

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 248**

21 Número de solicitud: 201830271

51 Int. Cl.:

G01N 27/30 (2006.01)

G01N 27/333 (2006.01)

H01M 4/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

20.03.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

20.09.2019

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

13.11.2019

Fecha de concesión:

25.02.2020

45 Fecha de publicación de la concesión:

03.03.2020

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD DE BURGOS (100.0%)

C/ Hospital del Rey s/n

09001 Burgos (Burgos) ES

72 Inventor/es:

ARCOS MARTÍNEZ, Julia y

CUNHA SILVA, Hugo

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE DETECCIÓN Y DETERMINACIÓN DE ION CLORURO EN MUESTRAS LÍQUIDAS**

57 Resumen:

Procedimiento de determinación de ion cloruro que comprende el uso de un sensor constituido por tres electrodos, incluyendo cada electrodo un contacto, un tramo conductor y un área activa, siendo uno de los electrodos un electrodo de trabajo, otro de los electrodos un electrodo auxiliar o contraelectrodo y el otro un electrodo de referencia, constituidos todos ellos por serigrafía de una tinta de materiales conductores sobre una lámina plástica, donde los tramos conductores, el contraelectrodo y el electrodo de trabajo están serografiados con una tinta conductora de platino y el de referencia con una tinta de Ag/AgCl en el área activa en una etapa de activación del electrodo de trabajo, una etapa de calibración, y una etapa de medida adicionando la muestra recubriendo el sistema electródico sobre el mismo electrodo y registrando el voltamperograma, trasladándolo a la recta de calibrado para determinar la concentración de cloruro en la muestra líquida.

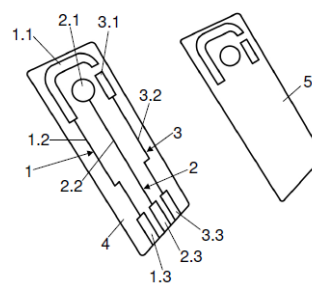


Fig.1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 725 248 B2

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO DE DETECCIÓN Y DETERMINACIÓN DE ION CLORURO EN MUESTRAS LÍQUIDAS

5

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La presente invención se engloba en el campo de la electroquímica aplicada al análisis químico, en particular en el análisis de detección de ion cloruro presente en una muestra líquida.

La presente invención se refiere a un procedimiento de detección mediante un sensor del tipo constituido por tres electrodos obtenidos por serigrafía, para detectar ion cloruro en muestras líquidas, así como a la determinación de ion cloruro mediante dicho sensor.

Así, en un aspecto, la presente invención describe un sensor del tipo constituido por tres electrodos, incluyendo cada electrodo un contacto, un tramo conductor y un área activa, siendo uno de los electrodos un electrodo de trabajo, otro de los electrodos un electrodo auxiliar o contraelectrodo y el otro electrodo un electrodo de referencia, constituidos todos ellos por serigrafía de una tinta de materiales conductores sobre una lámina plástica, donde los tramos conductores, el contraelectrodo y el electrodo de trabajo están serografiados con una tinta conductora de platino y el de referencia con una tinta de Ag/AgCl en el área activa.

25

De acuerdo con un segundo aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la determinación del ion cloruro en una muestra líquida empleando dicho sensor.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

30

La concentración de iones cloruro es un parámetro importante en diversas aplicaciones ambientales, en la industria farmacéutica y en la alimentaria (Hern, J.A. y col. *Talanta* 1983, 30 (9), 677–682; Morales, J.A. y col., *J. Chromatogr. A* 2000, 884 (1–2), 185–190, Galvis-Sánchez, A.C. y col. *A.O.S.S. Food Control* 2011, 22 (2),

277–282, Pérez-Olmos, R. y col., *M. C. B. S. M. Food Chem.* 1997, 59 (2), 305–311).

Este anión también es un electrolito esencial que mantiene la homeostasis dentro del cuerpo y su concentración puede evidenciar la presencia de diversas enfermedades.

5

Así, por ejemplo, la determinación de cloruro en muestras de sudor es la prueba diagnóstica más útil en la fibrosis quística (Sosnay, P. R. y col., *J. Pediatr.* 2017, 181, S52–S57). Dependiendo de la edad, la concentración de cloruro en sudor se mantiene entre 30 y 70 mmol·l⁻¹, mientras que niveles superiores a 70 u 80 mmol·l⁻¹ son prueba inequívoca de que se padece la enfermedad (Barrio Gómez de Agüero, M.I. y col., *An. Españoles Pediatr.* 1999, 50 (6), 625–634; Farrell, P.M. y col., *J. Pediatr.* 2017, 181, S16–S26).

10

Además, la concentración de ion cloruro en sudor es un biomarcador potencial de la pérdida de electrolitos, ya que es el ion más abundante en la transpiración (Latzka, W.A.; *J. Clin. Sports Med.* 1999, 18 (3), 513–524; Harvey, C.J.; *Int. J. Cosmet. Sci.* 2010, 32 (5), 347–355; Stefaniak, A.B., *J. Toxicol. Vit.* 2006, 20 (8), 1265–1283). Igualmente importante es la determinación de su concentración en el plasma sanguíneo, cuyo rango está comprendido entre 96 y 106 mmol·l⁻¹. Concentraciones menores o mayores son indicativas de hipo o hipercloremia (Morrison, G., *Clinical Methods: the history, physical, and laboratory Examinations.*; Walker, H. K., Hall, W. D., Hurst, J. W., Eds.; Boston: Butterworths, 1990; pp 890–894).

15

20

También la cantidad de ion cloruro presente en otros fluidos biológicos, como la orina, en la que el ion cloruro oscila en un rango de concentración de 110 a 250 mmol·l⁻¹, puede proporcionar información sobre un mal funcionamiento de los riñones (Mutter, W.P.; Korzelius, C.A., *Hosp. Med. Clin.* 2012, 1 (3); Schrier, R.W., *J. Am. Soc. Nephrol.* 2011, 22 (9), 1610–1613).

25

También se ha observado que en pacientes que sufren esclerosis lateral amiotrófica la concentración de cloruro en el líquido cefalorraquídeo tiene niveles más bajos de lo habitual (Watanabe, S. y col., *H. J. Neurol. Sci.* 2009, 285 (1–2), 146–148).

30

Por tanto, el control del ion cloruro en estos campos es de gran importancia.

Entre los métodos habitualmente utilizados para la determinación de cloruro son conocidos métodos volumétricos, como el método de Mohr, en el que se utiliza una valoración de precipitación del ion cloruro en forma de cloruro de plata, métodos potenciométricos que utilizan electrodos selectivos de iones (Grubb, W. T. Chloride - selective electrode, US3740326, 1973), y más recientemente métodos basados en el uso de cromatografía de iones (Pereira, J. S. F. y col., *J. Chromatogr. A* 2008, 1213 (2), 249–252; Pimenta, A. M. y col., *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2004, 36 (1), 49–55). También se han empleado otras técnicas ópticas como la dispersión de la luz de resonancia o métodos turbidimétricos en la determinación de cloruro.

10

En el estado de la técnica también se han descrito ya métodos voltamétricos que utilizan sistemas electródicos serigrafiados (SPE). Este tipo de plataformas desechables tienen claras ventajas debido a su bajo coste, a la posibilidad de utilización *in situ* y a su facilidad de modificación (Renedo, O. D. y col., *Talanta* 2007, 73 (2), 202–219). La mayoría de los trabajos relacionados con la determinación de cloruro con SPE se basan en la formación de un compuesto estable entre plata y cloruro (Campos, I. y col., *Sensors Actuators, B Chem.* 2010, 149 (1), 71–78; Chiu, M. H. y col., *Biosens. Bioelectron.* 2009, 24 (10), 3008–3013; Choi, D.H. y col., *Sensors Actuators, B Chem.* 2017, 250, 673–678). También se ha utilizado para el análisis de cloruros el desplazamiento nernstiano del pico voltamétrico de una especie de control, que tiene lugar en presencia de cloruro cuando se usan pseudo electrodos de referencia SPE Ag/AgCl en el sistema electródico.

20

Por ejemplo del documento US10657760 se conoce un dispositivo amperométrico que incorpora múltiples sensores para obtener el perfil de analitos de una muestra.

25

En el documento WO2007026152A1 se describe un sensor electroquímico con una disposición de electrodos impresos sobre una placa de soporte, estando los electrodos aislados por una capa de material aislante dotada de aperturas para exponer la zona de trabajo de cada disposición de electrodos.

30

Del documento ES201400313 se conoce un sensor serigrafiado del tipo descrito en el preámbulo de la reivindicación 1, donde se emplea una tinta conductora de carbono y donde es necesaria la presencia de un testigo de ferrocenometanol o ferricianuro,

determinándose el ion cloruro de forma indirecta a partir de la oxidación del ferrocenometanol o la reducción del ferricianuro.

5 A pesar de que los sensores existentes permiten obtener buenos resultados para algunas aplicaciones, presentan varias limitaciones y problemas relacionados fundamentalmente con la complejidad en la preparación de los sistemas electródicos y además permiten rangos muy reducidos de uso, por lo que pierden aplicabilidad para la determinación de cloruro en medios biológicos en general, siendo sus aplicaciones útiles en campos muy limitados.

10

Así, por ejemplo los sensores basados en métodos potenciométricos están limitados por la operatividad de la membrana del electrodo, la cual puede acelerar su disfuncionalidad cuando se utiliza en determinadas matrices. Por otra parte, la medida con estos métodos normalmente requiere altos tiempos de reacción, ya que
15 son necesarios tiempos mayores para alcanzar el equilibrio requerido caracterizado por una lectura estable del potencial. Alcanzar dicho equilibrio necesita más tiempo cuando la muestra es más compleja, por lo que el análisis en conjunto emplea más tiempo. Además, por ejemplo para medir el cloruro en cualquier muestra, por ejemplo en sudor, es necesaria la adición de un electrolito (tal como KNO_3) para ajustar la
20 fuerza iónica del medio, lo que requiere más preparativa en el análisis.

En cuanto a los sensores serigrafiados conocidos, generalmente implican la presencia de otra especie en el sistema, especie que puede interferir con determinadas matrices. En el caso particular del sensor descrito en la ES201400313,
25 la necesidad de un testigo como ferrocenometanol o ferricianuro potásico influye directamente en las prestaciones del sensor. Dado que su uso es esencialmente para determinar cloruro en muestras acuosas, la presencia de las sustancias testigo pueden actuar como interferentes en matrices más complejas. Igualmente dicha presencia limita el rango de operatividad y su límite de detección. En ensayos
30 realizados con el mismo empleando ferrocenometanol, la capacidad de detección es de 10 mM y el rango de concentraciones de medida está comprendido entre 10 mM y 90 mM.

La presente descripción proporciona un sensor del tipo indicado anteriormente que

soluciona las desventajas de los sensores ya conocidos, proporcionando un sensor serigrafiado muy simple, fácil de usar y económico, en el que se ha empleado una tinta a base de Pt, frente a las basadas en carbono utilizadas habitualmente, para la construcción del electrodo de trabajo (SPPtE). La sensibilidad y versatilidad del sensor propuesto presenta notables ventajas en comparación con los enfoques descritos en la técnica anterior para la detección de iones cloruro en diferentes tipos de muestras alimenticias, ambientales y farmacéuticas, siendo una herramienta de gran utilidad en el diagnóstico de enfermedades relacionadas con concentraciones bajas o altas de ion cloruro en los distintos fluidos biológicos.

10

El sensor serigrafiado aquí descrito podría utilizarse para un solo uso debido a su bajo coste o puede utilizarse en matrices complejas más de 100 veces sin que se vea afectado su funcionamiento. Por otra parte, el tiempo necesario para la medida es muy corto, obteniéndose resultados en tan solo 20 segundos, tiempo muy breve en comparación con el necesario para obtener respuesta en el método potenciométrico. Además, el sensor serigrafiado aquí descrito puede medir directamente el cloruro en muestras de sudor sin necesidad de adicionar reactivo alguno, debido a la no existencia de interferencias. Este parámetro es clave para el diagnóstico de la fibrosis quística, lo que aumenta el interés de sus posibles aplicaciones. También tendría utilidad en el análisis de muestras alimentarias, farmacéuticas, etc.

20

El sensor aquí descrito por la invención, basado en la reacción electroquímica que se produce en una superficie de Pt, cataliza la reacción electroquímica de oxidoreducción de cloro a cloruro. Por tanto, la señal observada se origina directamente por la especie electroactiva que es el cloruro. El material del electrodo para que se produzca esa reacción es, por tanto, la clave del sensor y, en consecuencia, el límite de detección alcanzado sea de 0,76 mM, y el rango de utilización mucho más amplio, de 0,76 a 150 mM.

25

30 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

Se complementa la presente memoria descriptiva con figuras ilustrativas y no limitativas de ejemplos de realización de la invención.

En la figura 1 se representa un ejemplo de sensor tal como se describe aquí mostrando un electrodo de trabajo, un electrodo auxiliar o contraelectrodo y un electrodo de referencia, incluyendo los electrodos un contacto, un tramo conductor y un área activa, serigrafiados sobre una lámina plástica, así como un elemento
5 aislante que, aunque en la figura aparece como un elemento separado para mayor claridad, es un aislante serigrafiado que cubre el sensor excepto en las áreas activas de los electrodos y los contactos.

En la figura 2 se muestra un esquema del procedimiento de uso del sensor aquí
10 descrito.

En la figura 3A se muestra un voltampetograma de barrido lineal obtenido a partir de muestras de concentración de ion cloruro conocidas mediante el uso del procedimiento de la figura 2. La figura 3B muestra la desviación estándar asociada a
15 cada curva.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención queda establecida y caracterizada en las reivindicaciones
20 independientes, mientras que las reivindicaciones dependientes describen otras características de la misma.

Tal como se indica anteriormente, en un aspecto la invención describe un sensor de detección de ion cloruro presente en una muestra líquida, del tipo constituido por un
25 electrodo de trabajo, un electrodo auxiliar o contraelectrodo y un electrodo de referencia, incluyendo los electrodos un contacto, un tramo conductor y un área activa, todos los electrodos serigrafiados con una tinta de materiales conductores sobre una lámina plástica, donde los tramos conductores, el contraelectrodo y el electrodo de trabajo están serigrafiados con una tinta conductora de platino y el de
30 referencia con una tinta de Ag/AgCl en el área activa.

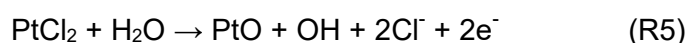
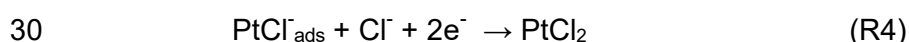
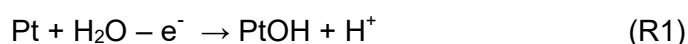
Así, como se muestra en la figura 1, el sensor aquí descrito consiste esencialmente en una lámina plástica (4), normalmente porosa de poliéster o ePTFE, sobre la que están serigrafiados con tinta de platino los contactos (1.3,2.3,3.3) y los tramos

(1.2,2.2,3.2) de un electrodo de trabajo (2), un contraelectrodo (1) y un electrodo de referencia (3), así como el área activa (1.1) del contraelectrodo (1) y el área activa (2.1) del electrodo de trabajo (2), estando serigrafiada con una tinta de Ag/AgCl el área activa (3.1) del electrodo de referencia (3). El sensor aquí descrito también
 5 incluye un material aislante serigrafiado (5) que lo cubre excepto en las áreas activas de los electrodos (1.1,2.1,3.1) y los contactos (1.3,2.3,3.3).

Aunque en la figura se muestran formas concretas para los electrodos (1,2,3), áreas activas (1.1,2.1,3.1) y tramos (1.2,2.2,3.2), en el ejemplo ilustrado rectangulares, en
 10 arco o circulares, dichas formas no son limitativas, pudiendo estos elementos tener otras formas adecuadas y estar dimensionados en correspondencia con la forma final que se desee para el sensor.

Al respecto de la tinta conductora, el platino (Pt) es un metal noble con aplicaciones
 15 extensas en el campo electroquímico. Las propiedades de los electrodos de Pt son notoriamente influenciadas por la presencia de cloruro. De hecho, están descritas las interacciones existentes entre los aniones cloruro y las superficies de Pt y se han publicado varios trabajos estudiando estas interacciones. Este metal demuestra ser especialmente susceptible al cloruro cuando se aplican potenciales anódicos altos
 20 durante los experimentos (véase por ejemplo Hall, S.B. y col., *Electrochim. Acta*, 2000, 45, 3573–3579). También en los límites anódicos, los iones cloruro son adsorbidos de forma específica sobre las superficies de platino, bloqueando la adsorción de oxígeno por parte de la superficie y provocando la aparición de cloro.

25 Así, el sensor aquí descrito detecta eficientemente el ion cloruro considerando la reacción estable entre este anión y las superficies serigrafiadas con tinta de platino:



De acuerdo con un segundo aspecto, la invención proporciona un procedimiento para

la determinación del ion cloruro en una muestra líquida empleando el sensor anteriormente descrito, comprendiendo el procedimiento:

- 5 – una etapa de activación del electrodo de trabajo (2), adicionándole para recubrir la superficie electródica 200 μ l de una disolución 0,1 M de KNO_3 y sometién­dole a 5 barridos cíclicos consecutivos de potencial entre -0,2 y 1,5 V;
- 10 – una etapa de calibración consistente en recubrir la superficie electródica con una disolución estándar de tampón fosfato pH=6,2 conteniendo ion cloruro (aprox. 200 μ l) y aplicar una deposición anódica de 1,50 V durante 15 segundos; registrar el voltamperograma lineal llevando a cabo un barrido catódico; eliminar la disolución, por ejemplo por adsorción con papel de filtro, lavando con agua destilada y secando por absorción y adicionar disoluciones patrón de ion cloruro preparadas en tampón fosfato (200 μ l) de forma
- 15 sucesiva, repitiendo el mismo proceso de lavado y secado del electrodo después de cada medida y construir la recta de calibrado representando el pico voltamperométrico en función de la concentración de cloruro; y
- 20 – una etapa de medida consistente en adicionar un pequeño volumen (200 μ l) de una disolución de muestra conteniendo ion cloruro a ensayar recubriendo el sistema electródico sobre el mismo electrodo una vez limpio y seco y registrar el voltamperograma, trasladándolo a la recta de calibrado para determinar la concentración de cloruro en muestra líquida.

El mecanismo propuesto para la operación del sensor aquí descrito es el siguiente: la

25 etapa de activación con KNO_3 0,1 M favorece la formación de óxido de platino de acuerdo con las reacciones R1 y R2. Así, se produce la complejación del ion cloruro con la superficie del electrodo de trabajo (2), como se indica en la reacción R3. El paso de deposición anódica resulta en la formación de un estado oxidado de los complejos de cloro (reacción R4), después de la cual se reducen en la

30 voltamperometría de barrido lineal (Linear Sweep Voltammetry, LSV por sus siglas en inglés) catódica, reciclando la superficie de óxido (reacción R5). Las reacciones R2 a R4 pueden producirse a 1,5 V en el ánodo. La reacción R5 se produce debido a la desorción de los iones cloruro adsorbidos a potenciales más negativos.

Tal como se muestra en la figura 2, los potenciales anódicos llevan a la formación de complejos Cl^- - Pt oxidados sobre el electrodo de trabajo (2) serigrafiado del sensor aquí descrito.

5 Ejemplos

Fabricación del sensor

Para la fabricación del sensor anteriormente descrito se usaron películas de poliéster (también podría ser de ePTFE) de 0,5 mm de espesor y tintas de Ag/AgCl y de platino suministradas por Gwent Group (Mamhilad, United Kingdom). El sensor se fabricó por deposición secuencial sobre la película de poliéster. Brevemente, con las tintas de plata y de plata/cloruro de plata, endurecidas a 120°C durante 20 minutos, se imprimieron los tramos conductores (1.2,2.2,3.2) y el electrodo de referencia (3) respectivamente. Para definir el contraelectrodo (1) se empleó una tinta de carbono (suministrada por Achenson Colloiden, Scheemda) y se endureció a 60°C durante 30 minutos. Para definir el electrodo de trabajo (2) se utilizó la tinta de platino, que se endureció a 80°C durante 30 minutos. Finalmente, se empleó una tinta dieléctrica (suministrada por Achenson Colloiden, Scheemda) para delimitar la geometría final de los tres electrodos (1,2,3), que se endureció en las mismas condiciones.

Se realizaron análisis comparativos empleando un sensor convencional con un electrodo de platino de 1,6 mm de diámetro como electrodo de trabajo (2), un contraelectrodo (1) de alambre de platino y un electrodo convencional de plata/cloruro de plata como electrodo de referencia (3).

Preparación de muestras

Se prepararon muestras obtenidas de galletas integrales, de un caldo de pollo, ambos comerciales, y se recogieron muestras de orina y sudor humanos de voluntarios sanos, que se almacenaron a -20°C hasta su uso. Brevemente, las galletas se molieron y calcinaron durante 15 minutos a 400°C, disolviéndose el producto resultante en 500 ml de agua Milli-Q Water (Millipore, Bedford, USA). La suspensión se filtró y centrifugó para eliminar partículas en suspensión. El caldo de

pollo también se centrifugó y se eliminaron las fracciones grasas y los sólidos antes del análisis.

Medidas voltamétricas cíclicas

5

Antes de realizar estas medidas, cada electrodo (1,2,3) se activó con 200 µl de una disolución 0,1 M de KNO₃ y sometiénolo a 5 barridos cíclicos consecutivos de potencial entre -0,2 y 1,5 V, tras lo cual se realizó una calibración con una disolución estándar de tampón fosfato 0,31 mM pH=6,2 conteniendo diferentes concentraciones de ion cloruro procedente de correspondientes disoluciones de NaCl 5, 10, 20, 30, 60, 80 y 100 mM y aplicando un barrido de -0,70 V a 1,30 V (vs electrodo Ag/AgCl) a 0,1 V·s⁻¹, y pasos de potencial de 0,02 V.

10

Las medidas voltamperométricas se llevaron a cabo empleando un potencióstato electroquímico PalmSens® con el software PS Trace 4.2 (PalmSens® Instruments BV, Houten).

15

Los experimentos con el sensor convencional se realizaron en una célula con 10 ml de electrolito de referencia de una disolución de NaCl 3 M.

20

Voltamperometría de barrido lineal (LSV) para la determinación de cloruro

Previamente a la LSV, se aplicó un paso de deposición de 1,50 V durante 15 segundos e inmediatamente se llevaron a cabo las medidas catódicas a un potencial de 1,11 a 0,10 V, pasos de potencial de 0,002 V y velocidad de barrido de 0,20 V·s⁻¹, obteniéndose un pico de reducción a 0,80 V. Las medidas se obtuvieron con 200 µl del electrolito de referencia conteniendo diferentes concentraciones de NaCl (figuras 3A y 3B).

25

30 Determinación de cloruro en muestras conteniendo cloruro

Se realizaron los ensayos LSV con 200 µl de sudor sintético que contenía concentraciones de cloruro en el intervalo de 1 a 150 mM, y se emplearon los picos de reducción para construir la curva de calibración. Se ensayaron diferentes muestras

que contenían cloruro empleando el sensor y el método de la invención (A) y se corroboraron utilizando un sensor específico de cloruro convencional por el método potenciométrico (B). Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

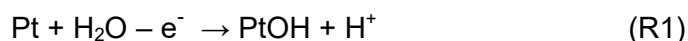
Muestra	B		A		
	[Cl ⁻] mM	Dil.	[Cl ⁻] mM	Dil.	
sudor	31,92±2,93	25	30,76±3,61	0	centrifugado
plasma	46,37±1,41	0	47,13±0,53	0	Sin tratar
	126,98±2,26	2	126,05±4,10	3	sin tratar
orina	63,67±2,89	0	60,81±4,88	10	sin tratar
sol. salina	141,10±3,10	2	141,35±3,46	0	sin tratar
agua mar	605,48±10,95	25	622,40±15,92	25	sin tratar
caldo pollo	134,00±1,16	2	122,36±10,10	3	centrifugado
galletas	44,29±1,77	0	47,11±2,76	0	calcinación
Sol = solución, Dil = dilución					

5

Estos resultados muestran que el procedimiento de la invención es aplicable a todo tipo de muestras líquidas, siendo útil en los campos alimenticios, biológicos, sanitarios, ambientales y farmacéuticos.

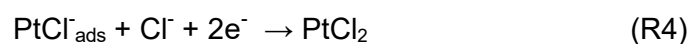
REIVINDICACIONES

- 1.-Procedimiento para la determinación de ion cloruro en una muestra líquida empleando un sensor de detección de ion cloruro, del tipo constituido por un electrodo de trabajo (2), un electrodo auxiliar o contraelectrodo (1) y un electrodo referencia (3), incluyendo los electrodos un contacto (1.3,2.3,3.3), un tramo conductor (1.2,2.2,3.2) y un área activa (1.1,2.1,3.1), todos los electrodos serigrafiados con una tinta de materiales conductores sobre una lámina plástica (4), estando serigrafiados los tramos conductores (1.2,2.2,3.2), el contraelectrodo (1) y el electrodo de trabajo (2) con una tinta conductora de platino y el de referencia (3) con una tinta de Ag/AgCl en el área activa (3.1) e incluyendo el sensor de detección un material aislante serigrafiado (5) que lo cubre excepto en las áreas activas (1.1,2.1,3.1) de los electrodos y los contactos (1.3,2.3,3.3), comprendiendo el procedimiento:
- una etapa de activación del electrodo de trabajo (2), adicionándole para recubrir la superficie electródica de una disolución 0,1 M de KNO₃ y sometiéndole a 5 barridos cíclicos consecutivos de potencial entre -0,2 y 1,5 V;
 - una etapa de calibración consistente en recubrir la superficie electródica con una disolución estándar de tampón fosfato pH=6,2 conteniendo ion cloruro y aplicar una deposición anódica de 1,50 V durante 15 segundos; registrar el voltamperograma lineal llevando a cabo un barrido catódico; eliminar la disolución, y adicionar disoluciones patrón de ion cloruro preparadas en tampón fosfato de forma sucesiva, y construir la recta de calibrado representando el pico voltamperométrico en función de la concentración de cloruro; y
 - una etapa de medida consistente en adicionar un pequeño volumen de una disolución de muestra conteniendo ion cloruro a ensayar recubriendo el sistema electródico sobre el mismo electrodo y registrar el voltamperograma, trasladándolo a la recta de calibrado para determinar la concentración de cloruro en la muestra líquida.
- 2.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que en la etapa de activación se forma óxido de platino de acuerdo con las reacciones R1 y R2, complejándose el ion cloruro con la superficie del electrodo de trabajo (2) serigrafiado con la tinta conductora de platino de acuerdo con la reacción R3.





3.-Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la
 5 deposición anódica de la etapa de calibración se oxidan los complejos de cloro de
 acuerdo con la reacción R4, después de lo cual se reducen mediante
 voltamperometría de barrido lineal catódica, reciclando la superficie de óxido de
 acuerdo con la reacción R5.



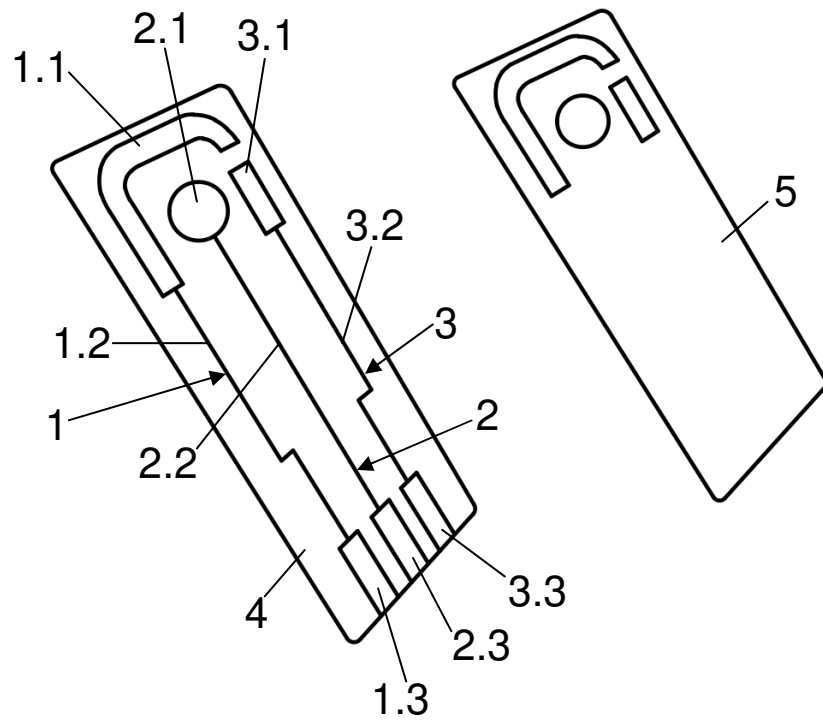


Fig.1

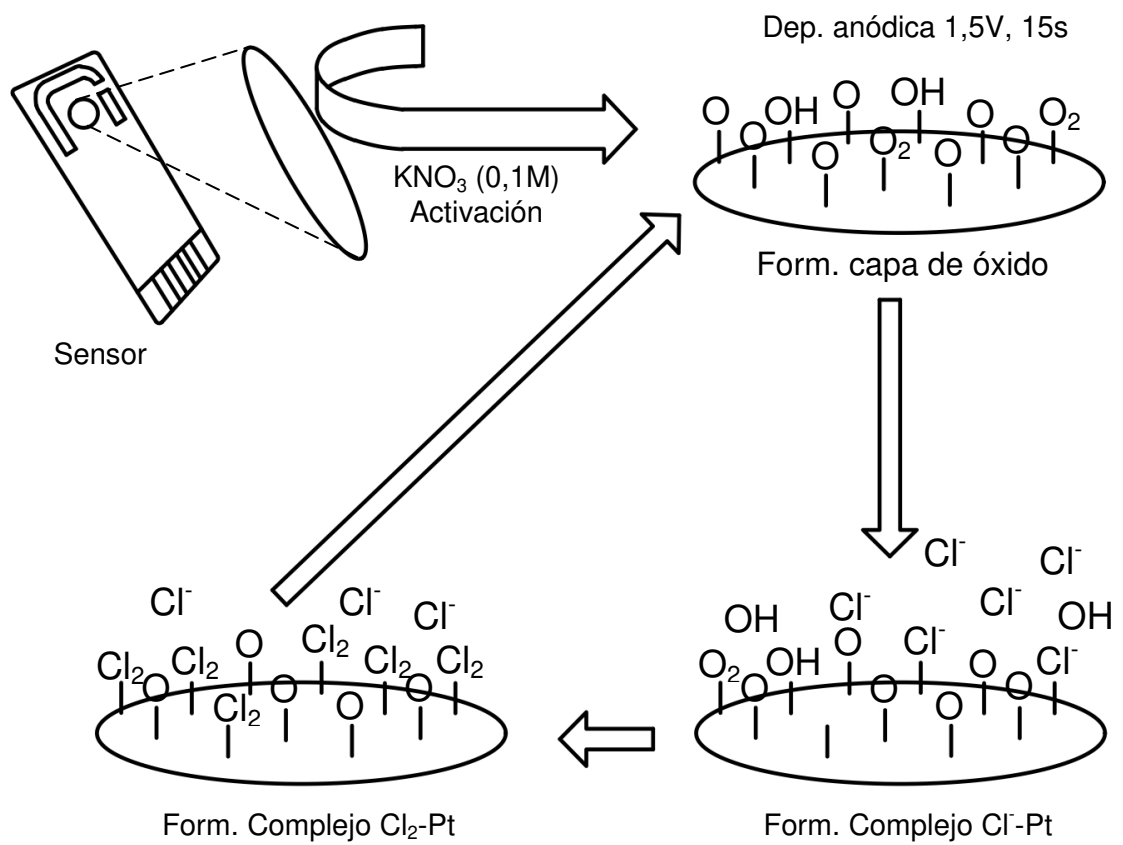


Fig.2

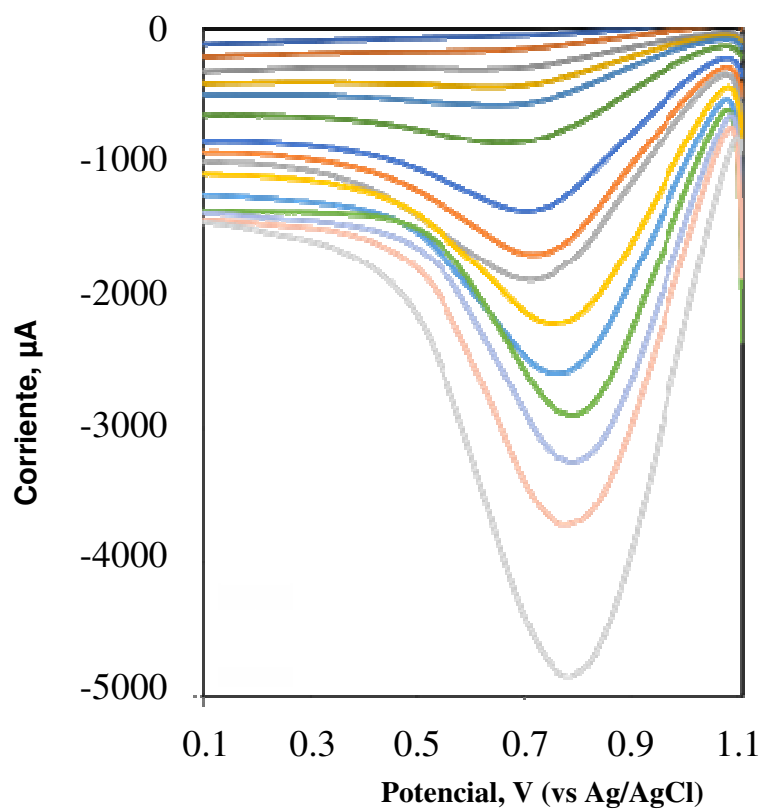


Fig.3A

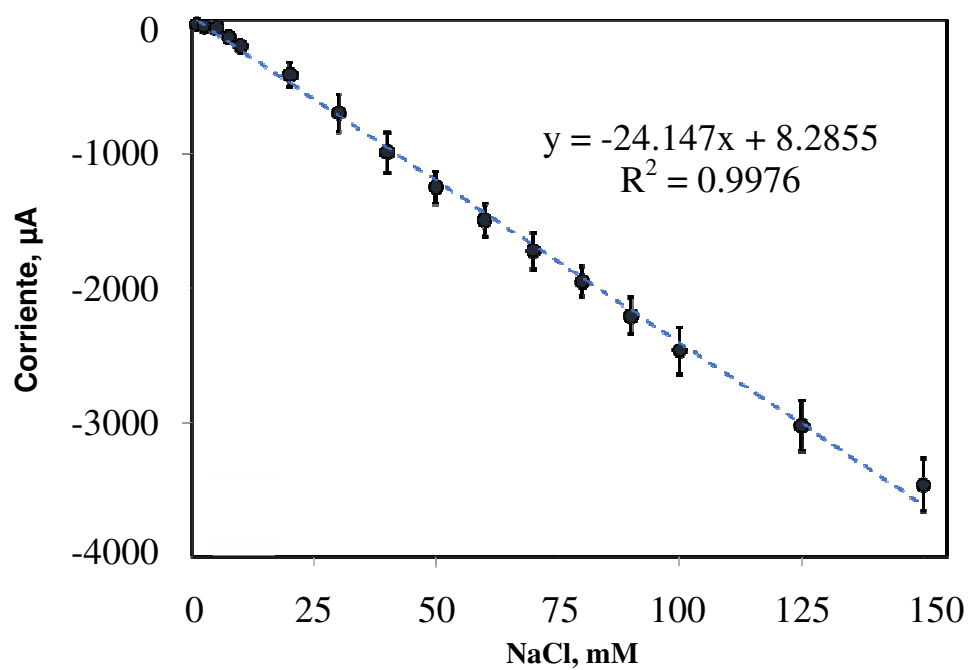


Fig.3B