujos de procesos y lógica pueden también ser realizados por, y un aparato puede también ser implementado como, circuitos de lógica de uso especial, p.ej., un FPGA (del inglés field programmable gate array, matriz de puertas programables) o un ASIC (del inglés application specific integrated circuit, circuito integrado de aplicación específica).

Los procesadores adecuados para la ejecución de un programa informático incluyen, a modo de ejemplo, microprocesadores de uso tanto especial como general, y uno o más procesadores cualesquiera de cualquier clase de ordenador digital. En general, un procesador recibirá instrucciones y datos de una memoria de solo lectura o de una memoria de acceso aleatorio o de ambas. Los elementos esenciales de un ordenador son un procesador para realizar instrucciones y uno o más dispositivos de memoria para almacenar instrucciones y datos. En general, un ordenador también incluirá, o estará operativamente acoplado para, recibir datos de o transferir datos a, o ambos, uno o más dispositivos de almacenamiento en masa para almacenar datos, p.ej., discos magnéticos, magneto-ópticos o discos ópticos. Sin embargo, un ordenador no necesita tener dichos dispositivos. Más aún, un ordenador puede estar embebido en otro dispositivo.

Los medios legibles por ordenador adecuados para almacenar instrucciones y datos de programas informáticos incluyen todas las formas de memoria no volátil, dispositivos de medios y de memoria, incluyendo a modo de ejemplo, dispositivos de memoria de semiconductor, p.ej., EPROM, EEPROM, y dispositivos de memoria flash; discos magnéticos, p.ej., discos duros internos o discos extraíbles; discos magneto-ópticos; y discos de CD ROM y DVD-ROM. El procesador y la memoria pueden estar complementados por, o incorporados en, circuitos lógicos de uso especial.

Para proporcionar interacción con un usuario, pueden implementarse realizaciones de la materia de objeto descrita en esta especificación en un ordenador con dispositivo visualizador, p.ej., un monitor de CRT (tubo de rayos catódicos) o de LCD (pantalla de cristal líquido), para visualizar información para el usuario y un teclado y un dispositivo señalador, p.ej., un ratón o una bola de seguimiento, por el cual el usuario puede proporcionar datos de entrada al ordenador. Otras clases de dispositivos pueden ser utilizados también para proporcionar la interacción con un usuario; por ejemplo, la entrada de datos del usuario puede ser recibida de cualquier forma, incluyendo entrada acústica, por voz o táctil.

Las realizaciones de la materia de objeto descritas en esta especificación pueden implementarse en un sistema informático que incluya un componente “back end” (que procesa la entrada procedente de un componente que interactúa con el usuario), p.ej., como un servidor de datos, o que incluya un componente “middleware” (lógica de intercambio de información entre aplicaciones), p.ej., un servidor de aplicación, o que incluya un componente “front end” (que interactúa con el usuario), p.ej., un ordenador cliente que tenga una interfaz de usuario gráfica o un navegador Web a través del cual un usuario puede interactuar con una implementación de la materia de objeto descrita en esta especificación o cualquier combinación de uno o más de dichos componentes back end, middleware, o front end. Los componentes del sistema pueden estar interconectados por cualquier forma o medio de comunicación de datos digital, p.ej., una red de comunicaciones. Ejemplos de redes de comunicaciones incluyen una red de área local (“LAN”) y una red de área amplia (“WAN”), p.ej., Internet.

El sistema informático puede incluir clientes y servidores. Un cliente y un servidor están generalmente alejados unos con respecto a los otros y habitualmente interactúan a través de una red de comunicaciones. La relación del cliente y servidor surge en virtud de los programas informáticos que se ejecutan en los respectivos ordenadores y que tienen una relación cliente-servidor entre sí.

- 5 Aunque esta especificación contiene muchas especificaciones, estas no deben interpretarse como limitaciones del alcance de cualquier invención o de lo que puede reivindicarse, sino en su lugar como descripciones o características que pueden ser específicas a realizaciones en particular de invenciones en particular. Determinadas características que se describen en esta especificación en el contexto de realizaciones individuales pueden también ser implementadas en combinación en una única realización. A la inversa, diversas características que se describen en el
- 10 contexto de una única realización pueden también ser implementadas en múltiples realizaciones por separado o en cualquier sub-combinación adecuada. Más aún, aunque pueden describirse características anteriormente como actuando en determinadas combinaciones e incluso inicialmente reivindicadas como tales, una o más características de una combinación reivindicada puede en algunos casos ser eliminadas de la combinación, y la combinación reivindicada puede ser dirigida a una subcombinación o variación de una subcombinación.
- 15 De forma similar, aunque se representan las operaciones en los dibujos en un orden en particular, esto no debería entenderse como el requerimiento de que dichas operaciones sean realizadas en el orden en particular mostrado o en un orden secuencial o de que todas las operaciones ilustradas sean realizadas para lograr resultados deseables.
- Únicamente se describen unas pocas implementaciones y ejemplos, y pueden realizarse otras implementaciones, mejoras y variaciones en base a lo que se describe y se ilustra en esta aplicación. Por ejemplo, las implementaciones
- 20 no están limitadas al complejo Mo-CAA, y son posibles otros metales pesados y ligandos. Además, puede variarse el protocolo de registro para voltamperometría de disolución (p.ej., amplitud del potencial de acumulación de 0,50V; la duración del potencial de acumulación aplicado; agitación o no agitación; amplitud de barrido del potencial; una amplitud del potencial de paso; una frecuencia de los potenciales aplicados; etc.).



**REIVINDICACIONES**

1. Un sistema (700) que comprende:
  - un dispositivo (710) de detección electroquímica que comprende
  - un recipiente (625) que contiene una solución tampón en dicho recipiente (625), comprendiendo la solución tampón un complejo de molibdeno-cloranilato;
  - y
  - un elemento eléctricamente conductor que comprende bismuto que se sumerge al menos parcialmente en la solución tampón, en donde el recipiente (625), la solución tampón y el elemento eléctricamente conductor están configurados para medir una primera corriente que corresponde al complejo de molibdeno-cloranilato en ausencia de una especie inorgánica de sílice y una segunda corriente que corresponde al complejo de molibdeno-cloranilato en presencia de la especie inorgánica de sílice; y
  - un dispositivo (720) de procesamiento de datos configurado para
    - recibir la primera y la segunda corriente medidas del dispositivo (710) de detección; y obtener una diferencia entre la primera corriente y la segunda corriente para identificar una concentración de la especie de sílice inorgánica.
2. El sistema (700) según la reivindicación 1, en donde el elemento eléctricamente conductor comprende un electrodo de bismuto serigrafiado.
3. El sistema (700) según la reivindicación 1, en donde el dispositivo de detección está configurado como un voltamperímetro.
4. El sistema (700) según la reivindicación 3, en donde el voltamperímetro de disolución comprende un voltamperímetro de disolución desechable.
5. El sistema (700) según la reivindicación 1, en donde el dispositivo (710) de detección está configurado para medir la primera y la segunda corrientes aplicando un potencial de acumulación seguido de un potencial de barrido.
6. Un método que comprende: aplicar una tensión a una solución tampón, que comprende un complejo de molibdeno-cloranilato y está libre de especies inorgánicas de sílice;
  - medir una primera corriente asociada con el complejo de molibdeno-cloranilato en ausencia de especies inorgánicas de sílice;
  - añadir la especie inorgánica de sílice a la solución tampón;
  - medir una segunda corriente asociada con el complejo de molibdeno-cloranilato en presencia de las especies inorgánicas de sílice;
  - y obtener una diferencia entre la primera corriente y la segunda corriente para identificar una concentración de las especies inorgánicas de sílice en la solución tampón en base a la diferencia obtenida, en donde medir la primera y la segunda corriente comprende utilizar un electrodo de trabajo que comprende bismuto.
7. El método según la reivindicación 6, en donde detectar la primera y la segunda actividades eléctricas comprende aplicar un potencial de acumulación seguido de un potencial de barrido.
8. El método según la reivindicación 7, en donde aplicar un potencial de acumulación comprende aplicar un potencial de acumulación de una amplitud que comprende 0,5 Voltios.
9. El método según la reivindicación 7, en donde aplicar un potencial de acumulación comprende aplicar un potencial de acumulación durante un periodo de tiempo que incluye 60 segundos.
10. El método según la reivindicación 7, en donde aplicar un potencial de barrido comprende aplicar un potencial de barrido que tiene al menos uno de una amplitud de 25 milivoltios, un potencial de paso de 4 milivoltios, y una frecuencia de 25 hertzios.
11. El método según la reivindicación 6, en donde medir la primera y la segunda corrientes utilizando un electrodo de trabajo comprende utilizar un electrodo de bismuto serigrafiado.
12. El método según la reivindicación 6, en donde medir la primera y la segunda corrientes comprende medir señales voltamperométricas.
13. El método según la reivindicación 12, en donde medir las señales voltamperométricas comprende utilizar un

voltamperímetro de disolución.

14. El método según la reivindicación 13, en donde medir las señales voltamperométricas utilizando un voltamperímetro de disolución comprende utilizar un voltamperímetro de disolución desechable.

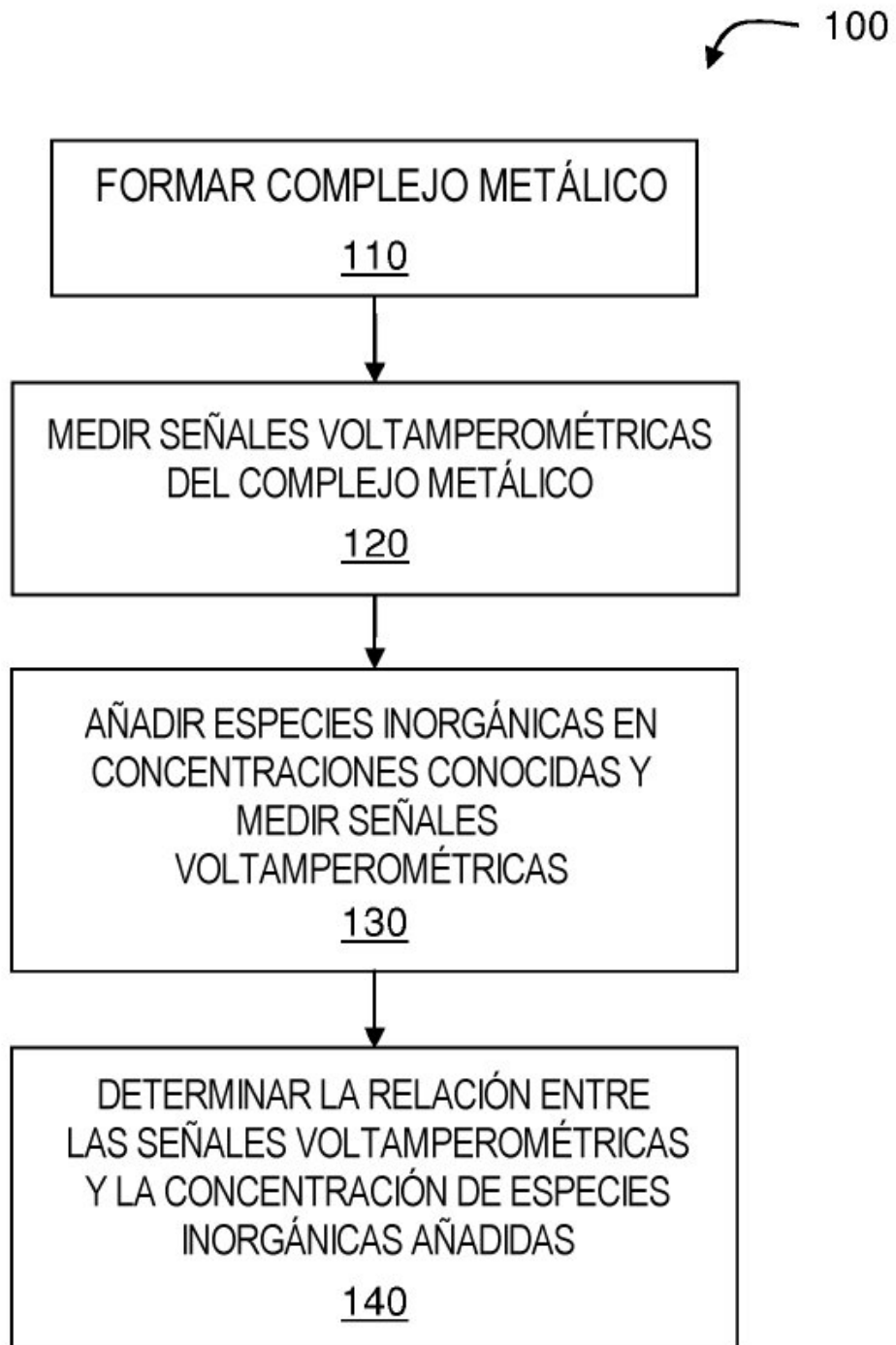
5 15. Un sistema para medir especies inorgánicas de sílice en un flujo o una muestra de líquido utilizando detección electroquímica, comprendiendo el sistema: una solución tampón que comprende un complejo de molibdeno-cloranilato, un dispositivo (600) de detección de flujo continuo configurado para detectar de forma continua una especie inorgánica de sílice en un flujo o una muestra de líquido; y un dispositivo (720) de procesamiento de datos, en donde el dispositivo (600) de detección de flujo continuo comprende:

10 i. un recipiente (625) que tiene un orificio (660) de entrada y un orificio (670) de salida, estando el orificio (660) de entrada configurado para recibir un flujo o una muestra de líquido que comprende dicha solución tampón que comprende un complejo de molibdeno-cloranilato que fluirá a través del dispositivo (600); y

15 ii. un electrodo a base de bismuto sumergido al menos parcialmente en la solución tampón, en donde el recipiente (625), la solución tampón y el electrodo a base de bismuto están configurados para medir una primera corriente que corresponde al complejo de molibdeno-cloranilato en ausencia de una especie inorgánica de sílice, y una segunda corriente que corresponde al complejo de molibdeno-cloranilato en presencia de especies inorgánicas de sílice, y en donde el dispositivo (720) de procesamiento de datos está configurado para recibir la primera y la segunda corriente medidas, del dispositivo (600) de detección y para obtener una diferencia entre la primera corriente y la segunda corriente para identificar una concentración de las especies inorgánicas de sílice.

20 16. El sistema según la reivindicación 15, en donde el electrodo a base de bismuto es un electrodo de carbono que tiene un recubrimiento de bismuto.

17. El sistema según la reivindicación 15, en donde el electrodo a base de bismuto es un electrodo de bismuto serigrafiado desechable.



**FIG. 1**

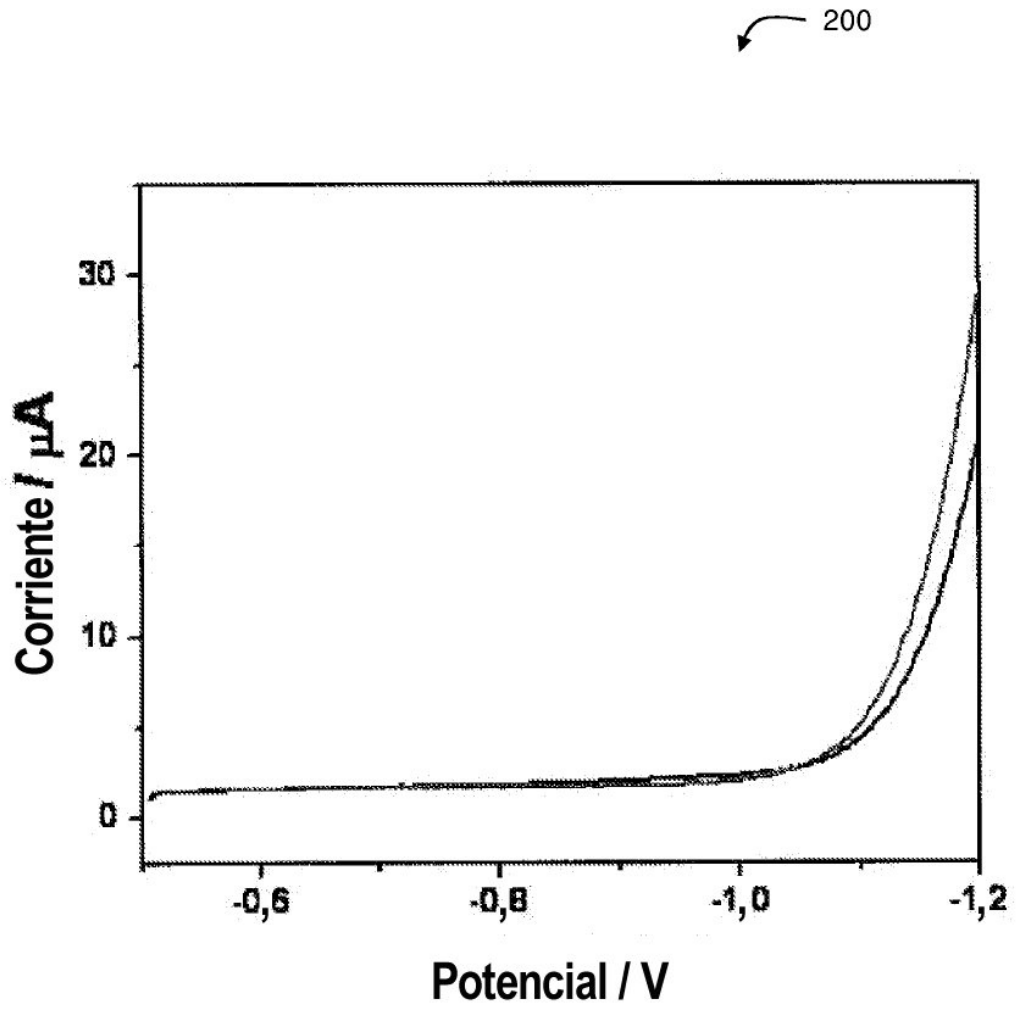


FIG. 2

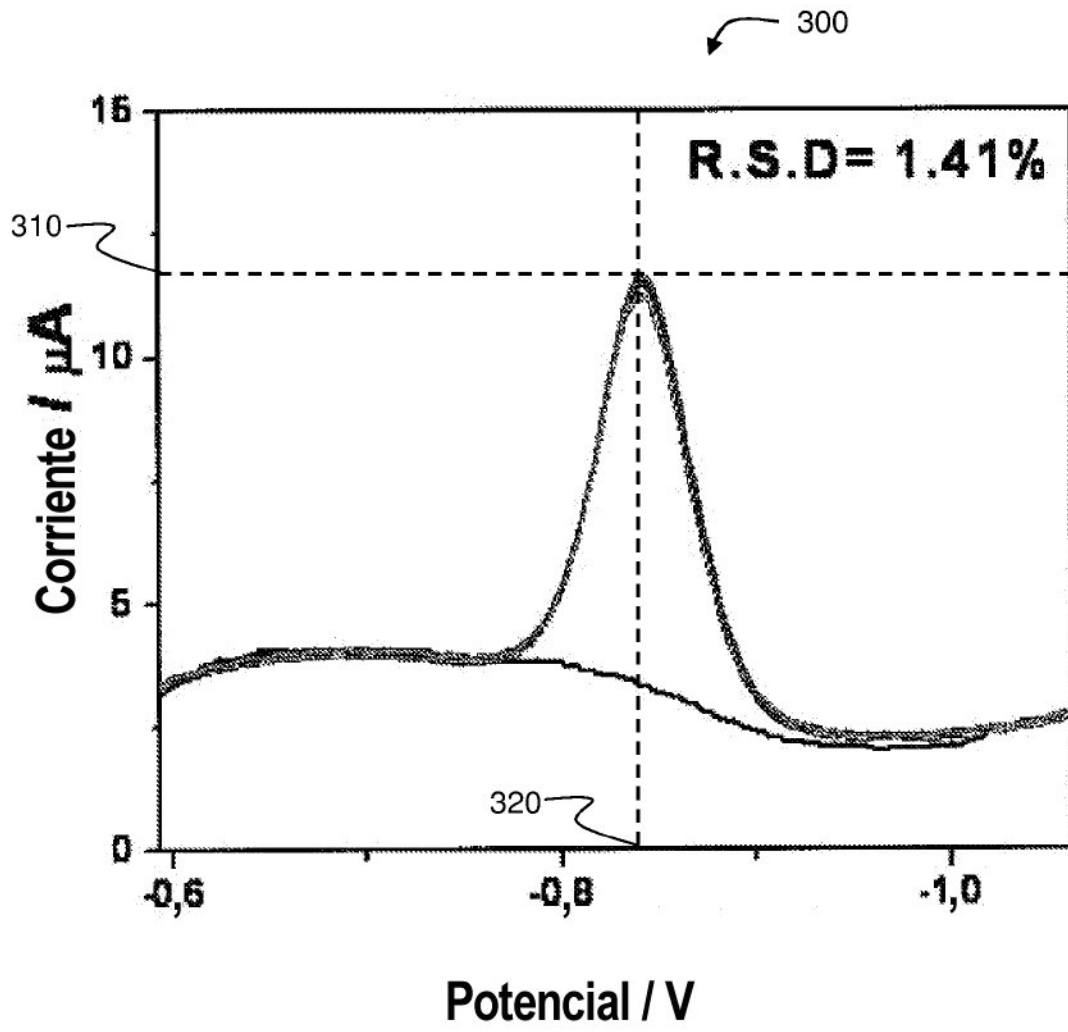


FIG. 3

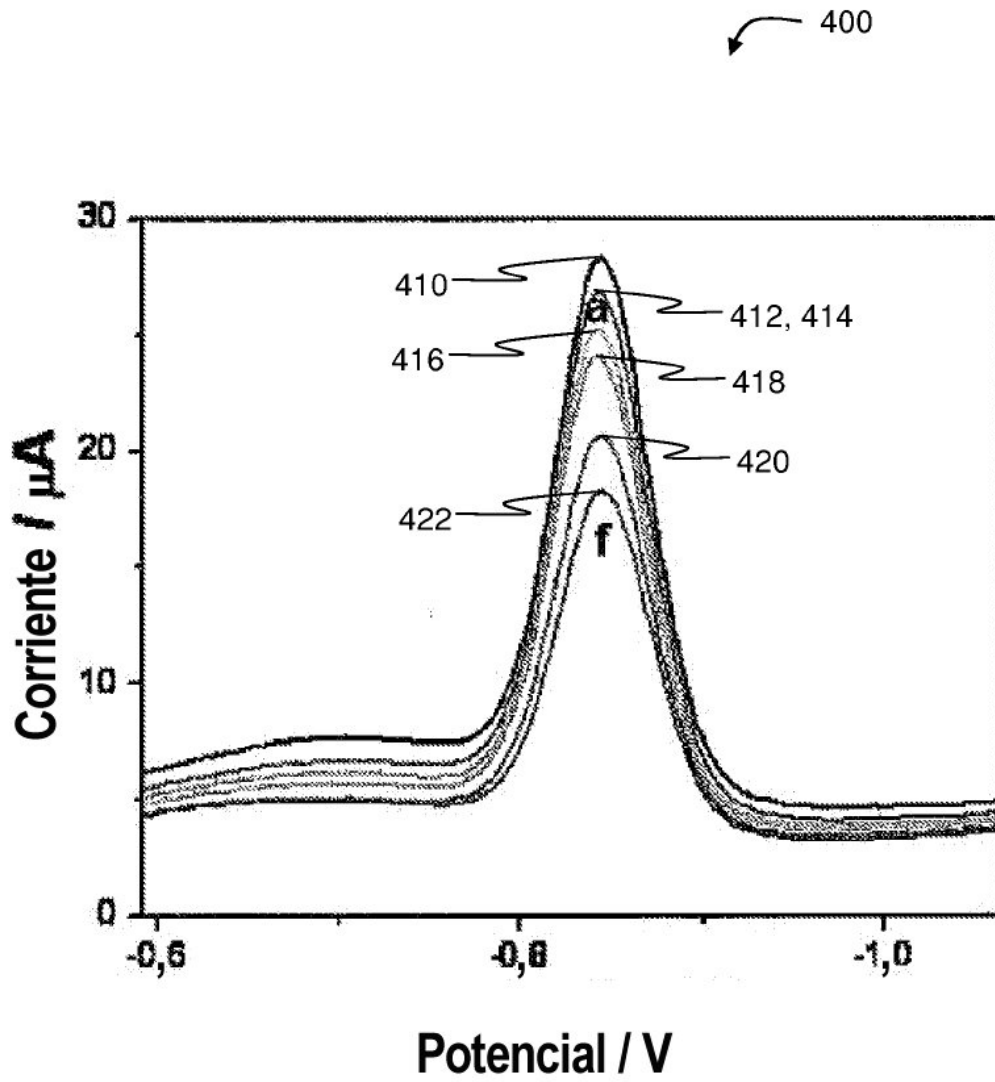


FIG. 4

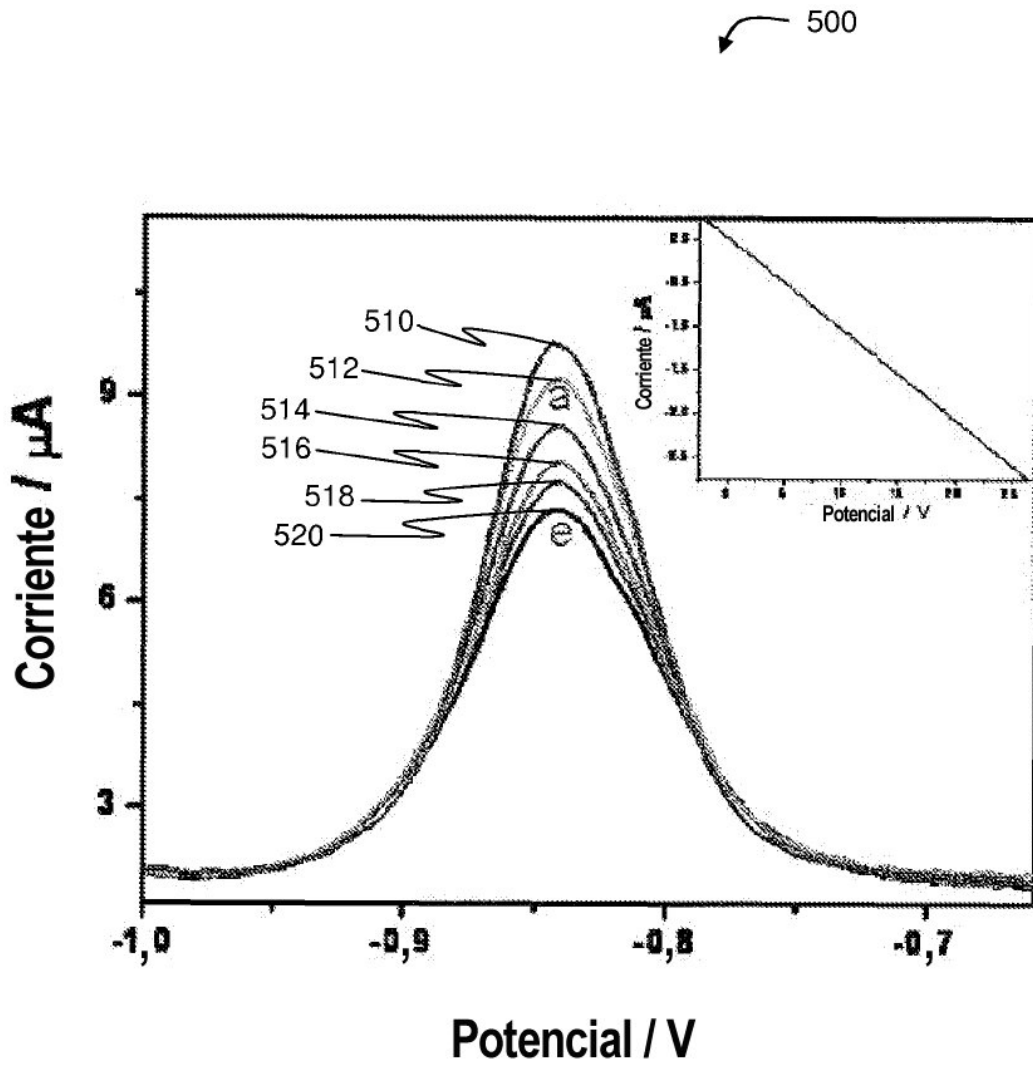


FIG. 5

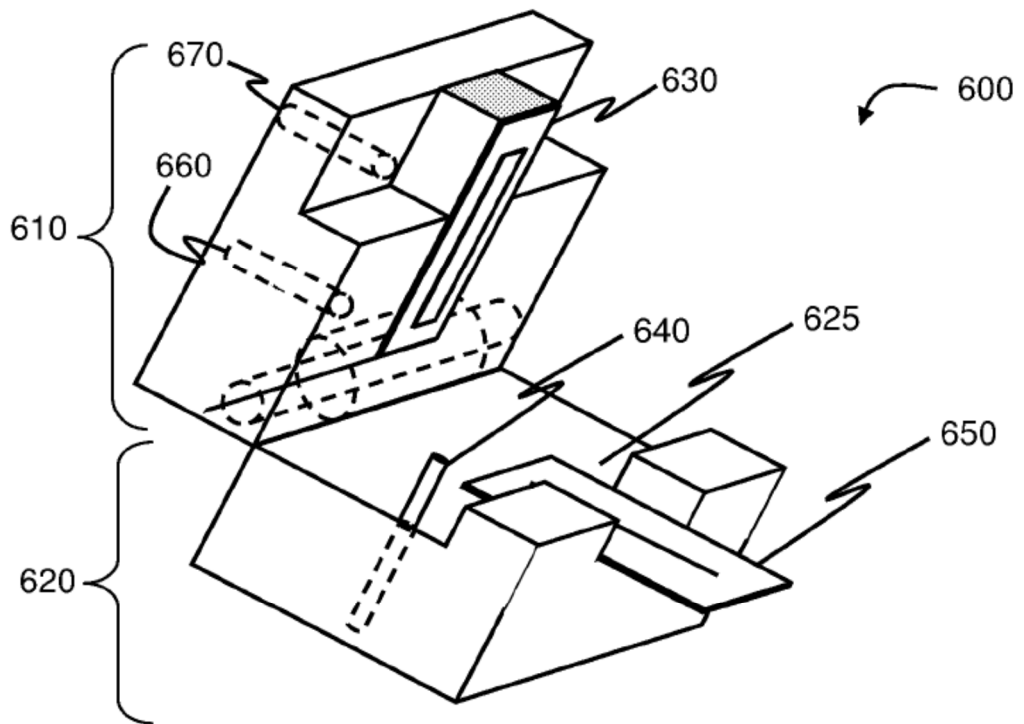


FIG. 6a

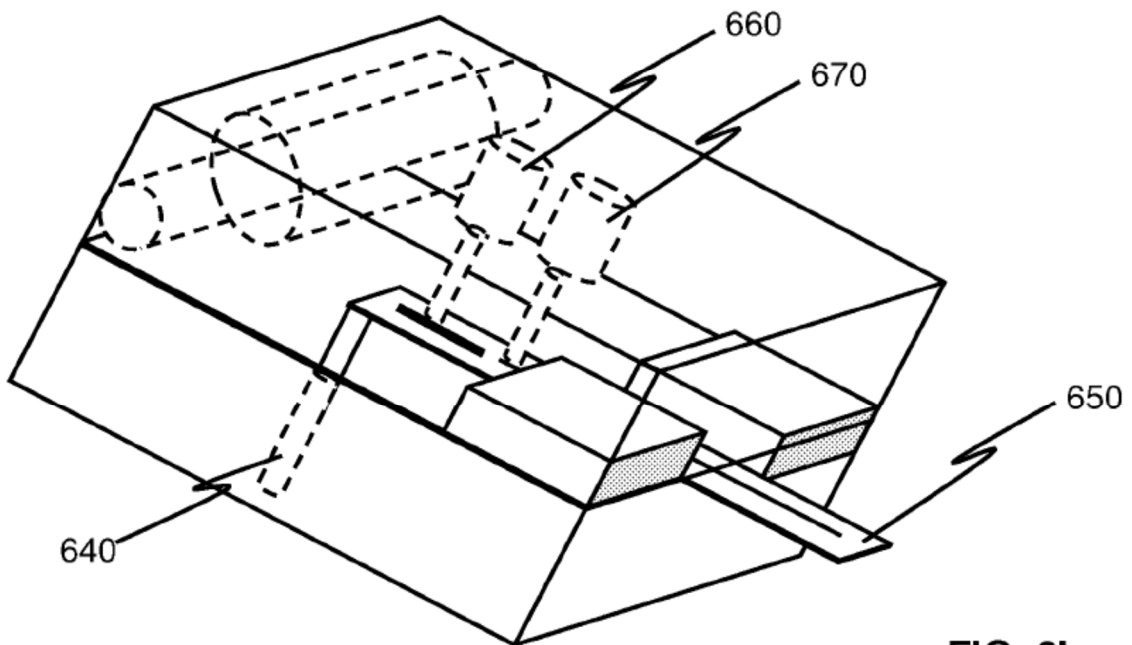
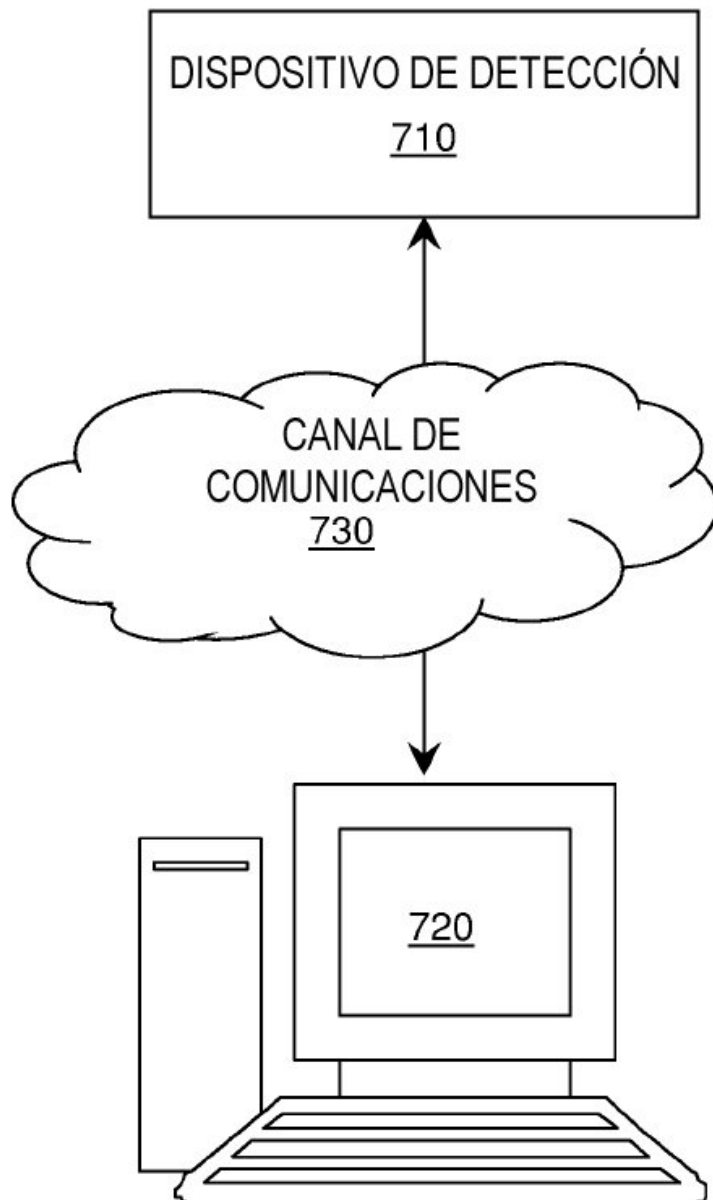


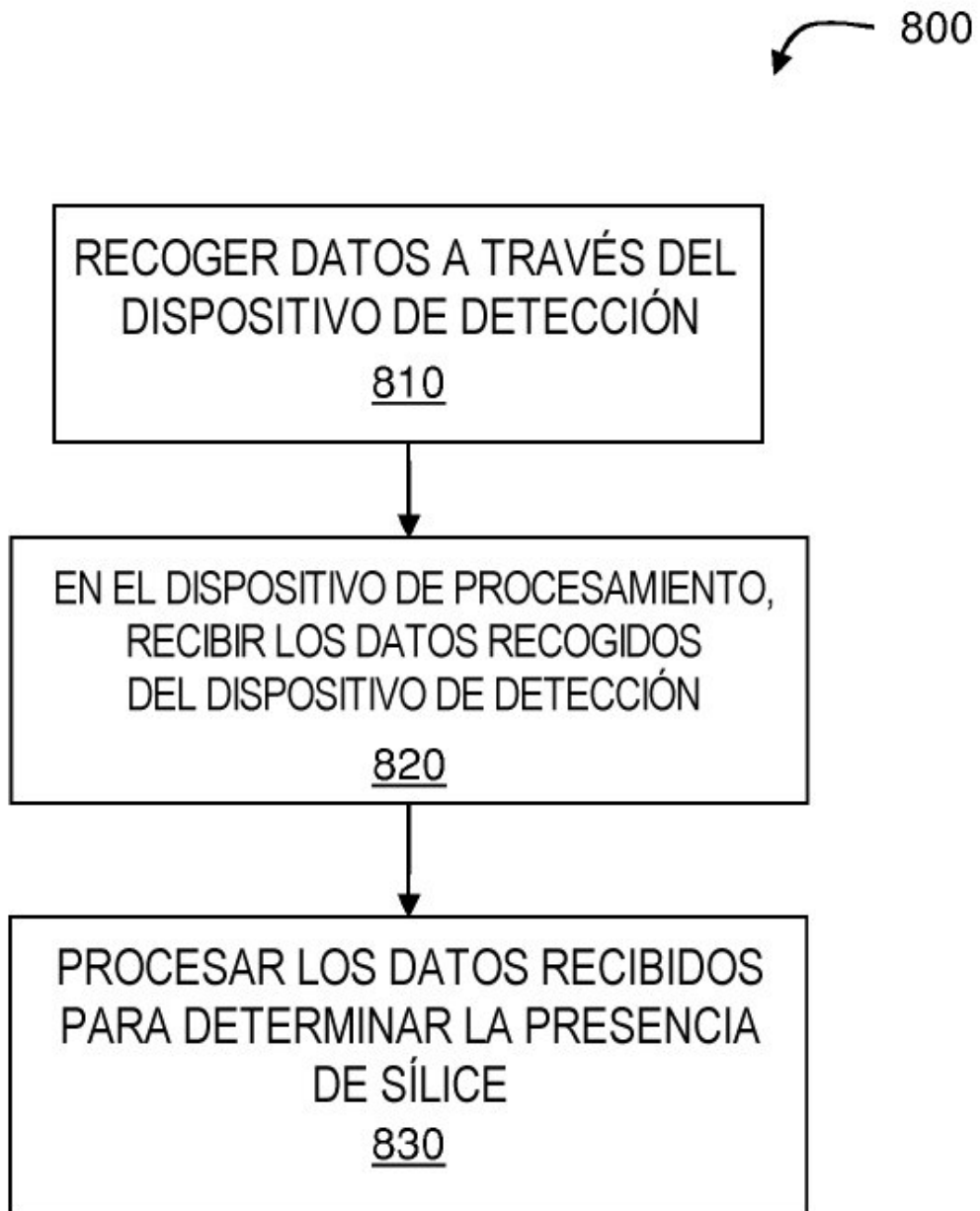
FIG. 6b



700



**FIG. 7**



**FIG. 8**