

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 997 863**

51 Int. Cl.:

G01N 27/404 (2006.01)

G01N 33/18 (2006.01)

G01N 27/30 (2006.01)

G01N 27/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.05.2018 PCT/EP2018/061383**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.11.2018 WO18202793**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2018 E 18724498 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2024 EP 3619528**

54 Título: **Electrodos impresos nano- y/o microestructurados**

30 Prioridad:

03.05.2017 IT 201700046831

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

18.02.2025

73 Titular/es:

**TECNOSENS SRL (100.00%)
Via Francesco Antolisei 25
00173 Rome RM, IT**

72 Inventor/es:

**ARDUINI, FABIANA;
NEAGU, DANIELA;
TOMEI, MARIA RITA;
BOCELLA, ANTONIO y
MOSCONI, DANILA**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 997 863 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

Electrodos impresos nano- y/o microestructurados

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente divulgación se refiere a nuevos sensores electroquímicos y sondas que comprenden uno o más de dichos sensores, útiles para la medida en un fluido de un analito seleccionado del grupo consistente en: cloro libre, dióxido de cloro, cloro total y ácido peracético; caracterizados porque dicho sensor incluye por lo menos un electrodo impreso nano- o microestructurado con un nano- o micromaterial seleccionado del grupo que consiste en: nano- o micropartículas de negro de humo y/o nano- o micropartículas de un metal seleccionado del grupo consistente en oro, plata, platino, cobre y combinaciones o aleaciones de los mismos; útil para monitorizar la contaminación del agua y/o compuestos útiles para desinfectar el agua de uso doméstico o industrial, o el agua de las piscinas.

La presente invención se refiere a un kit de un sistema integrado para la gestión de los sensores descritos anteriormente, y el uso de dicho sistema integrado o kit para monitorizar la contaminación del agua y/o compuestos útiles para la desinfección del agua doméstica, industrial y de piscinas.

20 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los contaminantes biológicos del agua potable representan todavía hoy los compuestos responsables de las enfermedades infecciosas agudas.

Por lo tanto es necesario realizar un tratamiento de desinfección de las aguas destinadas al consumo humano.

El dióxido de cloro se usó inicialmente como blanqueante en la industria papelera; desde los años 50 también se emplea como desinfectante y algicida. Las propiedades desinfectantes del dióxido de cloro permanecen inalteradas en un amplio intervalo de pH y este producto no altera significativamente las características organolépticas del agua a la que se añade.

"Cloro libre" se define como la suma de las concentraciones del ion hipoclorito y del ácido hipocloroso, producidos ambos por la reacción de hidrólisis del hipoclorito sódico, el cloro gaseoso, el hipoclorito cálcico y los derivados del ácido isocianúrico (dicloroisocianurato sódico y ácido tricloroisocianúrico).

"Cloro total" se define como la suma del cloro libre inorgánico y del cloro combinado orgánico/inorgánico. Cuando en el agua hay nitratos de origen orgánico y/o compuestos de amoníaco, el cloro inorgánico reacciona formando cloraminas y su presencia constituye el cloro combinado. El cloro combinado puede clasificarse en cloro inorgánico combinado, derivado de la reacción con el amoníaco, y en cloro orgánico combinado, obtenido de la reacción entre el cloro y los compuestos nitrogenados, como los aminoácidos.

El ácido peracético es un compuesto orgánico líquido con un olor acre característico, empleado principalmente como desinfectante en las industrias alimentaria, cosmética y farmacéutica.

Su uso para el tratamiento de grandes superficies vegetales ha generado sin duda un interés considerable, gracias a su capacidad para resolver fácilmente algunos problemas de gestión, como la eliminación de bacterias en poco tiempo a temperatura ambiente y la ausencia de subproductos nocivos para la salud humana.

Sin embargo, el ácido peracético también presenta aspectos negativos relativos a su inestabilidad, aunque sin duda sigue siendo uno de los productos de desinfección más usados a escala industrial. De hecho, en el mercado existen soluciones de ácido peracético con diferentes concentraciones; siendo las más usadas las del 5% y el 15% en peso.

Para evaluar si la concentración de desinfectantes puede ser suficiente para garantizar una desinfección adecuada y, al mismo tiempo, no excesivamente alta para producir subproductos de reacción nocivos para los humanos en el agua tratada, debe monitorizarse la concentración de tales desinfectantes.

Hasta la fecha, en el mercado hay disponibles muchos instrumentos para la determinación del cloro libre, que usan la detección colorimétrica o electroquímica.

En particular, las sondas electroquímicas presentes en el mercado están constituidas por electrodos de oro clásicos acoplados a electrodos de referencia Ag/AgX, X = haluro (<http://www.etatronds.it>; <https://www.prominent.it/it>). Estas sondas presentan varios inconvenientes. En primer lugar, son muy caros porque se usa oro a granel para realizar el electrodo de trabajo. Además, después de algunas medidas es necesario limpiar la superficie del electrodo de trabajo.

En la bibliografía, diferentes estudios han informado con el propósito de desarrollar sensores electroquímicos para la determinación de cloro libre. Por ejemplo, en *Analytica Chimica Acta* (2005), 537: 293-298, se compararon los rendimientos de electrodos de platino, oro y carbono vítreo, alcanzándose un límite de detección (LOD) de 1 ppm usando un electrodo de platino. Este tipo de electrodos tienen el inconveniente de experimentar un proceso de pasivación de la superficie del electrodo en presencia de altas concentraciones de cloro libre. Además, la configuración del sensor no permite una fácil miniaturización (*Analytica Chimica Acta* (2005), 537: 293-298). Con el fin de desarrollar electrodos miniaturizados, en *Talanta* [(2016), 146: 410-416], se describen sensores de carbono serigrafiados, que requieren la electrodeposición de azul de Prusia, lo que dificulta una producción en masa fácil de los propios sensores.

Con referencia al cloro libre, el Instituto Italiano de la Salud establece que la detección espectrofotométrica es el método de referencia para la determinación del cloro libre. De hecho, el cloro, oxidando una solución de N,N-dietil-p-fenilendiamina (DPD), lleva a la producción del compuesto de Wurster, cuya absorbancia a 510 nm está relacionada con la concentración de cloro libre en la muestra.

Sin embargo, altas concentraciones del analito producen una formación de imina incolora e inestable, que provoca una pérdida de linealidad de la curva de calibración por encima de 1 ppm de oxidante. Además, este método permite la determinación del analito en un intervalo de 0,05-4 ppm (*Current Technology of Chlorine Analysis for Water and Wastewater* (2002) 17: 2-11; Ottaviani M, Bonadonna L. (Ed.). *Metodi analitici di riferimento per le acque destinate al consumo umano ai sensi del DL. Vo 31/2001. Metodi chimici*. Roma: Istituto Superiore di Sanita; 2007. (Informes ISTISAN 07/31).

Electrochemistry Communications 47 (2014) 63-66 describe un electrodo para medir el peróxido de hidrógeno, en el que el electrodo impreso está funcionalizado con negro de carbono y nanopartículas de azul de Prusia.

El documento US 6.627.058 se refiere a un electrodo para medir la glucosa, en el que el electrodo impreso está funcionalizado con negro de carbono y nanopartículas de azul de Prusia.

Microchim Acta (2016); Vol 183; # 10; 2799-2806 informa de un electrodo para medir peróxido de hidrógeno en el que sobre el electrodo impreso están presentes nanopartículas de plata, y dicho electrodo está funcionalizado mediante el uso de grafeno reducido y cerio IV.

El documento US 2014/083864A1 menciona un sensor útil para medir, entre otros, cloro o ácido peracético, en el que el electrodo impreso está cubierto con una tinta que contiene partículas metálicas conductoras. En esta solicitud de patente nunca se menciona ni se sugiere el uso de partículas metálicas nano- o microestructuradas, que habrían aumentado las características del electrodo.

El documento DE 4319002 describe un sensor para la medición de ácido peracético, en el que en el electrodo impreso puede haber micropartículas de platino.

El documento US 2006/249382A1 se refiere a un sensor electroquímico con un líquido iónico como electrolito y por lo menos un electrodo. El electrolito y por lo menos uno de los electrodos están en contacto directo con la atmósfera ambiente.

En los últimos años, la investigación en el campo de los sensores se ha centrado en la producción de electrodos serigrafiados modificados con nano- y/o micromateriales (nano- y microsensores). Entre las tecnologías usadas para la producción de serigrafías, la técnica de serigrafía es la más adecuada para la producción en masa de electrodos serigrafiados con costes reducidos.

En numerosas publicaciones científicas se describen sensores basados en el uso de electrodos serigrafiados usando la técnica de serigrafía, también modificados con nanomateriales para la medida de diferentes analitos en diferentes matrices (*Microchimica Acta* (2015) 182: 643-651; *Electroanalysis* (2014) 26: 931-939; *Electroanalysis* (2015) 27: 2230-2238; *Microchemistry Acta* (2016) 183: 2063-2083).

En el estado de la técnica se conoce que la producción de dispersiones estables de nanotubos de carbono, para la preparación de "sensores", requiere el uso de ácidos fuertes como el ácido nítrico y sustancias fuertemente oxidantes como el permanganato, que generan productos que requieren una eliminación adecuada.

Hasta la fecha, en el ámbito del control de la calidad del agua se sigue percibiendo fuertemente la necesidad de disponer de un sistema de monitorización del cloro libre, el cloro total, el dióxido de cloro y el ácido peracético que:

- se integre en un sistema miniaturizado;
- sea de bajo coste;
- sea adecuado para la aplicación in situ;
- sea fácil de usar incluso por personas no cualificadas;

- durante los procesos de producción no requiera el uso de ácidos fuertes y/o agentes fuertemente oxidantes que generen productos altamente contaminantes que deban ser eliminados adecuadamente.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

5 La presente invención está dirigida a un kit que comprende una sonda electroquímica, de acuerdo con la reivindicación 1, y su uso de acuerdo con la reivindicación 4. También se divulga en la presente, un electrodo impreso, nano- y/o microestructurado, para la medida, en fluidos, de un analito seleccionado del grupo consistente en: dióxido de cloro, cloro libre, cloro total y ácido peracético, caracterizado porque se prepara usando nano- o micropartículas de negro de humo y/o nano- o micropartículas de un metal seleccionado del grupo consistente en oro, plata, platino, cobre y combinaciones o aleaciones de los mismos.

10 Se divulga además un sensor electroquímico que comprende por lo menos un electrodo impreso como se ha definido anteriormente. En particular, dicho sensor comprende

15 - por lo menos un "grupo de electrodos impresos", en el que dicho "grupo de electrodos impresos" comprende por lo menos un electrodo de trabajo; por lo menos un electrodo de referencia; y por lo menos un electrodo auxiliar;

20 y se caracteriza porque:

25 - el electrodo de trabajo se funcionaliza/activa/prepara usando nano- o micropartículas de negro de humo; y/o nano- o micropartículas de un metal seleccionado del grupo que consiste en oro, plata, platino, cobre y combinaciones o aleaciones de los mismos, preferiblemente oro que tenga un diámetro medio de 1 µm, en donde la cantidad de nano- o micropartículas de negro de humo, y/o partículas metálicas depositadas en el electrodo de trabajo es de 0,1 a 50 µl, preferiblemente de 1 a 20 µl, más preferiblemente es de 2 a 10 µl, y en el que el depósito (sobre el electrodo de trabajo) se realiza mediante aplicaciones consecutivas de 2 µl cada una.

30 El electrodo de referencia y el contraelectrodo pueden estar situados en el otro lado del electrodo impreso, es decir, expuestos al depósito (en otras palabras, electrodo diferente en lado diferente del electrodo impreso).

35 Se divulga además un sensor electroquímico nano- y/o microestructurado; que comprende por lo menos un "grupo de electrodos impresos" que contiene por lo menos un electrodo de trabajo; por lo menos un electrodo de referencia; y por lo menos un electrodo auxiliar; dicho grupo de electrodos impresos se caracteriza además porque comprende por lo menos un orificio (21) que permite el paso del gel contenido en el depósito (12) y que actúa como electrolito de contacto (véase la Figura 1d).

40 Preferiblemente, el electrodo de trabajo se activa/prepara con micropartículas metálicas seleccionadas del grupo que consiste en oro, plata, platino, cobre y combinaciones o aleaciones de los mismos, que tienen un diámetro medio de 20 a 0,05 µm; preferiblemente de 10 a 0,3 µm; más preferiblemente (aproximadamente) 1 µm; y

45 - el electrodo auxiliar se prepara, durante el proceso de impresión, usando una tinta que contiene un material a base de carbono, preferiblemente grafito; o,
- el electrodo de trabajo (perteneciente al "grupo de electrodos impresos") al final del proceso de impresión como se describe, por ejemplo, en Analytica Chimica Acta 707 (2011) 171- 177; se funcionaliza mediante "depositado por goteo, como se describe, por ejemplo, en Electroanalysis 24 (2012) 743 - 751;

usando:

50 - nanomateriales seleccionados del grupo que consiste en negro de humo o nanomateriales metálicos seleccionados del grupo que consiste en oro, plata, platino, cobre y combinaciones o aleaciones de los mismos; se prefieren nanopartículas de oro, obtenidas, por ejemplo, como se describe en Sensors and Actuators B (2015) 212: 536-543;
en el que la cantidad de nano- o micropartículas de negro de humo, o partículas metálicas depositadas sobre el electrodo de trabajo es de 0,1 a 50 µl; preferiblemente de 1 a 20 µl; más preferiblemente de 2 a 14 µl; y
55 en el que el depósito se realiza en aplicaciones consecutivas de 2 µl cada una.

Los electrodos impresos obtenidos por depositado por goteo, con el proceso descrito anteriormente se caracterizan además porque:

60 - la medida de cloro libre se realiza aplicando a los electrodos un potencial de -0,2 a + 0,4 V; preferiblemente de -0,2 a + 0,1 V; lo más preferible de -0,1 V frente a Ag/AgCl;
- la medida del dióxido de cloro se realiza aplicando a los electrodos un potencial de +0,02 a +1 V; preferiblemente de +0,01 a +0,5 V; lo más preferible de +0,1 V frente a Ag/AgCl;
65 - la medida del cloro total se realiza aplicando a los electrodos un potencial de 0 a + 1 V; preferiblemente de +0,2 a +0,8 V, lo más preferible de +0,3 a +0,6 V frente a Ag/AgX;

- la medida de ácido peracético se realiza aplicando a los electrodos un potencial de -0,3 a 0 V; preferiblemente de -0,1 a 0 V; lo más preferible de -0,1 V frente a Ag/AgCl;

5 mientras que las sondas o sensores obtenidos usando la tinta que contiene micropartículas metálicas, de acuerdo con el proceso descrito anteriormente, se caracterizan porque:

- la medida de cloro libre se realiza aplicando a los electrodos un potencial de 0 a + 1 V; preferiblemente de +0,2 a + 0,8 V; lo más preferible de +0,5 V frente a Ag/AgX;

10 - la medida de dióxido de cloro se realiza aplicando a los electrodos un potencial de 0 a +1 V; preferiblemente de +0,2 a +0,8 V; lo más preferible de +0,3 a + 0,5 V frente a Ag/AgX;

- la medida del cloro total se realiza aplicando a los electrodos un potencial de 0 a +1 V; preferiblemente de +0,2 a +0,8 V, lo más preferible de + 0,3 a +0,6 V frente a Ag/AgX;

15 - la medida de ácido peracético se realiza aplicando a los electrodos un potencial de -0,5 a 0 V; preferiblemente de -0,3 a 0 V; lo más preferible de -0,2 V frente a Ag/AgCl.

Se divulga además una sonda que comprende uno o más sensores electroquímicos descritos anteriormente.

También se divulga un método para preparar un sensor electroquímico nano- y/o microestructurado; que comprende:

20 por lo menos un "grupo de electrodos impresos" que contiene por lo menos un electrodo de trabajo; por lo menos un electrodo de referencia; y por lo menos un electrodo auxiliar; en el que dicho grupo de electrodos impresos se caracteriza porque comprende por lo menos un orificio (21) que permite el paso a través del mismo del gel contenido en el depósito (12) y que actúa como electrolito de contacto (véase la Figura 1d).

25 Preferiblemente, el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia se preparan, durante el proceso de impresión, usando una tinta que contiene unas micropartículas metálicas seleccionadas del grupo que consiste en oro, plata, platino, cobre y combinaciones o aleaciones de los mismos, que tienen un diámetro medio de 20 a 0,05 µm; preferiblemente de 10 a 0,3 µm; más preferiblemente (aproximadamente) 1 µm.

30 y
- el electrodo auxiliar se prepara, durante el proceso de impresión, usando una tinta que contiene un material a base de carbono; se prefiere el grafito;

35 o (alternativamente):

-el electrodo de trabajo (perteneciente al "grupo de electrodos impresos"), al final del proceso de impresión, se funcionaliza mediante "depositado por goteo" usando:

40 - nanomateriales seleccionados del grupo que consiste en negro de humo o nanomateriales metálicos seleccionados del grupo que consiste en oro, plata, platino, cobre y combinaciones o aleaciones de los mismos; se prefieren las nanopartículas de oro, obtenidas, por ejemplo, como se describe en Sensors and Actuators B (2015) 212: 536-543;

45 en el que la cantidad de nano- o micropartículas de negro de humo, o partículas metálicas depositadas sobre el electrodo de trabajo es de 0,1 a 50 µl; preferiblemente de 1 a 20 µl; lo más preferible de 2 a 14 µl;

y en el que el depósito se realiza en aplicaciones consecutivas de 2 µl cada una.

50 Los electrodos impresos obtenidos por depositado por goteo, con el proceso descrito anteriormente se caracterizan además porque:

- la medida de cloro libre se realiza aplicando a los electrodos un potencial de -0,2 a + 0,4 V; preferiblemente de -0,2 a + 0,1 V; lo más preferible de -0,1 V frente a Ag/AgCl;

55 - la medida de dióxido de cloro se realiza aplicando a los electrodos un potencial de +0,02 a +1 V; preferiblemente de +0,01 a +0,5 V; lo más preferible de +0,1 V frente a Ag/AgCl;

- la medida del cloro total se realiza aplicando a los electrodos un potencial de 0 a + 1 V; preferiblemente de +0,2 a +0,8 V, lo más preferible de +0,3 a +0,6 V frente a Ag/AgX;

60 - la medida de ácido peracético se realiza aplicando a los electrodos un potencial de -0,3 a 0 V; preferiblemente de -0,1 a 0 V; lo más preferible de -0,1 V frente a Ag/AgCl;

mientras que las sondas o sensores obtenidos usando la tinta que contiene micropartículas metálicas, de acuerdo con el proceso descrito anteriormente, se caracterizan porque:

65 - la medida de cloro libre se realiza aplicando a los electrodos un potencial de 0 a + 1 V; preferiblemente de +0,2 a + 0,8 V; lo más preferible de +0,5 V frente a Ag/AgX;

- la medida de dióxido de cloro se realiza aplicando a los electrodos un potencial de 0 a +1 V; preferiblemente de +0,2 a +0,8 V; lo más preferible de +0,3 a + 0,5 V frente a Ag/AgX;
- la medida del cloro total se realiza aplicando a los electrodos un potencial de 0 a +1 V; preferiblemente de +0,2 a +0,8 V, lo más preferible de + 0,3 a +0,6 V frente a Ag/AgX;
- la medida de ácido peracético se realiza aplicando a los electrodos un potencial de -0,5 a 0 V; preferiblemente de -0,3 a 0 V; lo más preferible de -0,2 V frente a Ag/AgCl.

La presente divulgación se refiere a un kit que comprende por lo menos una sonda electroquímica como la descrita anteriormente y que comprende además:

- por lo menos un portasondas;
- por lo menos una depósito de electrolito;
- por lo menos una solución o gel electrolítico;
- por lo menos una membrana hidrófoba o hidrófila; y
- por lo menos un control, aplicación y/o unidad transferencia de datos electrónicos.

El kit de acuerdo con la invención se define en la reivindicación 1.

Dicho kit es útil para realizar mediciones continuas de una manera muy bien conocida por los expertos en la técnica.

De acuerdo con la presente invención, el sensor comprende un electrodo impreso, como se ha definido anteriormente, y preferiblemente consiste en un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia, un contraelectrodo y un dispositivo electrónico que tiene la tarea de configurar el grupo de electrodos y de adquirir y decodificar la señal de corriente procedente del grupo de electrodos, en el que la señal de salida puede ser una señal en voltaje y/o corriente y/o digital y/o LAN y/o conexión de radiofrecuencia.

El sensor es adecuado para ser usado para determinaciones analíticas individuales (véase la Figura 1a) o insertarse en línea para la monitorización continua de los analitos (véanse las Figuras 1b y 1c).

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

En la Figura 1a se muestra la sonda útil para una detección individual de un analito, que comprende:

- el grupo de electrodos impresos (1);
- la pantalla de medición (2);
- el cuerpo central del dispositivo (3);
- el recipiente del líquido a analizar (4).

En la Figura 1b se presenta la sonda según la invención, para una detección continua del analito que se está examinando.

La Figura 1c muestra un detalle en sección de la sonda para una detección continua del analito que se está examinando, que comprende:

- una estructura de soporte de la cápsula (9);
- un sensor impreso (electrodo de trabajo o electrodo de referencia o electrodo auxiliar) (10);
- un miembro de membrana hidrófobo o hidrófilo (11);
- una solución de gel de electrolito (12);
- un cuerpo sensor (13), que contiene la gestión electrónica o el sistema del sensor;
- contactos (14) para la conexión con la cápsula;
- contactos (15) para la conexión con el cuerpo del sensor (13);
- un cable de conexión del electrodo serigrafiado (16) (en total los cables de conexión son tres, uno para cada electrodo);
- un tabique de separación (20).

La Figura 1d muestra el sensor impreso (electrodo de trabajo/electrodo de referencia/electrodo auxiliar) (10), en el que hay unos orificios (21) que permiten el paso a través de ellos del gel contenido en el depósito (12) y actúan como electrolito de contacto.

La Figura 1e muestra un ejemplo de portasondas útil para contener por lo menos un objeto de sonda de la presente divulgación, en la que:

- (17) representa un caudalímetro (para el control de los parámetros de flujo);
- (18) representa la sonda o electrodo de pH conocido en la técnica; y

(19) representa la sonda divulgada anteriormente.

Para los expertos en la técnica es evidente que un portasondas puede consistir en un único módulo (19), si se realiza un control de los parámetros de flujo en sentido ascendente; en caso contrario puede consistir en el módulo (17) y (19); o del módulo (17), (19) y por lo menos un módulo adicional en el que insertar las una o más sondas para la medición adicional del analito.

Las Figuras 2a y 2b muestran el grupo de electrodos impresos (1), tanto desmontado (Figura 2a) como montado (Figura 2b) que comprende:

- un sustrato o soporte flexible (5), sobre el que se imprime el electrodo;
- tres pistas conductoras metálicas (6), una de las cuales constituye en su extremo el electrodo de referencia (6a);
- tres pistas de grafito (7) (y/u otro material adecuado, conocido en la técnica), una de las cuales en su extremo está nano- o microestructurada de acuerdo con la invención y constituye el electrodo de trabajo (7a) y otra de las cuales en su extremo constituye el electrodo auxiliar (7b); y
- una capa aislante (8).

Se muestran figuras obtenidas por microscopía electrónica de los electrodos impresos, antes (Figuras 3a y 3b) y después (Figuras 3c y 3d) de la modificación por depositado por goteo con la dispersión de Negro de Humo (CB). En las Figuras 3c y 3d se evidencia claramente el depósito de nanopartículas de CB que cubren por completo la superficie del electrodo de trabajo.

La Figura 4 muestra la unidad de control y/o accionamiento (conocida en la técnica) que tiene la función de recopilar los datos detectados por las varias sondas periféricas y de activar las bombas dosificadoras para modificar, en su caso, tales datos. El control de estos parámetros (cloro libre, dióxido de cloro, cloro total, ácido peracético y/o pH) puede realizarse manual o automáticamente, localmente o usando un control remoto de los parámetros.

La presencia de una pantalla, opcionalmente táctil, localmente o en remoto, mejora la gestión del "sistema"; para más información sobre la unidad de control y/o implementación, puede ser útil el siguiente enlace:
http://www.etatronics.it/dettaglio_prodotto.php?id=187&super=18&cat=ESELECT

En las figuras 5a, 5b, 5c y 5d se informa de

- la tendencia en las respuestas amperométricas de los electrodos modificados con 2, 4, 6, 8 y 10 μl de CB (2 μl por n veces) a un potencial fijo de 0,25 V frente a Ag/AgCl para concentraciones de hipoclorito sódico (cloro libre) que varían entre 0,1 y 1060 ppm (Figura 5a). La sensibilidad (barras negras) y el RSD% (barras grises) se muestran en la Figura 5a. Al aumentar la cantidad de nanopartículas de CB depositadas en el electrodo de trabajo, se ha observado un aumento de la respuesta amperométrica. Se ha elegido un volumen de CB de 10 μl , ya que este valor permitió obtener el mejor resultado en términos de repetibilidad, estabilidad de la señal y sensibilidad.
- la tendencia de las respuestas amperométricas variando el intervalo de potencial de -0,2 V a 0,4 V frente a Ag/AgCl (Figura 5b). El mejor resultado en términos de sensibilidad se obtuvo aplicando un potencial de - 0,1 V frente a Ag/AgCl con una RSD% interelectrodo igual al 6%;
- la tendencia de las respuestas amperométricas variando el pH en un intervalo entre 2 y 12 (Figura 5c). El valor de pH 5 permite obtener una medición sensible y precisa;
- la tendencia de las respuestas amperométricas después de los cambios de fuerza iónica (Figura 5d). El tampón Britton-Robinson 0,02 M + KCl 0,02 M resultó ser la mejor solución a utilizar.

Las Figuras 6a y 6b muestran los datos obtenidos (curva amperométrica con ecuación relativa y curva de calibración - inserto) relativos a la repetibilidad interelectrodo (figura 6a) e intraelectrodo (figura 6b).

En particular, las mediciones llevadas a cabo usando el mismo electrodo o electrodos diferentes dieron una respuesta similar, lo que demuestra la repetibilidad del sistema.

La curva de calibración se obtuvo informando del valor medio (n = 3) de la corriente registrada en función de la concentración de hipoclorito en solución tampón Britton Robinson 0,02 M + KCl 0,02 M pH = 5, aplicando durante las pruebas amperométricas un potencial de -0,1 V.

A partir de los resultados obtenidos, se observó una excelente repetibilidad interelectrodo e intraelectrodo; el mismo sensor fue capaz de detectar un intervalo de concentraciones de cloro comprendido entre 0,05 y 200 ppm.

La Figura 7 muestra los resultados obtenidos en el estudio de interferencias mediante la evaluación de posibles especies iónicas interferentes (iones NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- y Cl^-). Estos iones pueden estar presentes en el agua de las piscinas durante los tratamientos de mantenimiento. Los resultados obtenidos muestran que la presencia de los iones no modificó la respuesta del sensor frente al analito y, sobre todo, el/ sensor o sensores no mostraron una respuesta electroquímica frente a ellos.

En las Figuras 8a y 8b se informa de los resultados obtenidos para el sensor de dióxido de cloro; en detalle, el estudio voltamétrico en B.R. 0,02 M + KCl 0,02 M, pH = 2 en ausencia (línea discontinua) y en presencia (línea continua) de analito con sensor no modificado (línea negra) y modificado con CB (línea gris) (Figura 8a); en este caso la solución estándar de dióxido de cloro se preparó usando el reactivo h.

La Figura 8b informa de los resultados obtenidos del estudio amperométrico realizado aplicando un potencial de 0 V frente a AgCl y usando un sensor modificado con varias cantidades de CB (Figura 8b).

En las Figuras 9a y 9b se muestran los datos obtenidos del estudio de la concentración de cloro dióxido en función del pH en tampón B.R. 0,02 M + KCl 0,02 M mediante análisis espectrofotométrico (barras negras, concentración instantánea, barras grises, después de 24 h) (Figura 9a).

En la Figura 9b se muestra el estudio de voltametría cíclica para confirmar los datos obtenidos espectrofotométricamente en B.R. 0,02 M + KCl 0,02 M, en ausencia (línea discontinua) y en presencia de analito a pH 4 (línea gris) y pH = 2 (línea negra).

En la Figura 10, se informa del estudio amperométrico interelectrodo para la medición de dióxido de cloro obtenido con tres electrodos diferentes (los amperogramas gris claro, gris oscuro y negro muestran la respuesta para cada electrodo diferente), aplicando un potencial de 0,1 V frente a Ag/AgCl en tampón Britton- Robinson 0,02 M + KCl 0,02 M pH = 2. Inserto: línea de calibración obtenida como un promedio de las corrientes obtenidas de tres electrodos diferentes en función de la concentración del analito (0,1 - 10 ppm); usando "el reactivo h" para preparar la solución patrón de dióxido de cloro.

En las Figuras 11a, 11b, 11c y 11d se informa de los resultados obtenidos de los estudios amperométricos por el sensor para la medición de ácido peracético, realizados para la elección de los parámetros operativos:

- optimización de la cantidad de nanopartículas de oro depositadas sobre la superficie de trabajo en tampón de acetato 0,1 M, pH = 5,4 y E = -0,1 V,
- optimización del potencial aplicado con 6 µl de nanopartículas de oro en tampón de acetato 0,1 M y pH = 5,4,
- optimización del pH con 6 µl de nanopartículas de oro en tampón de acetato 0,1 M y E = - 0,1 V,
- optimización de la fuerza iónica de la solución de trabajo con 6 µl de nanopartículas de oro en tampón acetato pH = 5,4 y E = -0,1.

La Figura 12 muestra un diagrama de bloques del sistema en el que se optimizó la sonda y se integró con un potenciostato, desarrollado para permitir un medición automática del cloro libre. Dentro de la sonda, había un bloque que proporcionaba el acondicionamiento, procesamiento y transmisión de los datos provenientes de los electrodos usando esquemas eléctricos y software bien conocidos en la técnica.

La Figura 13 muestra el sistema de comunicación entre el sensor y el amplificador operacional. De hecho, el sistema de acondicionamiento de señal preveía el uso de amplificadores operacionales para mantener constante el voltaje y medir la corriente.

El amplificador operacional era capaz de desacoplar el sistema de control del microcontrolador del sistema de medición.

La Figura 14 muestra el sistema de comunicación entre el microcontrolador y el amplificador operacional. El sistema de procesamiento proporciona un intercambio de datos continuo entre el microcontrolador y los amplificadores operacionales a través de ADC y DAC de 12 bits. El microcontrolador, usando el DAC, proporciona continuamente el voltaje de trabajo que debe aplicarse a los electrodos. El amplificador operacional se usa para transformar la corriente procedente de los electrodos. Esta corriente se transforma en voltaje y se mide a través del ADC presente en el micro.

A la salida del sistema electrónico se genera una señal que, a su vez, se envía al control y/o a la unidad de control de implementación. Esta señal es proporcional a la concentración de analito medida.

El circuito del potenciostato y el microcontrolador que adquiere la señal en corriente proveniente del conjunto de electrodos (bien conocidos en la técnica y fácilmente replicables por un experto del sector), constituyen un sistema que permite la medición de concentraciones particulares de analitos; el dispositivo que gestiona la lógica del sistema es un microcontrolador bien conocido en la técnica.

En la Figura 15, se informa del algoritmo operativo del programa, fácilmente escrito por un técnico experto en la técnica. El programa principal (véase también la Figura 12) proporciona, después de la asignación de Pin, la declaración de las variables usadas en el mismo, incluyendo la variable de voltaje de trabajo a la que se someten los electrodos. Después de establecer la variable de voltaje de trabajo, el programa comenzará a medir la corriente entre los electrodos proporcionando un voltaje de entrada al microcontrolador. El programa también permite elegir el tipo de señal de salida.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla.

MATERIALES Y MÉTODOS

5 Instrumentos

Agitador magnético, Hanna instruments
pH-metro digital 334-B, Amel Instrument
Balanza analítica, Sartorius

10 Impresora serigráfica de precisión multiuso de alto rendimiento DEK 245, DEK, Weymouth, Reino Unido
Sonicator Falc

Potenciostato/galvanostato portátil PalmSens Instrument, Eco Chemie, Utrecht, Olanda con software PSTrace 4.4

15 Reactivos

a) Tinta de grafito, Electrodeag 423 SS
b) Tinta plateada, Electrodeag 477 SS
c) Tinta dorada, Dupont BQ331
d) Tinta aislante, Gwen Group t D2070423P5

20 e) Tinta aislante, Electrodeag PF 455B

f) Sustrato de poliéster, Autostat HT5

g) Nanopartículas de oro, Stream Chemicals Ref. 79-0180.

h) Mezcla de liberación de dióxido de cloro Aldrich chemical Company, [7758-19-2].

25 **EJEMPLO 1**

Procedimiento de preparación de un sensor funcionalizado útil para la medición del cloro libre usando el método de depositado por goteo.

30 Para la preparación del sensor funcionalizado para la medición de cloro libre, como "producto de partida", se usó un sensor o electrodo no funcionalizado; la funcionalización se llevó a cabo depositando sobre la superficie del electrodo de trabajo 10 μl (5 depósitos de 2 μl cada una) de una dispersión de CB (Negro de humo N 220 de Cabot Ravenna Italia); la dispersión se preparó colocando 1 mg de CB en 1 ml de una solución de agua y dimetilformamida (1:1); antes de su uso, esta dispersión se sonicó durante una hora a 59 KHz; con lo que se obtuvo un electrodo
35 funcionalizado para la detección de cloro libre.

El líquido a analizar (para la detección de cloro libre), antes de la lectura, se colocó en una solución de trabajo, que consistía en un tampón Britton-Robinson + KCl a pH 5, con una fuerza iónica de 0,02 M Britton-Robinson y 0,02 M para el KCl. Para la medida se aplicó un potencial de -0,1 V frente a Ag / AgCl.

40 El electrodo de cloro libre se caracterizó desde el punto de vista analítico para determinar el intervalo lineal, la sensibilidad y la repetibilidad inter- e intraelectrodo. La curva de calibración se obtuvo informando del valor medio ($n = 3$) de la corriente registrada en función de la concentración de cloro libre en solución tampón Britton Robinson 0,02 M + KCl 0,02 M pH = 5, aplicando, durante las pruebas amperométricas, un potencial de -0,1 V, obteniéndose una sensibilidad de $0,32 \pm 0,02 \mu\text{A/ppm}$ y RSD% = 6%. Los resultados obtenidos muestran una excelente repetibilidad inter- (Figura 6a) e intraelectrodo (Figura 6b); el sensor fue capaz de detectar un intervalo de concentración de cloro libre entre 0,05 y 200 ppm.

45 También se observó una respuesta similar usando ácido tricloroisocianúrico como patrón: $0,36 \pm 0,01 \mu\text{A/ppm}$ y RSD% = 3%.

El límite de detección (LOD) del sensor, calculado como $S/N = 3$, fue igual a 0,01 ppm y el LOQ = 0,03 ppm obtenido a partir de $S/N = 10$.

55 **EJEMPLO 2**

Procedimiento de preparación de un sensor funcionalizado útil para la medición de cloro libre, en donde el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia se preparan, durante el proceso de impresión, usando una tinta que contiene un metal (el electrodo auxiliar se prepara con métodos conocidos en la técnica usando una tinta que contiene grafito).

60 Para la preparación del sensor funcionalizado para la medición del cloro libre, se usó como "producto de partida" el sensor o electrodo no funcionalizado, para el que se usó como electrodo de trabajo una tinta a base de micropartículas de oro.

65 Para la medición se usó una solución de electrolito que consistía en un sistema tampón, preferiblemente

fosfato, borato, acetato, citrato, o mezclas de los mismos, sobre la base del campo de aplicación del sensor, más preferiblemente se usa un tampón que mantiene el valor de pH en un intervalo de 2 a 12, un electrolito de soporte preferiblemente una sal halogenada en relación con el tipo de electrodo de referencia del sensor y con el analito a determinar a una concentración variable más preferiblemente entre el 1% y el 15%; y si es necesario.

Para la medición a los electrodos se aplicó un potencial de +0,5 V frente a Ag/AgX.

Usando este electrodo, pasamos a la caracterización analítica para determinar el rango/intervalo de linealidad y la repetibilidad entre electrodos que fueron de 0-20 ppm y del 2%, respectivamente. Además, la sensibilidad resultó ser de 400 nA/ppm.

EJEMPLO 3

Procedimiento de preparación de un sensor funcionalizado para la medición de dióxido de cloro mediante usando el método de depositado por goteo.

Para la preparación del sensor funcionalizado, como "producto de partida" se usó un sensor no funcionalizado; la funcionalización se llevó a cabo usando 2 μ l de nanopartículas de negro de humo (preparadas como se describe en el Ejemplo 1) (Figura 8).

Para la medición, se usó una solución de trabajo que consistía en tampón Britton-Robinson + KCl a pH 2 (Figura 9) con una fuerza iónica de 0,02 M tanto para Britton-Robinson como para KCl (Figura 9); aplicando a los electrodos un potencial de +0,1 V frente a Ag / AgCl.

La solución patrón de dióxido de cloro se preparó usando el reactivo h, mezcla de liberación de dióxido de cloro,

Usando los parámetros de funcionamiento descritos anteriormente, se obtuvo un electrodo funcionalizado.

El electrodo de dióxido de cloro se caracterizó desde el punto de vista analítico para determinar el intervalo lineal, la sensibilidad y la repetibilidad inter- e intraelectrodo. La curva de calibración se obtuvo informando del valor medio ($n = 3$) de corriente registrada en función de la concentración de dióxido de cloro en solución tampón de Britton Robinson 0,02 M + KCl 0,02 M, pH 2, aplicando durante los ensayos amperométricos un potencial de +0,1 V con una sensibilidad de $13,4 \pm 0,3$ nA/ppm (Figura 10).

A partir de los datos obtenidos, se observó una excelente repetibilidad inter-(RSD% = 2,2) intra (RSD% = 2,7) electrodo; el sensor fue capaz de detectar un intervalo de concentración de dióxido de cloro entre 0,1 y 10 ppm.

El límite de detección (LOD) del sensor fue igual a 0,03 ppm y el LOQ = 0,1 ppm.

Por último, el sensor también demostró su validez en agua de piscina. Como el agua de piscina es una matriz compleja, fue necesario diluir la muestra y el factor de dilución elegido, como compromiso entre sensibilidad y bajo efecto matriz, fue igual a 1: 5 v/v en solución tampón. La sensibilidad obtenida fue de $5,4 \pm 0,4$ nA/ppm. La precisión del sensor se evaluó usando el método de recuperación, obteniéndose un porcentaje de recuperación del 78 ± 8 %.

Alternativamente, es posible sintetizar la solución patrón de dióxido de cloro usando clorito sódico y ácido clorhídrico, el electrodo funcionalizado, útil para la determinación de dióxido de cloro, mostró una sensibilidad mejorada igual a 278 ± 65 nA/ppm.

EJEMPLO 4

Procedimiento de preparación de un sensor funcionalizado para la medición de dióxido de cloro en donde el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia se preparan, durante el proceso de impresión, usando una tinta que contiene metal.

Para la preparación del sensor funcionalizado para la medición de dióxido de cloro se usó, como "producto de partida", el sensor o electrodo no funcionalizado, para cuyo electrodo de trabajo se usó una tinta a base de micropartículas de oro.

Para la medición se usó una solución de electrolito, que consistía en un sistema tampón, preferiblemente fosfato, borato, acetato, citrato, o mezclas de los mismos, sobre la base del campo de aplicación del sensor, más preferiblemente se usa un tampón que mantiene el valor de pH en un intervalo de 2 a 12, un electrolito de soporte preferiblemente una sal halogenada en relación con el tipo de electrodo de referencia del sensor y con el analito a determinar a una concentración variable más preferiblemente entre el 1% y el 15%; y si es necesario.

Para la medición se aplicó un potencial de +0,3 a + 0,5 V frente a Ag/AgX.

El electrodo de dióxido de cloro se caracterizó desde el punto de vista analítico para determinar el intervalo lineal y la repetibilidad interelectrodo, obteniéndose un intervalo lineal hasta 10 ppm con una buena repetibilidad interelectrodo (RSD% = 5%).

EJEMPLO 5

Procedimiento de preparación de un sensor funcionalizado para la medición del cloro total usando el método de depositado por goteo.

Para la preparación del sensor funcionalizado para la medición de cloro total, como "producto de partida", se usó el sensor no funcionalizado; la funcionalización se llevó a cabo usando 6 µl de nanopartículas de oro (reactivo g).

Para la medición se usó una solución de electrolito que consistía en un sistema tampón, preferiblemente fosfato, borato, acetato, citrato, o mezclas de los mismos, sobre la base del campo de aplicación del sensor, más preferiblemente se usa un tampón que mantiene el valor de pH en un intervalo entre 2 y 8), un electrolito de soporte preferiblemente una sal halogenada en relación con el tipo de electrodo de referencia del sensor y con el analito a determinar a una concentración variable más preferiblemente entre el 1% y el 15%; y si es necesario.

Para la medición se aplicó un potencial de +0,3 a + 0,6 V frente a Ag/AgX.

El electrodo de cloro total se caracterizó desde el punto de vista analítico para determinar el intervalo lineal, y la repetibilidad interelectrodo, obteniéndose un intervalo lineal de hasta 20 ppm con una buena repetibilidad interelectrodo (RSD% = 5%).

EJEMPLO 6

Procedimiento de preparación de un sensor funcionalizado para la medición del cloro total en donde el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia se preparan, durante el proceso de impresión, usando una tinta que contiene metal.

El electrodo serigrafiado para el sensor útil para la medición del cloro total se funcionalizó durante el proceso de impresión usando tinta a base de micropartículas de oro con un diámetro medio de 1 µm (reactivo c).

Para la lectura, se utilizó una solución de electrolito o gel que consistía en un sistema tampón, preferiblemente fosfato, borato, acetato, citrato y una mezcla de los mismos, elegido de acuerdo con el alcance del sensor, más preferiblemente un tampón que pueda mantener el valor de pH en un intervalo inclusivo entre 2 y 12, un electrolito de soporte preferiblemente una sal halogenada en relación con el tipo de electrodo de referencia del sensor y con el analito a determinar a una concentración variable, más preferiblemente entre 1% y 15%; y si es necesario, de acuerdo con el tipo de membrana usada, un agente gelificante elegido de la familia de los compuestos orgánicos de origen natural, miscibles en agua en porcentaje que varía del 85% al 100%.

Para la lectura, se aplicó a los electrodos un potencial de 0,3 a 0,6 frente a Ag/AgX.

El electrodo de cloro total se caracterizó desde el punto de vista analítico para determinar el intervalo lineal, la sensibilidad y la repetibilidad inter e intraelectrodo, obteniéndose un intervalo lineal de hasta 20 ppm con una buena repetibilidad interelectrodo (RSD % = 6%).

EJEMPLO 7

Procedimiento de preparación de un sensor funcionalizado útil para la medición del ácido peracético usando el método de depositado por goteo.

Para la preparación del sensor funcionalizado para la medición del ácido peracético, como "producto de partida", se usó el sensor no funcionalizado; la funcionalización se llevó a cabo usando 6 µl de una dispersión de nanopartículas de oro (Figura 11a) con un diámetro de 5 nm disponible comercialmente s, adquiridas a Strem Chemicals, N° de catálogo 79-0180 (reactivo g), y aplicando un potencial de -0,1 V frente a Ag/AgCl (Figura 11b).

Para la medición, se usó una solución de trabajo que consistía en un tampón de acetato 0,1 M a pH 5,4 (Figura 11c), y una fuerza iónica de 0,1M (Figura 11d); aplicando a los electrodos un potencial de -0,1 V frente a Ag / AgCl.

Usando los parámetros de operación descritos anteriormente, se obtuvo un electrodo funcionalizado.

El electrodo de ácido peracético se caracterizó desde el punto de vista analítico para determinar el intervalo

lineal, la sensibilidad y la repetibilidad inter- e intraelectrodo. La curva de calibración se obtuvo informando del valor medio ($n = 3$) de corriente registrada en función de la concentración de ácido peracético en solución de tampón de acetato 0.1 M pH = 5,4, aplicando, durante los ensayos amperométricos un potencial de -0,1 V, logrando una sensibilidad de $4,21 \pm 0,09 \text{ nA}/\mu\text{M}$ y $\text{RSD}\% = 2\%$.

A partir de los datos obtenidos, se observó una excelente repetibilidad intra e inter (Figura 12); el sensor fue capaz de detectar un intervalo de concentración de ácido peracético entre 20 y 1000 μM (de 1,5 a 76 ppm).

Se calcularon el límite de detección (LOD) y el LOQ del sensor y resultaron ser de 1 y 3 μM , respectivamente.

Por último, el sensor también demostró su idoneidad en agua de piscina. Como el agua de piscina es una matriz compleja, fue necesario diluir la muestra y el factor de dilución elegido, como compromiso entre sensibilidad y bajo efecto matriz, fue igual a 1: 4 v/v en solución tampón.

La sensibilidad obtenida fue de $6,06 \pm 0,03 \text{ nA}/\mu\text{M}$ hasta 1000 μM .

La precisión del sensor se evaluó con el método de recuperación, obteniéndose un porcentaje de recuperación del $96,4 \pm 0,6\%$, lo que demuestra la precisión del sensor probado.

EJEMPLO 8

Procedimiento para preparar un sensor funcionalizado útil para medir el ácido peracético en donde el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia se preparan, durante el proceso de impresión, usando una tinta que contiene metal.

Para la preparación del sensor funcionalizado para la medición de ácido peracético, se usó como "producto de partida" el sensor o electrodo no funcionalizado, para cuyo electrodo de trabajo se usó una tinta a base de micropartículas de oro.

Para la medición, se usó una solución de trabajo que consistía en tampón acetato 0,05 M o tampón Britton-Robinson a pH 5,4 y una fuerza iónica de 0,05 M; aplicando a los electrodos un potencial de -0,2 V frente a Ag / AgCl.

Usando este electrodo se calcularon el intervalo lineal y la repetibilidad interelectrodo, que fueron respectivamente de 5-2000 μM (0,4 - 150 ppm), y del 10%.

Además, se calcularon el LOD y el LOQ, que resultaron ser de 0,8 y 2,5 μM , respectivamente.

EJEMPLO 9

Evaluación de la interferencia de los iones presentes en los líquidos a analizar usando el electrodo o sensor del Ejemplo 1.

El experto en la técnica sabe que en las aguas destinadas al consumo humano hay iones como: NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- y Cl^- , que podrían interferir en la respuesta del sensor; estos iones pueden estar presentes en las aguas de piscinas durante los tratamientos de mantenimiento.

El estudio se realizó para evaluar si la presencia o ausencia de los iones mencionados anteriormente podía interferir en la medición, usando el sensor del Ejemplo 1.

Los resultados informados en la Figura 7 muestran que la presencia de estos iones no modificó la respuesta del sensor al analito y, especialmente, que el sensor no mostró una respuesta electroquímica a las concentraciones probadas.

EJEMPLO 10

Sensores y sondas electroquímicos impresos para el análisis continuo de especies químicas en fluidos en línea (agua de piscinas).

Las sondas obtenidas que se muestran en la Figura 1b-e se conectaron a la parte electrónica para llevar a cabo mediciones en línea. Para una mayor precisión y repetibilidad de la lectura, la sonda se insertó en un portasondas adecuado equipado con un caudalímetro, a través del cual era posible comprobar los parámetros de flujo del líquido, como presión, caudal, temperatura, etc., véanse las figuras 1b, 1c y 1d.

REIVINDICACIONES

1. Un kit que comprende por lo menos una sonda electroquímica que comprende además:

- 5 - por lo menos un portasondas;
 - por lo menos un depósito de electrolito (12);
 - por lo menos una solución de electrolito o gel;
 - por lo menos una membrana hidrófoba o hidrófila (11); y
10 - por lo menos una unidad de control electrónico, una unidad de implementación y/o una unidad de transferencia de datos,
 en donde la sonda electroquímica comprende uno o varios sensores electroquímicos (10), y
 el sensor electroquímico comprende uno o más electrodos (6a; 7a; 7b) impresos sobre un soporte (5) y contiene
 por lo menos un orificio (21) en dicho soporte que permite el paso a través del mismo del gel o solución contenida
15 en el depósito (12) y que actúa como electrolito de contacto; y
 en donde el electrodo impreso comprende nano- o micropartículas de negro de humo y/o nano- o micropartículas
 de un metal seleccionado del grupo que consiste en oro, plata, platino, cobre y combinaciones o aleaciones de los
 mismos.

20 2. El kit de la reivindicación 1, en donde las nano- o micropartículas metálicas tienen un diámetro medio de 20 a 0,05 μm , preferiblemente de 10 a 0,3 μm , más preferiblemente de 1 μm .

3. El kit de la reivindicación 1, en donde el metal es oro y el diámetro medio de las micropartículas es de 1 μm .

25 4. El uso del kit de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 para la medida de uno o más analitos seleccionados del grupo que consiste en: dióxido de cloro, cloro libre, cloro total y ácido peracético en agua para uso industrial o civil.

5. El uso de la reivindicación 4 para la medida de uno o más analitos de acuerdo con la reivindicación 4, durante un proceso industrial sintético.

30 6. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5 para la medida en continuo de uno o más analitos de acuerdo con la reivindicación 4.

35

40

45

50

55

60

65

FIGURAS

Figura 1a

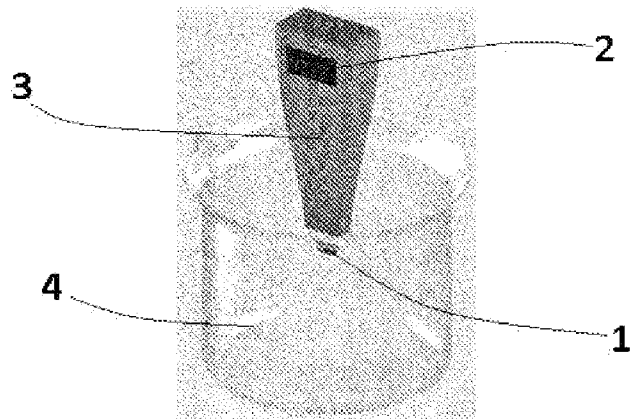


Figura 1b

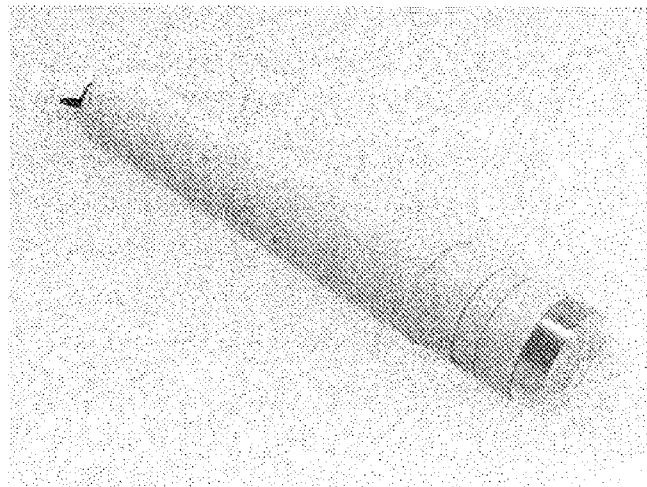


Figura 1c

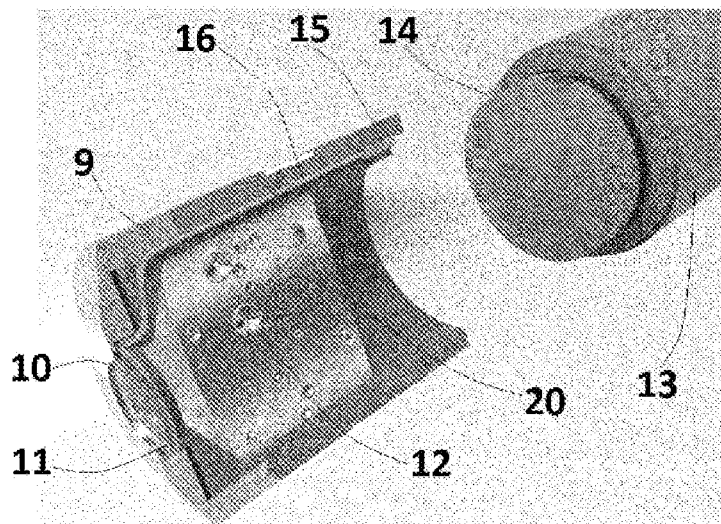


Figura 1d

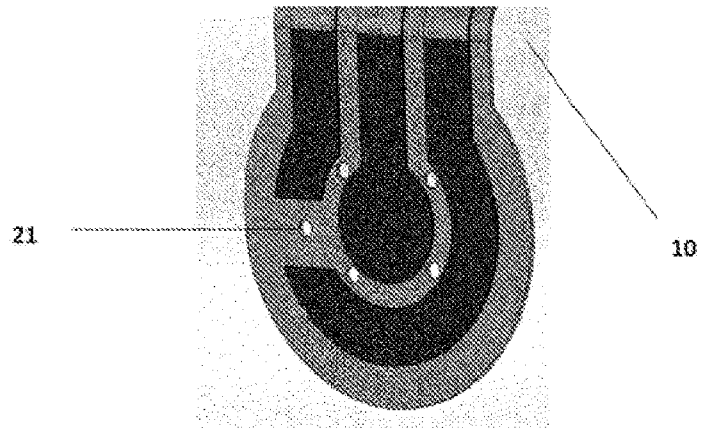


Figura 1e

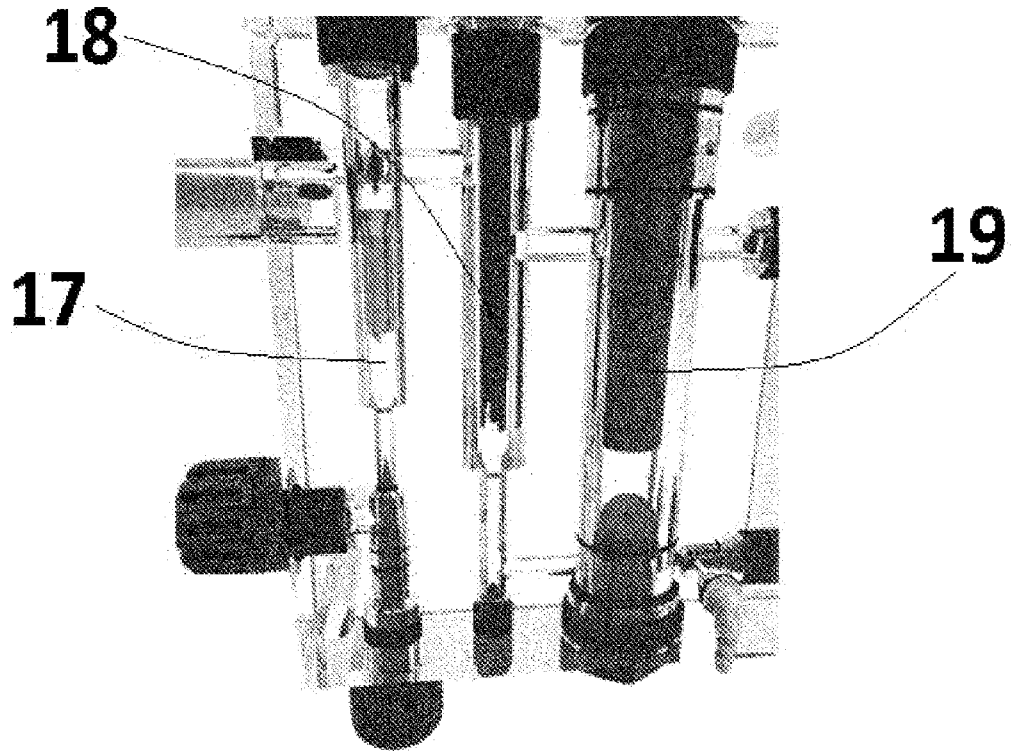


Figura 2a

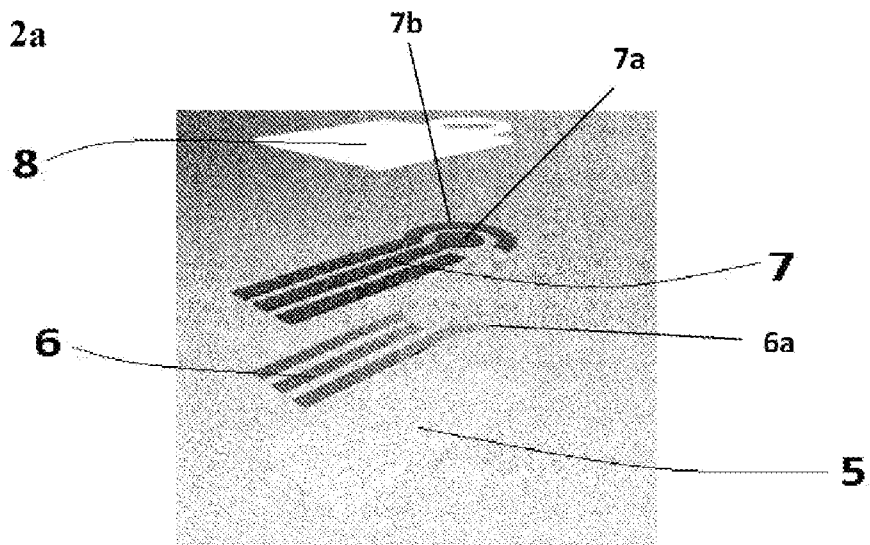


Figura 2b

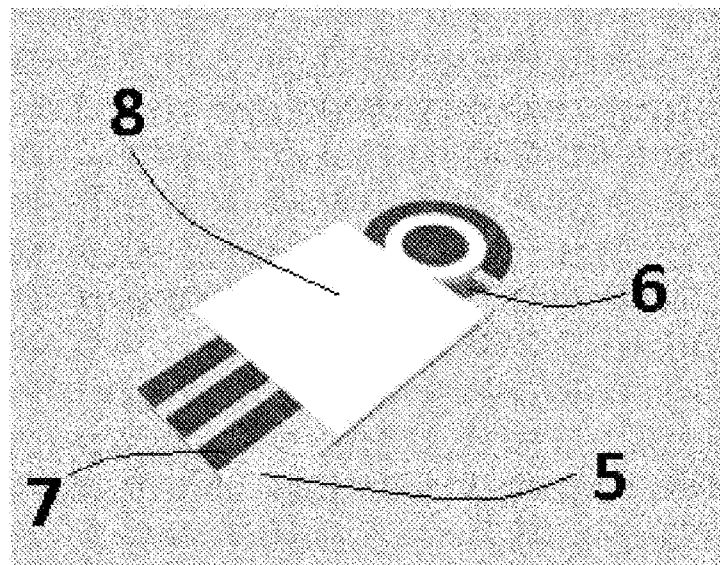


Figura 3a-d

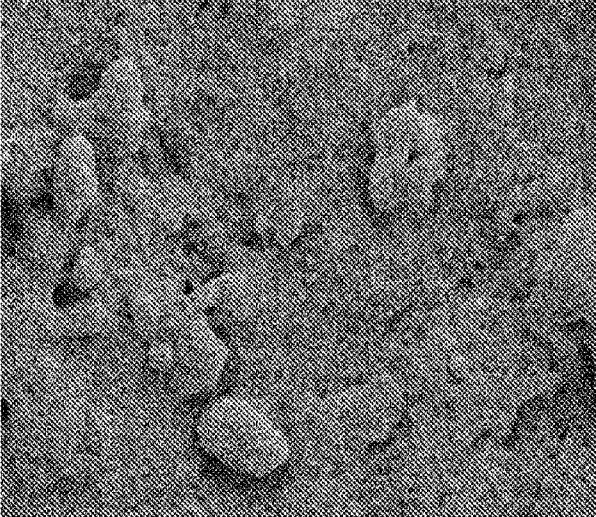
3a



3b



3c



3d

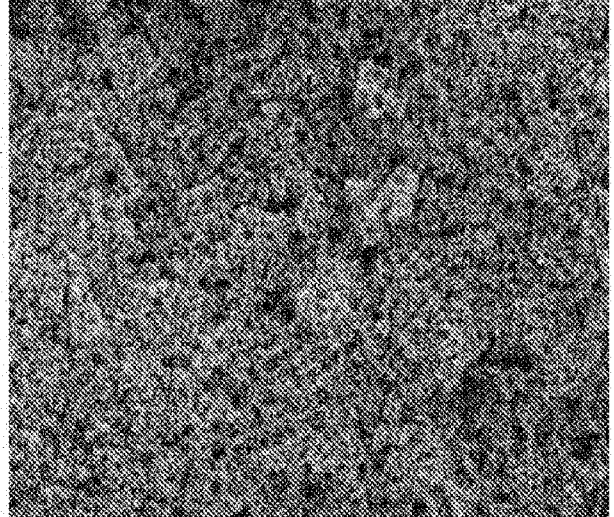


Figura 4

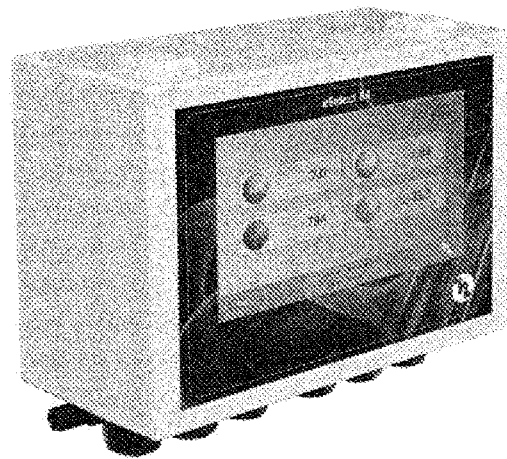


Figura 5a-d

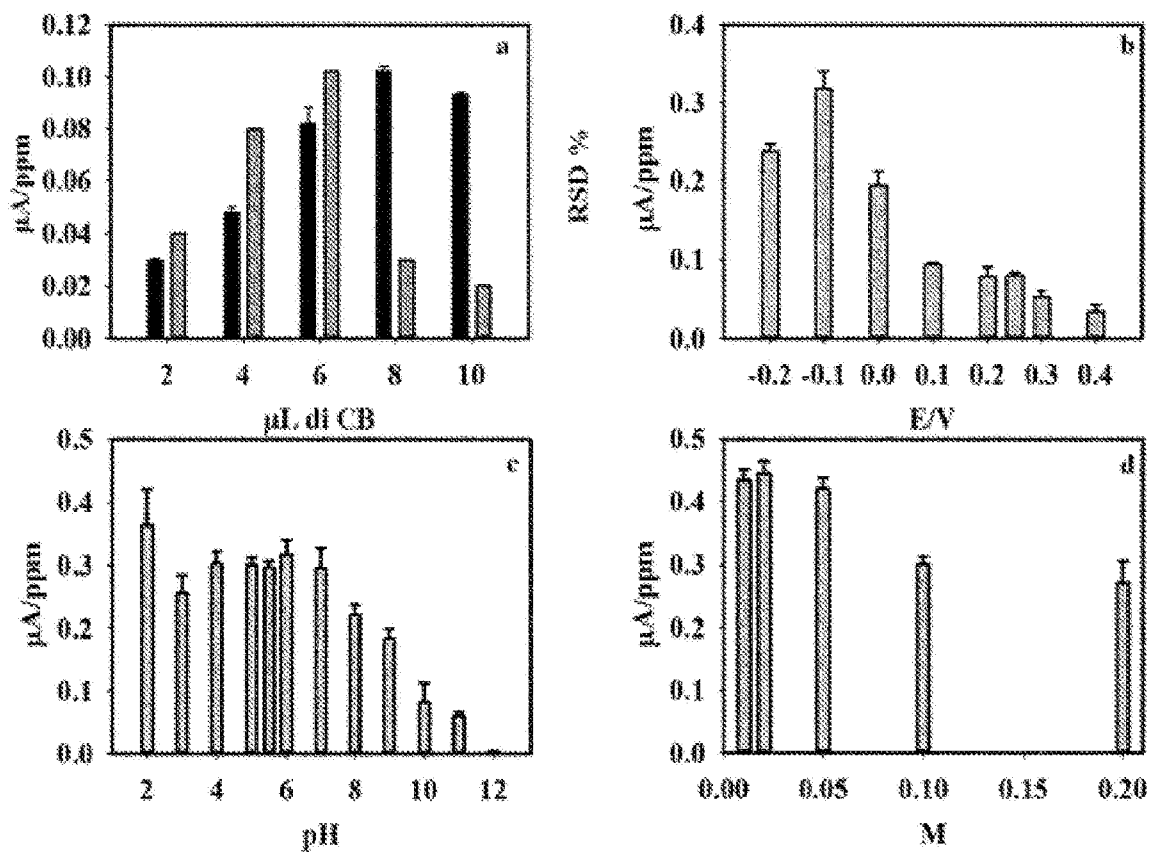


Figura 6a e 6b

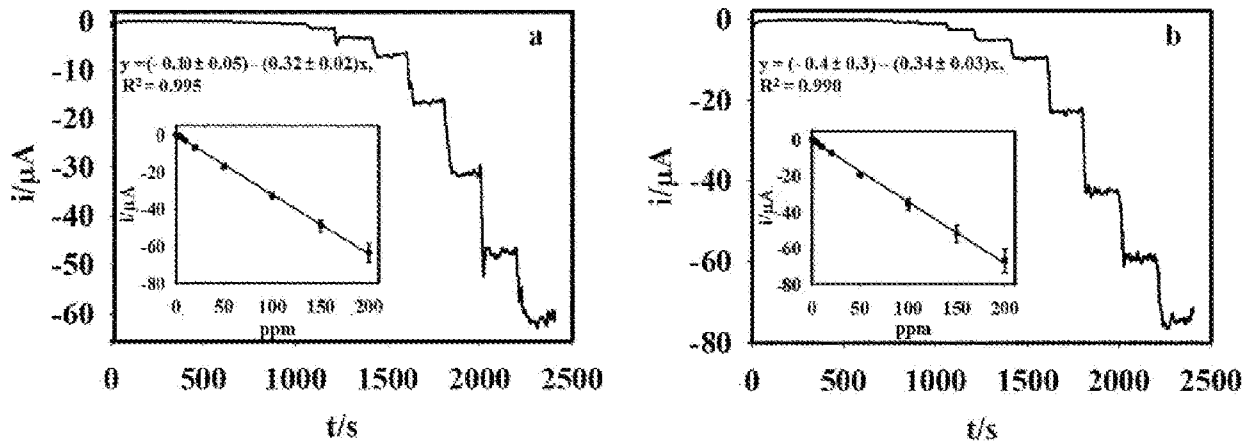


Figura 7

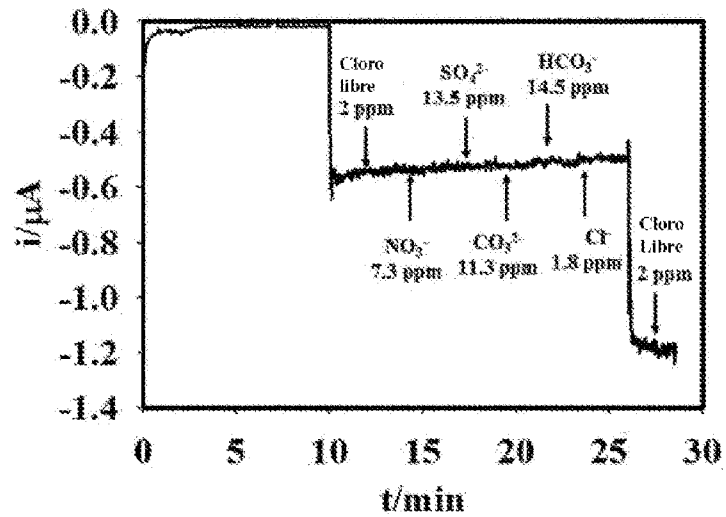


Figura 8

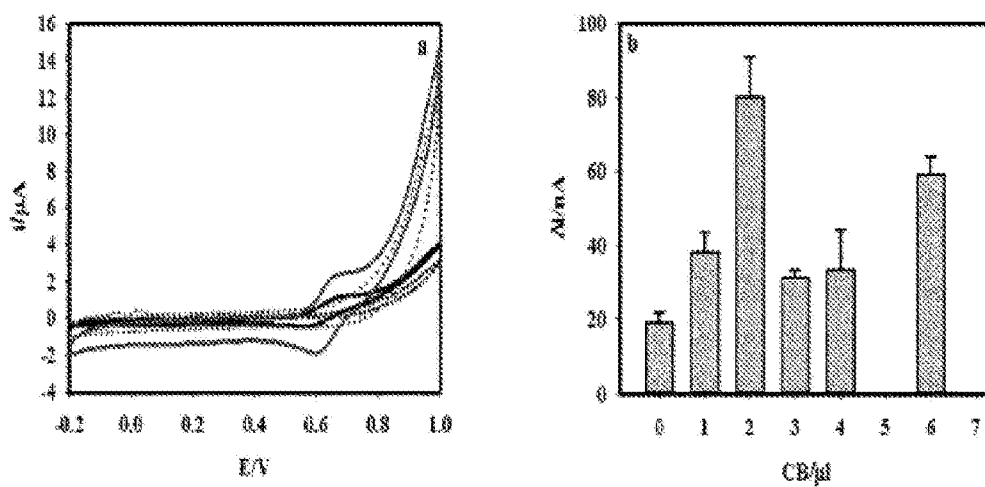


Figura 9

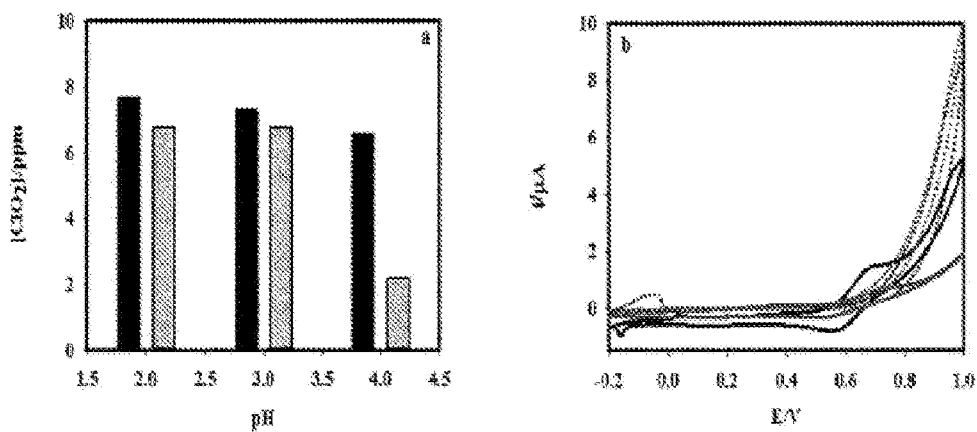


Figura 10

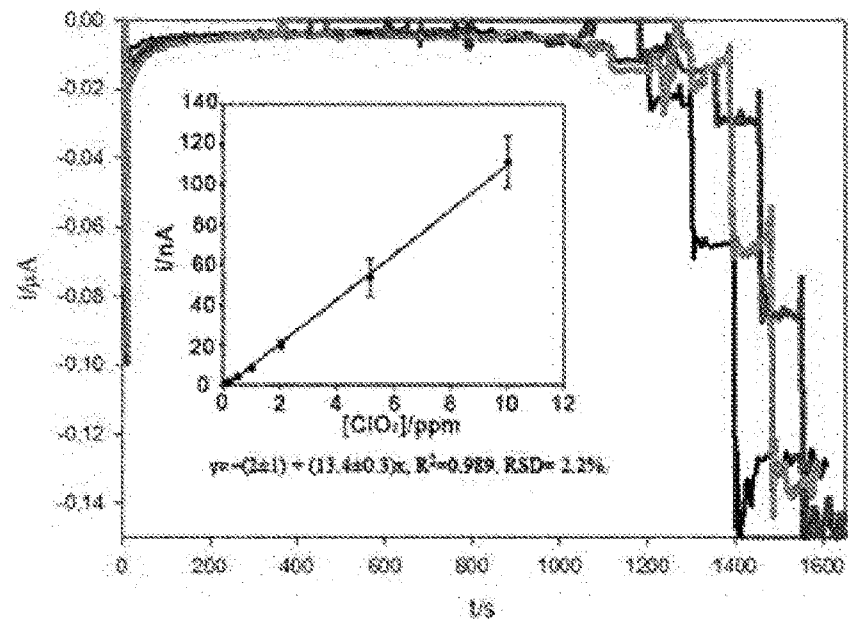


Figura 11a-d

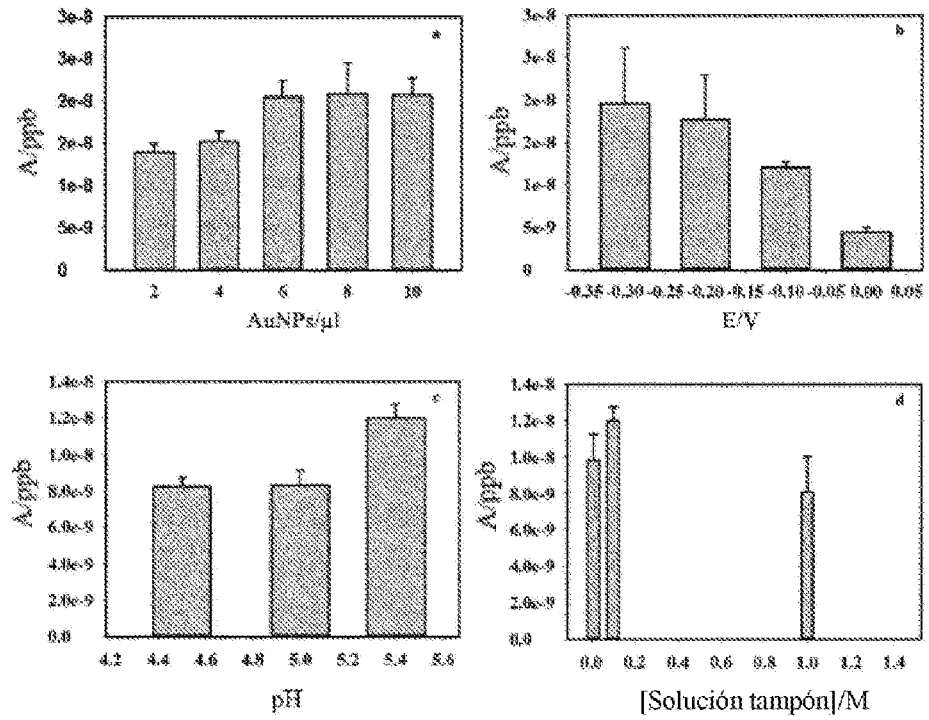


Figura 12

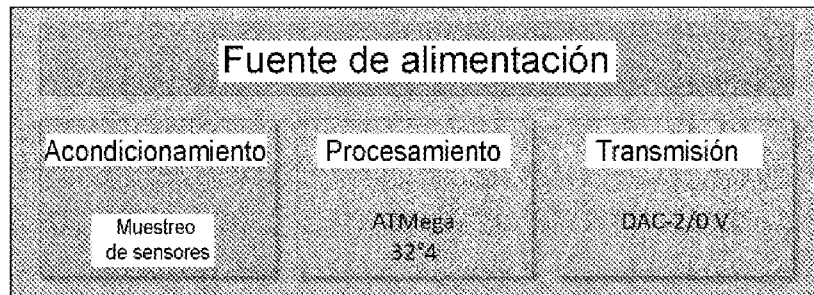


Figura 13

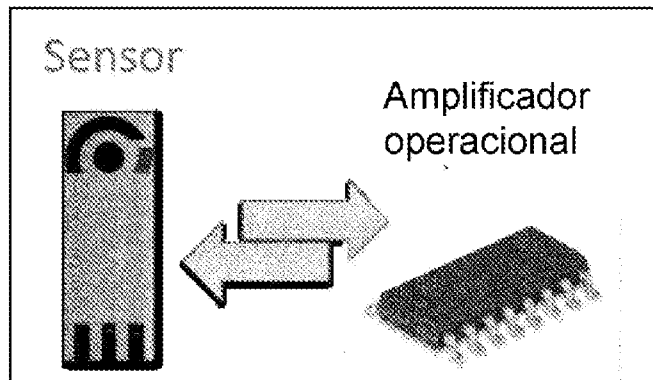


Figura 14

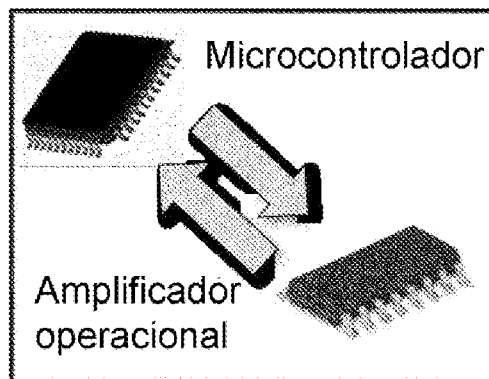


Figura 15

