

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11) Número de publicación: **2 165 265**

21) Número de solicitud: 009900718

51) Int. Cl.<sup>7</sup>: G01N 31/22  
G01N 33/18

12)

PATENTE DE INVENCION

B1

22) Fecha de presentación: **08.04.1999**

43) Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2002**

Fecha de concesión: **09.05.2003**

45) Fecha de anuncio de la concesión: **16.06.2003**

45) Fecha de publicación del folleto de patente: **16.06.2003**

73) Titular/es: **UNIVERSIDAD DE GRANADA  
Acera de San Ildefonso, n° 42, 2ª planta  
18701 Granada, ES**

72) Inventor/es: **Capitán Vallvey, Luis Fermín;  
Avidad Castañeda, Ramiro;  
Fernández Ramos, Mª Dolores;  
Alvarez de Cienfuegos, Pedro y  
Ariza Avidad, Antonio**

74) Agente: **No consta**

54) Título: **Sensor de un solo uso para la determinación de ión cinc en aguas y bolsa protectora del sensor.**

57) Resumen:

Sensor de un solo uso para la determinación de ion cinc en aguas y bolsa protectora del sensor que permite conocer de forma rápida, simple y económica la presencia o concentración de iones cinc (II) en aguas, en el mismo lugar en que se encuentran. Consta de una lámina de poliéster de forma rectangular, en cuyo centro hay una película circular, que constituye la parte activa del sensor; su cambio de color, de verde a rojo, cuando el sensor se introduce en el agua, indica la concentración de cinc por comparación con una carta de colores. La conservación del sensor se consigue introduciéndolo en una bolsa opaca, herméticamente cerrada, junto con dióxido de azufre gaseoso. Se usa para identificación y determinación de cinc en aguas de todo tipo. El sensor es una alternativa a los métodos de análisis convencionales.

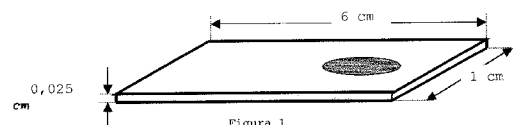


Figura 1

ES 2 165 265 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCION

Sensor de un solo uso para la determinación de ión cinc en aguas y bolsa protectora del sensor.

**Sector de la técnica**

Análisis químicos utilizando procedimientos rápidos.

**Estado de la técnica**

La actividad humana (minería, generación de residuos urbanos e industriales, combustiones, emisiones de vehículos automóviles, etc.) plantea en la actualidad una serie de problemas de diversa índole que, entre otros, da lugar a la dispersión de iones metálicos en ecosistemas, tanto acuáticos como terrestres, en concentraciones superiores a las deseables para el normal desarrollo del ecosistema. De ahí que para la resolución de los problemas que se puedan plantear sea indispensable el conocimiento de la presencia, concentración y distribución de estas especies químicas a través de la realización periódica de análisis químicos.

Habitualmente estos análisis se realizan sobre muestras, tomadas de acuerdo con un plan de muestreo que es función del tipo de información a obtener, y el posterior envío a un laboratorio en el que se efectúa el correspondiente análisis químico. Esta forma de proceder, totalmente correcta desde el punto de vista científico, presenta dos inconvenientes cuando hay que realizar controles analíticos frecuentes, el elevado costo económico que ello supone y el tiempo necesario para obtener los resultados de los análisis, a veces de varios días, lo cual contrasta con la urgencia requerida para evitar la catástrofe, emergencia, alarma ecológica o sanitaria o simplemente para la toma de decisiones.

Una posible solución a estos problemas es la utilización de métodos rápidos de análisis que se pueden llevar a cabo *in situ*. Con este tipo de métodos se pasa de obtener la información en el laboratorio a conseguirla en el lugar donde interesa: en el campo, en casa o en una depuradora de aguas residuales.

Estos métodos de análisis se pueden llevar a cabo de diferentes formas: a) uso de laboratorios móviles, b) empleo de analizadores portátiles, automáticos y baratos de una o pocas sustancias (detectores de gases, por ejemplo), c) mediante sensores químicos que monitorizan de forma continua la especie deseada y transmiten la señal, por radio o fibra óptica, a un centro de control, d) utilizando ensayos rápidos.

Estos últimos permiten efectuar los análisis químicos de forma rápida, simple y económica, sin necesidad de personal especializado, sofisticados instrumentos de laboratorio, toma y tratamientos de muestras ni desplazamiento de las mismas hasta los laboratorios convencionales de análisis.

La información que ofrece este último tipo de procedimientos puede utilizarse tanto para la obtención rápida de información cualitativa y/o cuantitativa, como para discriminar la presencia de un constituyente en la muestra, cuando se encuentre por encima de determinada concentración, de manera que permita seleccionar sólo las muestras de interés, reduciendo así, de manera muy considerable, el número de muestras a enviar al laboratorio. De esta manera no se evita el uso

del laboratorio analítico bien establecido que emplea metodología certificada, sino que se establece un primer escalón en la obtención de información química y se racionaliza la utilización del mismo.

Los ensayos rápidos se basan en el empleo de reacciones y procesos que, en condiciones apropiadas, den lugar a un efecto observable visualmente (color desarrollado) o fácilmente medible (colorimetría, fotometría, reflectometría, volumetría). Estos métodos se pueden clasificar en dos grupos: químicos y fisicoquímicos por una parte y bioquímicos y biológicos por otra (1).

Los análisis mediante pruebas rápidas pueden realizarse de dos formas: en disolución ó en fase sólida. Los primeros se basan en reacciones que se llevan a cabo en disolución, para lo cual el material a analizar (que debe estar en disolución o ser disuelto) se introduce en un pequeño recipiente en el que se encuentra, o se añade posteriormente, una disolución que contiene los reactivos necesarios para efectuar la prueba. El sistema así formado evoluciona de forma que, bien visualmente o bien mediante el uso de un instrumento convencional o diseñado al respecto, podemos obtener los resultados analíticos deseados.

Existen una serie de casas comerciales (Merck, Chemetrics, Millipore, Hach) que disponen tanto de reactivos como de materiales e instrumentos necesarios para la realización de ensayos rápidos. Como ejemplos conocidos podemos citar los *kits* Aquaquant<sup>®</sup>, Aquamerck<sup>®</sup> o Microquant<sup>®</sup> para análisis de agua.

En el segundo caso, pruebas en fase sólida, el procedimiento operativo difiere del anterior ya que los reactivos necesarios para efectuar la prueba se encuentran en fase sólida sobre una matriz que sirve de soporte. Como soporte sólido se han usado, celulosa, sílice y polímeros sintéticos de muy diverso tipo, en forma de láminas o en granos de pequeño tamaño que rellenan el interior de un tubo. Cuando el soporte sólido es una lámina (de celulosa, polímero plástico o cualquier otro material sólido) en la que se encuentran depositados, en una o varias capas, todos los reactivos formando una zona activa en la que se desarrolla una propiedad analítica al efectuar la prueba, se dice que el conjunto es un sensor (de los denominados en inglés *probes*, en oposición a los que miden de forma continua los analitos o *sensors* propiamente dichos) (2).

Para efectuar la prueba analítica, el sensor se pone en contacto con la disolución a analizar, bien por inmersión o bien depositando un pequeño volumen de la misma sobre la zona activa del sensor y el desarrollo de una coloración nos permite la estimación de la cantidad de analito presente. Dicha estimación se puede llevar a cabo visualmente, usando una carta de colores, o mediante un pequeño instrumento especialmente diseñado para ello y con el que se mide alguna propiedad óptica (absorbancia, reflectancia, etc.), bien en equilibrio o de forma cinética. Este tipo de sensores son muy utilizados en la actualidad para análisis clínicos, en los que se determinan parámetros tales como glucosa, proteínas, etc. en fluidos biológicos (orina, suero sanguíneo, etc.) y en menor extensión en análisis químico del medio ambiente para determinar especies tales como me-

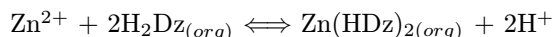
tales o pesticidas (3). El sensor que aquí se presenta pertenece a este último tipo en el que todos los reactivos necesarios se encuentran depositados sobre una lámina de material plástico.

Existen algunos antecedentes como las propuestas de T. Saito para la determinación de cobre (4) usando una membrana de PVC con batocuproina o la de hierro (5) en la que la membrana de PVC usa batofenantrolina como reactivo. En ambos casos es necesario la adición previa a la disolución de algunos reactivos, tales como picrato en el caso de cobre y yoduro y sulfato de hidroxilamonio en el de hierro, por lo que en sentido estricto no se deberían considerar sensores. Análogo es el caso de la determinación de alquilbenceno sulfonatos basado en la retención de su par iónico con Violeta Cristal en una membrana de PVC (6).

Con estas premisas, hemos desarrollado un sensor óptico capaz de detectar la presencia de ión cinc en aguas naturales en concentraciones que pueden oscilar entre 5 y 15 mg/L. Para ello nos basamos en el uso del reactivo orgánico difeniltiocarbazona, comúnmente conocido como ditizona, ampliamente utilizado desde los años 50 en los que Hellmuth Fischer (7) lo introdujo para el análisis de metales pesados. La ditizona es un reactivo poco selectivo para la detección o determinación de cinc ya que forma complejos con gran número de iones metálicos, sirviendo especialmente para análisis espectrofotométrico de Pb, Zn, Cd, Ag, Hg, Cu y Bi, entre otros. Estos complejos, a los que se les da habitualmente el nombre de ditizonatos, pueden ser de dos tipos: primarios y secundarios.

La ditizona es insoluble en agua para valores de pH inferiores a 7 y muy soluble en disolventes orgánicos tales como hidrocarburos, alcoholes, cetonas e hidrocarburos clorados. En disolventes orgánicos la ditizona se encuentra en equilibrio tautomérico tioceto-tiol y forma complejos coloreados con muchos elementos de las columnas VIIB a VIA del Sistema Periódico de los elementos químicos. Complejos que se forman por extracción, a partir de una disolución acuosa del metal al pH adecuado, con disolución de ditizona en un disolvente orgánico. Los ditizonatos formados pueden ser primarios si la ditizona reacciona con el metal como anión monovalente proveniente de la forma tioceto y secundarios si se encuentra como anión divalente procedente de la forma enol (8). En medio ácido y en exceso de ditizona se favorece la formación de ditizonatos primarios, que son los habitualmente usados en análisis. Estos ditizonatos primarios muestran una estructura en la que el metal se une al átomo de nitrógeno de la carbazona y al de azufre, previa desprotonación del grupo tiol.

En nuestro caso, el complejo de cinc responde posiblemente a la fórmula  $Zn(HDz)_2$ , en donde Dz representa la molécula de ditizona, por lo que la reacción de formación la podemos escribir de la forma:



En estado sólido y en las condiciones en las que se utiliza el sensor propuesto en este caso, el ditizonato de cinc es un complejo de color rojo,

que es fácilmente distinguible del color verde que presenta el reactivo cuando está libre.

La ditizona sufre procesos de oxidación con diversos oxidantes siendo el más importante la oxidación atmosférica que origina difeniltiocarbazona como principal producto. Por otra parte, algunos de los complejos formados con ditizona sufren fotocromoisomerismo así como fotodescomposición (9), procesos ambos que no afectan en gran extensión al complejo de cinc pero que han que tenerse en consideración junto a la estabilidad de la ditizona.

El reactivo ditizona ha sido ampliamente utilizado para la determinación de cinc en disolución en procedimientos discontinuos pero muy poco para la fabricación de sensores de flujo. En este sentido podemos citar un sensor de flujo para la determinación de plomo previa fijación de ditizona en una resina no iónica situada en una cubeta de flujo (10). Tampoco ha sido usada en la fabricación de sensores para ensayos rápidos. Como precedente indicamos el uso de ditizona adsorbida sobre papel de filtro para la identificación de plomo en aleaciones (11), un procedimiento para el análisis colorimétrico de diversos metales utilizando ditizona (12) y otro procedimiento que usa el mismo reactivo para la determinación de metales en aguas residuales de la industria (13); estos dos últimos utilizan el reactivo en disolución.

#### Referencias bibliográficas

- (1) M. Unger-Heumen, *Fresenius J. Anal. Chem.* (1996) 354, 803.
- (2) I. Oehme y O.S. Wolfbeis, *Mikrochim. Acta* (1997) 126, 177.
- (3) Y. Zolotov, *Annali di Chimica*, (1997) 87, 285.
- (4) T. Saito, *Talanta*, (1994) 41, 5, 811.
- (5) T. Saito, *Anal. Chim. Acta*, (1992) 268, 351.
- (6) T. Tanaka, K. Hiuro, K. y A. Kawahara, *Bunseki Kagaku* (1974) 23, 650.
- (7) H. Fischer, *Wis. Veröffentlich. Siemens-Werken*, (1925), 4, 158.
- (8) Z. Marczenko, *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*. Ellis Horwood Lt., ISBN 0-85312-903-7, (1986), pp. 88 y ss.
- (9) H.M.N.H. Irving, *Dithizone, Analytical Sciences Monographs* n° 5, The Chemical Society, Burlington House, London W1V0BN (1977) pp. 36 y ss.
- (10) W.A. de Oliveira y R. Narayanaswamy, *Talanta* (1992), 39, 1499.
- (11) B.S. Evans y D.G. Higgs, *Analyst*, 71, 464 (1946).
- (12) H.B. Castañeda, Chemetrics Inc. (US) (1990) Patente n° US4920057.

- (13) T. Olivier y F. Theraulaz, Clean Line Sarl (FR) (1997) Patente n° FR2746923.

### Explicación de la invención

El sensor está formado por una lámina de poliéster cuyas dimensiones pueden ser 6 cm de largo por 1 cm de ancho, siendo el espesor de la lámina 0,025 cm. En una de las caras de la lámina (véase Figura 1) se encuentra la zona activa del sensor, que mide de 0.4 a 0.8 cm de diámetro, que se obtiene depositando un volumen comprendido entre 1 y 8  $\mu\text{L}$  de una disolución formada por los siguientes reactivos químicos, adicionados en el orden en que se citan: 1,0 mg de ditizona, 50,0 mg de cloruro de polivinilo (PVC), 160,0 mg de tributilfosfato (TBF) y 1,5 mL de tetrahidrofurano (THF). Tras agitar la mezcla hasta su total disolución y homogeneización, se toma el volumen necesario para construir el sensor, depositándolos sobre la lámina de poliéster y dejando evaporar el disolvente, quedando con las proporciones siguientes: tributilfosfato (entre 58% y 80%), cloruro de polivinilo (entre 23% y 49%) y ditizona (entre 0,4% y 2,5%) en fase sólida. Tanto la disolución formada como la zona activa del sensor obtenido son de color verde oscuro.

Para optimizar la composición de la zona reactiva del sensor se estudió la influencia de la proporción de los diferentes componentes de la disolución utilizada para preparar el sensor. Este estudio se realizó como sigue:

La influencia de la cantidad de ditizona se estudió preparando sensores a partir de disoluciones de reactivos conteniendo entre 1,0 y 5,0 mg de ditizona y manteniendo constantes las proporciones de los restantes reactivos (PVC, TBF y THF). Al utilizar estos sensores en disoluciones de ión cinc se observó que el tiempo de respuesta del sensor aumenta al aumentar la proporción de ditizona o, lo que es lo mismo, que el sensor tiene que estar mayor tiempo en contacto con la disolución para originar la misma respuesta. Se seleccionó la cantidad de 1,0 mg de ditizona como la más apropiada para la preparación de la zona reactiva ya que nos permite obtener la respuesta deseada en el menor tiempo.

La influencia de la cantidad de cloruro de polivinilo se estableció, de forma similar a la anterior, variando la cantidad del mismo entre 50,0 y 150,0 mg y manteniendo constantes los restantes componentes. Un aumento de la cantidad de PVC retarda la respuesta del sensor aunque, en este caso, aumenta su capacidad de discriminación, es decir, la coloración desarrollada por el sensor, al ponerlo en contacto con la muestra de agua, es más nítida. Se seleccionó el valor de 50,0 mg de PVC como cantidad óptima porque, a la vez que permite una discriminación aceptable, consigue que la coloración se desarrolle en un tiempo pequeño: 2 minutos.

La influencia de las concentraciones de los componentes TBF y THF sobre la respuesta del sensor se estudió de forma similar a la indicada anteriormente y se comprobó que, en el intervalo comprendido entre 75,0 y 225,0 mg, en el caso del TBF, y entre 1,0 y 3,0 mL para el caso del disolvente THF, las cantidades empleadas de ambos reactivos no influyen en la respuesta del

sensor. La influencia de estos dos productos la ejercen principalmente durante la preparación de la membrana, pues un aumento en la proporción de TBF aumenta el tiempo de secado de la disolución sobre la lámina de poliéster y un aumento de la proporción del disolvente THF disminuye la viscosidad y densidad de la mezcla y dificulta la preparación de la zona activa del sensor. Se escogieron como valores aceptables los siguientes: 160,0 mg de TBF y 1,5 mL de THF.

Para optimizar la respuesta del sensor ante la presencia de cinc en diferentes condiciones de trabajo, se estudió la influencia de los parámetros experimentales pH y fuerza iónica de la muestra.

El rango de pH en el que la respuesta es máxima es el comprendido entre 5 y 9. Por debajo de 5 se ralentiza la reacción y por encima de 9 no se produce. La influencia que ejerce la fuerza iónica del medio consiste en una disminución de la velocidad de la reacción a medida que aumenta la fuerza iónica. Se ha estudiado esta influencia tanto cloruro sódico como con sulfato sódico encontrándose en ambos casos que por debajo de 1,5 de fuerza iónica no influyen ninguno de manera apreciable. Es posible, en consecuencia, la utilización del sensor para cinc en agua de mar que presenta valores de fuerza iónica en torno a 0,6.

Como se ha indicado anteriormente, un problema, conocido desde antiguo, de las disoluciones de ditizona es su falta de estabilidad ante la acción del oxígeno atmosférico, lo cual también se puso de manifiesto en el sensor, pues una vez preparado su estabilidad es muy pequeña. Antes de dos horas, desde su preparación, el color verde del reactivo cambia a pardo amarillento. Por ello se llevó a cabo un estudio encaminado a conseguir la estabilización de la zona activa del sensor, durante un intervalo de tiempo razonable, para posibilitar su uso.

Para llevar a cabo este estudio se ensayaron los siguientes procedimientos:

- a) Procedimientos químicos. Consistentes en la adición de antioxidantes a la disolución de los reactivos.
- b) Procedimientos físicos y químicos consistentes en:
  - b1) Recubrir la zona activa del sensor con una capa de una sustancia fotoprotectora.
  - b2) Aislar el sensor introduciéndolo en una bolsa fotoprotectora termosellada.
  - b3) Estabilizar químicamente la membrana dentro de la bolsa protectora.
  - b4) Conservar el sensor a baja temperatura.

La capacidad de estos procedimientos para estabilizar la membrana se estudió tanto para cada uno por separado como para la combinación dos o más de ellos.

Los antioxidantes estudiados fueron:  $\beta$ -tocoferol,  $\delta$ -tocoferol y 3-t-butil-4-hidroxianisol. Con ellos se prepararon series de membranas con proporciones comprendidas entre el 1 y el 20% manteniendo constante el resto de los reactivos. En

ningún caso se observó una mejora sensible de la estabilidad del sensor al añadir el antioxidante.

En cuanto a los procedimientos físicos, en primer lugar se ensayó el recubrimiento de la zona activa del sensor con sustancias fotoprotectoras; utilizando como tales el ácido p-aminobenzoico y metoxicinnamato. El empleo de este último se desestimó dada la dificultad que presenta su deposición sobre zona activa del sensor y posterior secado. Por su parte el ácido p-aminobenzoico (PABA) también presenta dificultades para recubrir la zona activa; por ello se intentó modificar la tensión superficial de la disolución de PABA añadiendo dodecilsulfato sódico en cantidades variables entre 5 y 20%. Experimentalmente se comprobó que el efecto protector del ácido p-aminobenzoico es el mejor cuando la concentración de dodecilsulfato sódico era del 10% en peso; pero incluso en estas condiciones el efecto de protección es insuficiente y no supone una mejora sensible en la estabilidad del sensor.

El segundo procedimiento físico ensayado fue proteger el sensor introduciéndolo en una bolsa protectora multicapa (bolsas de material barrera). La pared de este tipo de material está formada por una delgada lámina de aluminio recubierta en su parte interna por polietileno y en su parte externa por poliéster. Para comprobar la eficacia de este sistema protector se preparó una serie de sensores, todos ellos idénticos entre sí que se introdujeron en bolsas construidas con el material multicapa antes citado, se termosellaron y almacenaron. A intervalos de tiempo se fueron abriendo las bolsas y se comprobó el estado en que se encontraba la zona activa del sensor a través del registro de su espectro de absorción. Se comprobó que el sensor protegido con la bolsa es estable durante un intervalo de 4 a 5 horas.

Para ensayar el tercer procedimiento y tratar de estabilizar la membrana dentro de la bolsa se utilizó la eliminación de oxígeno haciendo vacío y la adición de disolución de sulfito sódico y de dióxido de azufre. Para ello se prepararon, de la manera descrita anteriormente, tres serie de sensores y se procedió a introducirlos en las respectivas bolsas. En la primera serie se hizo vacío en todas las bolsas y luego se selló térmicamente. En la segunda serie, se introdujo, junto al sensor, 0,5 mL de una disolución de sulfito sódico al 5%, previo ajuste del pH, y en la tercera serie se introdujo con el sensor un volumen pequeño de dióxido de azufre gaseoso previa extracción del aire presente en el interior.

Operando como antes se comprobó que los sensores protegidos en las bolsas que contenían dióxido de azufre se mantenían estables al menos durante 4 días; mientras que con el vacío no aumentaba la estabilidad y con el sulfito se afectaba la membrana pues esta se desprendía del poliéster.

Finalmente, se comprobó el efecto de la temperatura sobre la estabilidad del sensor y para ello se utilizaron tres series de sensores, todos ellos protegidos en bolsas multicapa y con dióxido de azufre en su interior. Una de las series se mantuvo a una temperatura comprendida entre 12 y 15°C, otra entre 8 y 2°C y la última entre -15 y -20°C.

Se observó que los sensores almacenados a temperatura entre 12 y 15°C se mantuvieron estables durante 30 días, los guardados entre 8 y 2°C mes y medio y los almacenados a temperatura inferior a -15°C son estables, al menos, durante 3 meses. En consecuencia se propone el almacenamiento de los sensores, durante largos períodos de tiempo, en bolsas multicapa con dióxido de azufre gaseoso en su interior y a temperatura inferior a -15°C.

#### Descripción de los dibujos

La Figura 1 indica un ejemplo de la forma y dimensiones del sensor propuesto. La Figura 2 indica una forma de disponer la carta de colores para la semicuantificación de ión cinc. En ella los diferentes círculos tienen colores que van de verde a rojo conforme se incrementa el contenido en cinc en el problema.

#### Modo de utilizar la invención

El procedimiento para utilizar el sensor es como sigue: en un tubo de ensayo se introducen 10 mL del agua o de la disolución que queremos analizar y tras comprobar, mediante una tira de papel indicador universal, que su pH está comprendido entre 4,0 y 8,0, se introduce el sensor en el agua y se espera, sin agitar, un tiempo de 2,0 minutos. Transcurrido este tiempo se observa inmediatamente el color desarrollado, o se mide la intensidad del color de la zona activa del sensor, previo lavado con agua destilada.

Si el valor del pH de la muestra se encontrara por debajo de 4,0, se añaden 50 mg de acetato sódico antes de introducir el sensor, y tras disolver continuar el procedimiento como antes se ha descrito.

Si se utiliza el sensor para identificar o semicuantificar la presencia de cinc se observa visualmente la zona reactiva de la lámina; si la coloración de la misma ha cambiado desde el verde oscuro inicial a rojo, es indicio de la presencia de iones cinc en la muestra ensayada. Las cantidades de reactivos indicadas anteriormente, así como el tiempo de espera, una vez que el sensor se introduce en el agua a analizar, han sido establecidas para detectar concentraciones de cinc de  $10,0 \pm 1,0$  mg/L. Se puede estimar de manera aproximada la concentración en este metal, comparando el color del sensor con el de una carta de colores (Figura 2) que refleja el cambio de color desde verde a rojo al cambiar la concentración de cinc entre 5 y 15 mg/L.

Si se desea cuantificar la concentración de cinc con el sensor se obtendrá una recta de calibrado utilizando sensores que han sido introducidos en disoluciones de concentración conocida de cinc. Como parámetro analítico se puede usar, al igual que los métodos espectrofotométricos que operan en disolución, la absorbancia a 510 nm después de eliminar la ditizona en exceso sumergiendo la lámina en disolución de amoníaco 2 M durante 5 minutos (método de longitud de onda única) o bien las absorbancias a 510 nm y 615 nm (método de doble longitud de onda).

El sensor que aquí se presenta se ha preparado para que responda en los alrededores de 10 mg/L de ión cinc (II). No obstante, variando las proporciones de los reactivos con los que se prepara la zona activa del mismo, así como el tiempo de contacto de este con la disolución problema, se

pueden detectar y cuantificar concentraciones de analito mayores o menores que la indicada.

*Características analíticas del sensor para la identificación de cinc*

El rango de respuesta se encuentra entre 5 y 15 mg/L de cinc. El nivel de decisión se ha establecido en  $10 \pm 1$  mg/L. Realizado un estudio con un volumen muestral de 120 experiencias sobre diferentes disoluciones que contenían cinc en concentraciones comprendidas entre 3 y 17 mg/L por parte de operadores que no conocían previamente el procedimiento aquí recogido, se encontraron los siguientes resultados. La sensibilidad del método propuesto (porcentaje de resultados que nos da el test como positivos de los que realmente lo son) es del 97% y la especificidad (porcentaje de resultados que nos da el test como negativos de los que realmente lo son) es del 96%. El valor predictivo positivo (porcentaje de resultados que son positivos realmente de los que nos da el test como positivos) es del 97% y el valor predictivo negativo (porcentaje de resultados que son negativos realmente de los que nos da el test como negativos) del 98%.

Las interferencias que originan otros metales potencialmente presentes en aguas naturales sobre la identificación de Zn(II) es escasa. Para un

nivel de 10 mg/L de Zn(II) no interfieren Ca(II) y Mg(II) en concentraciones inferiores a 250 mg/L; Mn(II), Ni(II), Cu(II), Fe(II) y Fe(III) en concentraciones inferiores a 50 mg/L y Cd(II), Hg(II) y Pb(II) en concentraciones inferiores a 15 mg/L.

*Características analíticas del sensor para la determinación de cinc*

El rango del método se encuentra entre 5 y 15 mg/L de ión cinc en la disolución. El valor encontrado para la función de calibrado lineal como promedio de 5 calibraciones es de: pendiente: 0,04933; ordenada en el origen -0,19758; coeficiente de correlación: 0,9799. El límite de detección, obtenido a partir de la desviación estándar de 20 réplicas del blanco, es de 1,5 mg/L y el de cuantificación de 5,0 mg/L. La reproducibilidad encontrada, expresada como desviación estándar relativa, ha sido del 14%.

Se ha establecido la interferencia que en la identificación de Zn(II) originan cationes potencialmente presentes en aguas naturales. Para un nivel de 10 mg/L de Zn(II) no interfieren Ca(II) y Mg(II) en concentraciones inferiores a 250 mg/L; Mn(II), Ni(II), Cu(II), Fe(II) y Fe(III) en concentraciones inferiores a 50 mg/L y Cd(II), Hg(II) y Pb(II) en concentraciones inferiores a 15 mg/L.

## REIVINDICACIONES

1. Sensor de un solo uso para la determinación de ión cinc en aguas **caracterizado** por estar formado por un soporte sólido formado por una lámina rectangular sobre la que se encuentra adherida una película sólida de forma circular de 0.4 a 0.8 cm de diámetro que constituye la zona activa del sensor.

2. Sensor de un solo uso para la determinación de ión cinc en aguas según reivindicación primera en el que la zona activa está constituida por los siguientes reactivos y proporciones: tributilfosfato (entre 58 % y 80 %), cloruro de polivinilo (entre 23 % y 49 %) y ditizona (entre 0,4 % y 2,5 %) en fase sólida.

3. Sensor de un solo uso para la determinación de ión cinc en aguas según las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque la fijación de la zona activa sobre la lámina se hace mediante evaporación de un volumen (entre 1 y 8  $\mu\text{L}$ ) de la disolución de los reactivos citados en la reivindicación 2.

4. Sensor de un solo uso para la determinación de ión cinc en aguas según reivindicaciones ante-

riorios **caracterizado** por cambiar de color verde a rojo la zona activa del sensor, cuando la muestra a analizar contiene iones cinc y su pH está comprendido entre 5 y 9.

5. Sensor de un solo uso para la determinación de ión cinc en aguas según reivindicaciones anteriores **caracterizado** por detectar y medir concentraciones de Zn(II) comprendidas entre 5 y 15 mg/L.

6. Sensor de un solo uso para la determinación de ión cinc en aguas según reivindicaciones anteriores **caracterizado** por medir las concentraciones de Zn(II) especificadas en la reivindicación 5 sin que produzcan interferencias los siguientes metales y concentraciones, para un nivel de 10 mg/L de Zn(II): Ca(II) y Mg(II) en concentraciones inferiores a 250 mg/L; Mn(II), Ni(II), Cu (II), Fe(II) y Fe(III) en concentraciones inferiores a 50 mg/L y Cd(II), Hg(II) y Pb(II) en concentraciones inferiores a 15 mg/L.

7. Bolsa protectora del sensor **caracterizada** por estar construida con material barrera multicapa, que se encuentra disponible en el mercado, rellena con dióxido de azufre gaseoso, previa evacuación del aire, y sellada térmicamente.

30

35

40

45

50

55

60

65

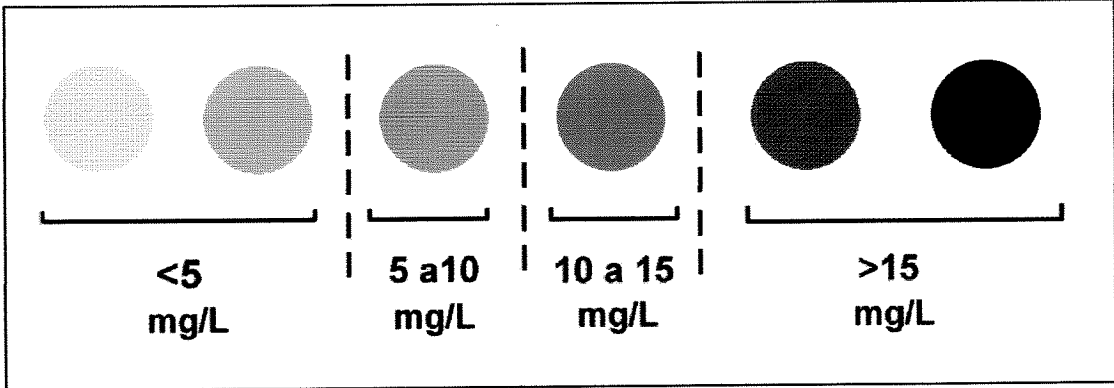
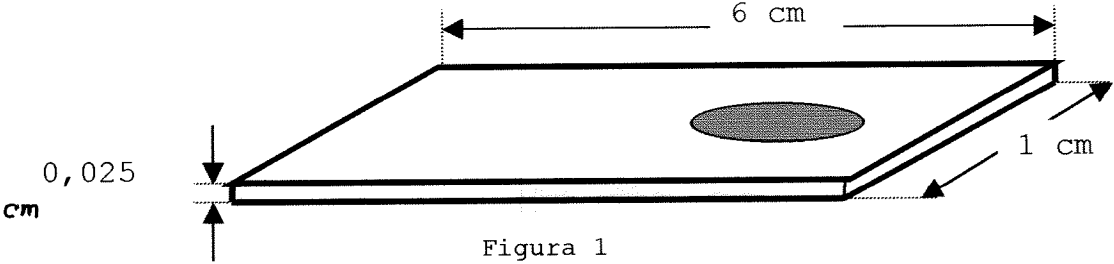


Figura 2





INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>: G01N 31/22, 33/18

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 3843325 A (SCHMITT, D. et al.) 22.10.1974, todo el documento.	1
A	EP 536059 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 07.04.1993, reivindicaciones; figura 2.	1-6
A	US 4920057 A (CASTANEDA) 24.04.1990	

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

**Fecha de realización del informe**

31.01.2002

**Examinador**

N. Vera Gutiérrez

**Página**

1/1