

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 157 717**

(21) Número de solicitud: 009800685

(51) Int. Cl.⁷: G01N 21/80

G01N 27/30, G01N 27/327

G01N 27/48, G01N 27/49

C08G 73/06, C12Q 1/25

H01B 1/12, H01L 51/40

(12)

PATENTE DE INVENCION

B1

(22) Fecha de presentación: **26.03.1998**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **16.08.2001**

Fecha de concesión: **11.01.2002**

(45) Fecha de anuncio de la concesión: **16.03.2002**

(45) Fecha de publicación del folleto de patente:
16.03.2002

(73) Titular/es: **UNIVERSITAT DE VALÈNCIA.
ESTUDI GENERAL
C/ Antiga Senda de Senent, 11
46023 Valencia, ES**

(72) Inventor/es: **Vicente Pedrós, Francisco;
Benito Teixidó, David;
García Jareño, José Juan;
Sanmatías Izquierdo, Ana y
Roig Navarro, Antoni**

(74) Agente: **No consta**

(54) Título: **Procedimiento para preparar sensores de pH y membranas poliméricas del tipo poli-fenacínicas sensibles a la concentración de ión hidrógeno.**

(57) Resumen:

Procedimiento para preparar sensores de pH y membranas poliméricas del tipo poli-fenacínicas sensibles a la concentración de ión hidrógeno.

Procedimiento para preparar sensores de pH y membranas permeables a los iones hidrógeno, a base de generar capas de depósito de rojo neutro y sustancias derivadas sobre soportes conductores produciéndose para ello, la oxidación de disoluciones de rojo neutro y derivados fenacínicos empleando la electricidad, por lo que se genera una laca que permite el transporte de iones hidrógeno a su través, así como, la conducción electrónica. Tiene aplicaciones en la construcción de sensores iónicos, electrodos selectivos y enzimáticos, en dispositivos electroópticos, en el recubrimiento de superficies transparentes u opacas y en dispositivos eléctricos y electroquímicos en general.

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

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 157 717 B1

DESCRIPCION

Procedimiento para preparar sensores de pH y membranas poliméricas del tipo poli-fenacínicas sensibles a la concentración de ión hidrógeno.

1) Estado de la técnica

La presente invención se encuadra dentro del campo técnico de la fabricación de materiales conductores de la electricidad y películas del tipo de membranas. De forma más concreta, la invención se refiere a la obtención de materiales poliméricos generados por oxidación de fenacinas. En los últimos años existen gran número de referencias bibliográficas sobre polímeros electrogenerados, (W.J. Albery, A.W. Foulds, K.J. Hall, A.R. Hillman, R.G. Egdell, A.F. Orchard. *Nature*, **282** (1979), 793.

O. Haas, H.-R. Zumbrennen. *Helv. chim. Acta*, **64** (1981), 854.

W.R. Bowen. *Acta Chem. Scand.*, **34A** (1980), 437.

A.A. Karyakin, A.K. Strkhova, E.E. Karyakina, S.D. Varfolomeyev,

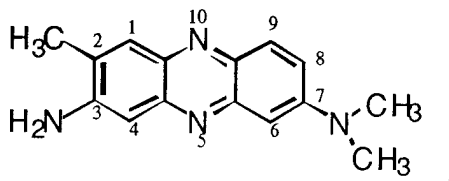
A.K. Yatsimirsky. *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **32** (1993), 35.

J.M. Bauldreay, M.D. Archer. *Electrochim. Acta*, **28** (1983), 1515.

D.D. Schlereth, A.A. Karyakin, *J. Electroanal. Chem.*, **395** (1995), 221.

T.I. Quickenden, I.R. Harrison. *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985), 81.),

cuya aplicación es cada vez más amplia, en tanto que pueden sustituir, con algunas ventajas, a los materiales conductores tradicionales, tales como metales y óxidos conductores. También, los electrodos sensores del pH están muy extendidos para su utilización en laboratorios, así como en procesos industriales, en los que se controla la concentración o actividad del ión hidrógeno. Aunque existen muchos materiales que son susceptibles de ser utilizados con esta finalidad, se ha comprobado en nuestro laboratorio que, a partir de disoluciones de la fenacina conocida como rojo neutro se obtienen películas oligoméricas o poliméricas, resistentes a los álcalis, ácidos y sustancias orgánicas, de una forma rápida y fácil, siendo la adherencia de estas películas muy superior a la de otros polímeros conductores electrogenerados y, adicionalmente, son materiales sensibles a la concentración de ión de hidrógeno y que permiten su transporte a través del propio material electrogenerado. A esta conclusión se ha llegado tras estudiar estos mediante técnicas espectroscópicas, microscópicas, de espectroscopía de impedancia electroquímica y técnicas preparativas de laboratorio, pero en gran medida, mediante la generación del polímero utilizando potenciostatos -galvanostatos y generadores de señal eléctrica y la medida de potenciales de electrodo mediante la técnica potenciométrica. Para medir el pH, se utilizan frecuentemente electrodos combinados, en el que uno de ellos, el que es sensible al pH, está basado en una membrana de vidrio silícico. Aunque se pueden realizar correlaciones teóricas entre la naturaleza morfológica de los materiales, la preparación de los electrodos de pH, con una buena respuesta, requiere de ensayos experimentales y calibrados que permitan optimizar el uso de los materiales sensibles al pH. Esta patente parte del uso de derivados fenacínicos y, en particular del rojo neutro,



cuyas propiedades redox, ácido-base y electroquímicas han encontrado gran número de aplicaciones como indicador de laboratorio o colorante biológico (*The Merck Index*, (Ed. per Merck & Co. Inc.), Rahway, NJ, USA, 11th edition, 1989.

H.J. Conn's biological stains (Ed. per R.D. Lillie, M.D), Williams & Williams Company, Baltimor, USA, 9th edition, 1977.

P.Z. Bartels, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, **9** (1956), 74. P.Z. Bartels, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, **9** (1956), 95.

B.P. Nikol'skii, V.V. Pal'chevskii, L.A. Polyanskaya, A.G. Rodichev, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 194 (1970), 1334. B.P. Nikol'skii, V.V. Pal'chevskii, L.A. Polyanskaya, V.V. Boriskin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 193 (1970), 352.

F: Vicente, A. Roig, J. J. García -Jareño, J. Trijueque, J. Navarro Laboulais, H. Scholl, *Port. Electrochim. Acta*, **13** (1995), 137.

V.G. Koshechko, E.P. Platonova, V.Yu. Atamanyuk, V.D. Pokhodenko. *Élektrokimiya*, **16** (1980), 620

P.D. Wildes, N.N. Lichtin, M.Z. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975), 2288.

A.N. Pankratov, I.N. Uchaeva, A.N. Stepanov, *Can. J. Chem.*, **71** (1993), 674.)

por lo que la comercialización de esta sustancia está bien establecida.

2) Descripción del invento

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar sensores de pH y membranas poliméricas del tipo poli-fenacínicas sensibles a la concentración de ión hidrógeno. El procedimiento se caracteriza en generar mediante la electricidad una capa polimérica sobre un soporte conductor, mediante el cual se obtienen películas transparentes a la luz y resistentes a los disolventes orgánicos, ácidos y disoluciones alcalinas. La conductividad electrónica del material se produce mediante un mecanismo redox, produciéndose la transferencia electrónica entre centros oxidados y reducidos existentes en el interior del material. La conductividad iónica se produce por el transporte de iones, fundamentalmente protones, a través de su estructura homogénea, de naturaleza microporosa. Estos materiales se general oxidando la especie de rojo neutro u otro derivado fenacínico, disuelto en medio acuosos, hidro-orgánico, u orgánico, lo que genera una especie activa que se recombina con otras unidades monoméricas para dar lugar a un nuevo material, de naturaleza oligomérica o polimérica que se deposita en las superficies. Al producirse la oxidación por vía eléctrica, el depósito se produce directamente sobre el material conductor que se puede denominar electrodo. De esta forma, este queda recubierto de una fina capa orgánica capaz de conducir la electricidad y, por tanto, el citado electrodo queda modificado superficialmente. La corriente eléctrica se puede suministrar a la disolución de rojo neutro mediante fuentes eléctricas, de corriente en las que se controla la intensidad o la tensión aplicada, o ambas magnitudes, pero en todo caso es necesario que se produzca la oxidación de las moléculas de monómero, bien directamente sobre el electrodo o, bien oxidándose alguna especie presente en el medio, tales como el propio disolvente o electrolitos añadidos.

3) Ejemplos

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, los cuales no son limitativos de su alcance, el cual viene definido exclusivamente por la nota reivindicativa adjunta.

Ejemplo 1

A 25 grados centígrados, sobre un electrodo transparente (ver figura 1) de óxido mixto de indio y estaño (conocido como ITO), de área activa de 1 cm², se realizan experiencia mediante voltametría cíclica con barridos sucesivos de potencial desde 0.5 hasta 1.3 V, respecto al electrodo de Ag/AgCl/KCl (3M), a una velocidad de 42 mV/s de una disolución 80 milimolar de rojo neutro, observándose que el electrodo utilizado se ha recubierto de una capa traslúcida de color anaranjado que muestra propiedades redox, quedando alteradas también la producción de oxígeno e hidrógeno por electrólisis. El medio utilizado ha sido una disolución acuosa de pH = 5.0, compuesta por una mezcla de ácidos ortofosfórico, acético y bórico e hidróxido potásico de fuerza iónica aproximada de 0.5 molal. La película aumenta en espesar a medida que aumenta el número de ciclos. En el ciclo 33, se registra un potencial de pico catódico de -0.584 V y uno anódico de -0.360 V, mientras que el monómero de rojo neutro presenta unos potenciales de -0.448 V y -0.049 V, respectivamente, siendo sus intensidades de pico catódico y anódico unas 5 veces más pequeñas que las del polímero formado. El experimento conduce al mismo material si se oxida la disolución con potenciales del orden de 1 V. Si se introduce el electrodo modificado así generado en disoluciones de pH de 2 a 7, se observa una linealidad entre potenciales de pico y pH, con pendientes próximas a los 70 mV/unidad de pH, lo que demuestra que el proceso redox depende de la concentración de ión de hidrógeno. En este último experimento, también se observa que la formación de oxígeno y la

de hidrógeno están afectadas por la presencia del material polimérico sobre la superficie del electrodo transparente.

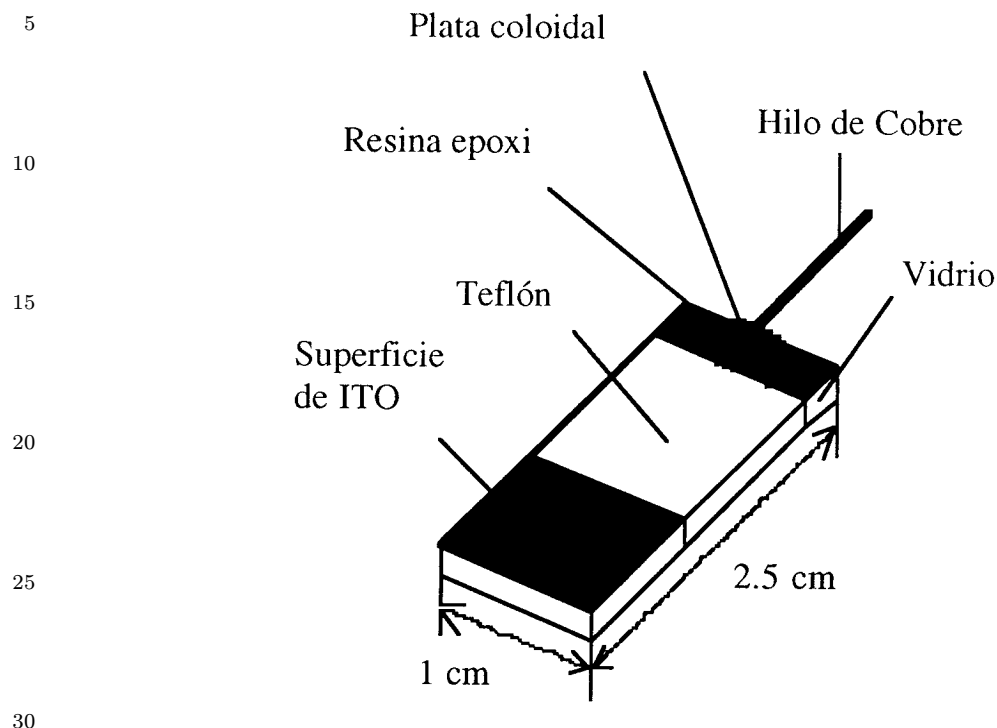


Figura 1

Ejemplo 2

Se emplea un electrodo transparente de óxido de indio estaño, tal y como el que se ha utilizado en el ejemplo anterior, recubierto de material depositado en medio KCl 0.2 molar de pH = 2.98, que presenta una banda de absorción en la zona del espectro visible centrada en los 410 nm. Midiendo los potenciales de electrodo en distintas disoluciones, de diferente pH, mediante un potenciómetro, respecto al electrodo de referencia del ejemplo anterior, se observó que el potencial medido variaba linealmente con el pH, en el intervalo desde pH = 2 hasta pH = 8, con una pendiente de -55 mV/unidad de pH desde 325 mV a pH = 2.0 hasta 0 mV, a pH = 8.0. Fuera de este intervalo, aunque los resultados fueron repetitivos, no se obtenía una correlación lineal. Este experimento demostró que el electrodo modificado es útil para medir el pH, ya que al repetir los experimentos, la reproducibilidad de las medidas, a los distintos pH ensayados, estaba dentro del margen de 2 mV y los tiempos para alcanzar la respuesta estacionaria eran inferiores al minuto para cada medida. Al caracterizar los films, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica se pudo concluir que los iones hidrógeno se transportaban por el interior de la película con gran facilidad.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar sensores de pH y membranas poliméricas del tipo poli-fenacínicas sensibles a la concentración de ión hidrógeno, que se **caracteriza** porque se aplica electricidad a fenacinas, como el rojo neutro, disueltas en agua u otros disolventes en concentración superior a la cienmillonésima molar sobre la que se aplica corriente eléctrica en condiciones de potenciales e intensidades constantes o variables con el tiempo.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la superficie de polifenacina o modificada con otras sustancias, tales como enzimas o catalizadores que se utilicen en un proceso químico en los que se produzca variación de pH, formación de hidrógeno u oxígeno.

3. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado** por utilizar estos materiales en membranas permeables a los iones de hidrógeno ya bien sea combinado con materiales orgánicos como inorgánicos.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 157 717
⑫ N.º solicitud: 009800685
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 26.03.1998
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁷: G01N 21/80, 27/30, 27/327, 27/48, 27/49, C08G 73/06, C12Q 1/25, H01B 1/12, H01L 51/40

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
E	BENITO, D. et al. "Electrochemical behaviour of poly(neutral red) on an ITO electrode". Journal of Electroanalytical chemistry. Vol. 446. 1998. Páginas 47-55.	1-3
Y	SCHLERETH, DANIELA D. et al. "Electropolymerization of phenothiazine, phenoxazine and phenazine derivatives: characterization of the polymers by UV-visible difference spectroelectrochemistry and Fourier transform IR spectroscopy". Journal of Electroanalytical chemistry. Vol. 395. 1995. Páginas 221-232.	1-3
Y	KARYAKIN, ARKADY A. et al. "Electroreduction of NAD ⁺ to enzymatically active NADH at poly(neutral red) modified electrodes". Journal of Electroanalytical chemistry. Vol. 399. 1995. Páginas 179-184.	1-3
Y	JU, H.X. et al. "Amperometric determination of lactate dehydrogenase based on a carbon fiber microcylinder electrode modified covalently with Toluidine Blue O by acylation". Talanta. Vol. 43. 1996. Páginas 1177-1183.	1-3
Y	BASE DE DATOS WPI en EPOQUE, semana 199118, Londres Derwent Publications Ltd., AN 1991-130267, JP 03-071055 A (OMROM CORP) resumen.	1,3

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

29.06.2001

Examinador

M. Cornejo Muñoz

Página

1/2



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 157 717
⑫ N.º solicitud: 009800685
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 26.03.1998
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁷: G01N 21/80, 27/30, 27/327, 27/48, 27/49, C08G 73/06, C12Q 1/25, H01B 1/12, H01L 51/40

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	BASE DE DATOS WPI en EPOQUE, semana 19880229, Londres Derwent Publications Ltd., AN 1988-096002, JP 63-047640 A (HAMAMATSU PHOTONICS KK) resumen.	3
A	EP 502504 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO. LTD) 09.09.1992, todo el documento.	
A	US 4973537 A (FUJI FOTO FILM CO LTD KANAGAWA) 27.11.1990, todo el documento.	

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

29.06.2001

Examinador

M. Cornejo Muñoz

Página

2/2