



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 333 923**

② Número de solicitud: 200601700

⑤ Int. Cl.:
G01N 27/49 (2006.01)
G01N 27/416 (2006.01)
G01N 27/333 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **23.06.2006**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **02.03.2010**

Fecha de la concesión: **04.01.2011**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **17.01.2011**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:
17.01.2011

⑰ Titular/es: **Universidad de Murcia**
Avda. Teniente Flomesta
Edif. de la Convalecencia
30003 Murcia, ES

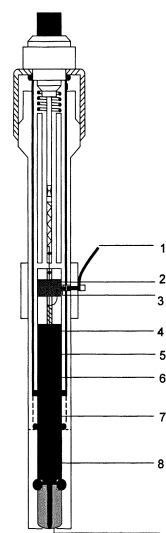
⑱ Inventor/es: **Ortuño Sánchez-Pedreño, Joaquín A.;**
Ruiz Abellán, Fernando y
Gil Nieto, Antonio

⑳ Agente: **Temño Cenicerros, Ignacio**

⑳ Título: **Electrodo selectivo de iones amperométrico.**

㉑ Resumen:

Electrodo selectivo de iones amperométrico que comprende un contraelectrodo dentro del compartimiento de la disolución interna, estableciendo contacto con el conductor externo sin que se pierda la estanqueidad del electrodo, permite efectuar mediciones amperométricas y voltamperométricas con un potencióstato de cuatro electrodos.



ES 2 333 923 B1

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

DESCRIPCIÓN

Electrodo selectivo de iones amperométrico.

5 La presente invención se refiere al sector de la química analítica, en particular a la instrumentación utilizada para la detección de sustancias tóxicas en disolución. Más particularmente a un cuerpo de electrodo que permite desarrollar electrodos selectivos de iones amperométricos y voltamperométricos mediante la incorporación al mismo de membranas adecuadas.

10 **Estado de la técnica anterior**

15 La “electroquímica en la interfase entre dos disoluciones inmiscibles de electrolitos” o ITIES (Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions), también llamada “electroquímica en interfases líquido-líquido”, es en el momento actual una línea de investigación emergente que suscita gran interés entre otras razones por sus aplicaciones prácticas en electroanálisis y electrocatálisis.

20 Estas aplicaciones se encontraban limitadas por la inestabilidad mecánica de la interfase líquido-líquido. Este inconveniente es especialmente importante en sistemas de flujo. La estabilización de la interfase mediante membranas de diálisis, mediante solidificación parcial de la fase orgánica en forma de gel polimérico que puede a su vez estar situado en una red de microinterfases, o mediante membranas de cloruro de polivinilo plastificadas similares a las utilizadas en electrodos selectivos de iones (ISEs), ha ampliado enormemente sus posibilidades analíticas.

25 La tecnología de electrodos selectivos de iones convencionales (ISEs) incluye el uso de un electrodo de referencia y un electrodo selectivo de ión que contiene una membrana selectiva. El electrodo selectivo de ión es sensible al ión particular de interés y muy selectivo al mismo. Normalmente, el electrodo de referencia y el electrodo selectivo de ión se sumergen simultáneamente en una disolución de la muestra. Se desarrolla una diferencia de potencial eléctrico entre los electrodos, relacionada con la actividad (concentración) del ión para cual el ISE es sensible. Dicho potencial puede ser utilizado para determinar la concentración de dicho ión en la muestra. En la mayoría de los casos, el investigador desea tan sólo medir la concentración de un ión de entre los muy diversos iones de la solución. La composición de la membrana selectiva del ISE, suele incluir una sustancia portadora del ión (ionóforo), que sea capaz de llevar a cabo la complejación del ión deseado, transportándolo a través de la membrana y liberándolo en la disolución en contacto con el otro lado de la membrana, con preferencia sobre todos los demás iones presentes en la disolución de la muestra.

35 Los electrodos selectivos de iones convencionales utilizan la transducción potenciométrica. Una ventaja importante de sustituirla por la transducción amperométrica es que en este último caso, la selectividad del sensor puede ser modificada mediante la elección del potencial aplicado. Otra ventaja adicional es que la transducción amperométrica es más adecuada para la detección de cambios pequeños en la concentración del analito, ya que su respuesta es directamente proporcional a la concentración del mismo, en lugar de al logaritmo de la actividad (concentración) como ocurre en la transducción potenciométrica. Para distinguir los electrodos selectivos de iones con transducción amperométrica, de los electrodos selectivos de iones convencionales se utiliza el término “electrodo selectivo de iones amperométrico”.

45 La forma más conveniente de efectuar mediciones amperométricas con este tipo de sensores es utilizar una pareja de electrodos, de referencia y contraelectrodo, a cada uno de los lados de la membrana. Los cuatro electrodos se conectan a un potencióstato de cuatro electrodos con compensación de caída óhmica, que permita ajustar la diferencia de potencial entre los dos electrodos de referencia. Se han utilizado también sistemas con sólo dos o tres electrodos en los que el correspondiente electrodo de referencia actúa también como contraelectrodo, pero estos dispositivos presentan ciertas desventajas.

50 Los electrodos selectivos de iones amperométricos para sistemas con cuatro electrodos descritos en la bibliografía, utilizan cuerpos de construcción casera, en los que la membrana se encuentra normalmente pegada al cuerpo, lo que no permite un fácil recambio de la misma (H. Katano, y col., J. Electroanal. Chem. 496 (2001) 103-109; Z. Samec, y col., Talanta, 63 (2004) 21-32).

55 **Explicación de la invención**

60 Los cuerpos de electrodos selectivos de iones comerciales están concebidos para efectuar medidas potenciométricas. En cualquier caso, ninguno de los cuerpos comerciales permite efectuar medidas amperométricas con un potencióstato de cuatro electrodos ya que no poseen un contraelectrodo en el compartimiento de la disolución interna. Por tanto, existe una necesidad de disponer de un cuerpo de electrodos selectivo de iones que permita efectuar medidas amperométricas con un potencióstato de cuatro electrodos.

65 De manera sorprendente los inventores han encontrado que un electrodo selectivo de iones que, además de las características técnicas comunes a este tipo de electrodos, comprende un sistema que permite alojar un contraelectrodo dentro del compartimiento de la disolución interna y establecer contacto con el conductor externo sin que se pierda la estanqueidad del electrodo, permite efectuar mediciones amperométricas con un potencióstato de cuatro electrodos.

ES 2 333 923 B1

Dicha modificación permite recambiar fácilmente la membrana y/o la disolución interna. El nuevo dispositivo permite desarrollar numerosos electrodos selectivos de iones amperométricos simplemente eligiendo la membrana adecuada.

5 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, ésta proporciona un electrodo selectivo de iones modificado, el cual comprende un contraelectrodo en la disolución interna, que permite efectuar mediciones amperométricas con un potencióstato de cuatro electrodos. El dispositivo permite realizar dichas mediciones sin perder las ventajas inherentes al sensor, tales como la facilidad para reemplazar la membrana y la estanqueidad global.

10 Del mismo modo, el electrodo selectivo de iones modificado de acuerdo con la presente invención, permite igualmente efectuar mediciones voltamperométricas con un potencióstato de cuatro electrodos utilizando, de modo preferente, membranas que contienen sales de iones lipofílicos, sin o con ionóforos selectivos de iones.

15 De manera general, los electrodos selectivos de iones utilizados hasta el momento están constituidos, por un con-
tenedor en forma de vástago cilíndrico, cerrado por un extremo por la membrana sensora y que contiene en su interior una solución de electrolito, que es la que moja la membrana y establece contacto eléctrico con ésta, quedando conec-
tada eléctricamente esta disolución con el aparato de medida potenciométrica a través de un electrodo de referencia interno sumergido en la citada disolución de electrolito. En otras realizaciones conocidas en el estado de la técnica, el
20 contacto entre el conductor de conexión con el aparato de medida y la membrana sensora se establece por medio de un cuerpo sólido de material conductor polimérico inerte, contra el cual queda aplicada la citada membrana.

De acuerdo con una realización preferida, la construcción del nuevo dispositivo se puede llevar a cabo colocando un tubo de un material plástico adecuado alrededor del electrodo de referencia interno y, sobre dicho tubo se colo-
ca el contraelectrodo que de forma preferida se enrolla en espiral. De acuerdo con una realización preferida, dicho
25 contraelectrodo es un alambre de platino, aunque otros materiales de características similares en cuanto a conducción eléctrica, inercia química y baja sobretensión eléctrica para los procesos electródicos de la electrolisis del agua, son igualmente adecuados como contraelectrodos. El contacto eléctrico entre este contraelectrodo y el cable exterior se efectúa a través de un pequeño orificio realizado en la pared de vidrio, en la parte superior del compartimiento interno. Por él, se saca el extremo del contraelectrodo y posteriormente se sella el orificio con un pegamento apropiado, con
30 objeto de mantener estanco el compartimiento de la disolución interna. El extremo del alambre de platino se sella con pegamento conductor, a una banda conductora efectuada alrededor del compartimiento. De modo preferido, se hace un orificio en el tubo metálico que actúa de pantalla eléctrica así como en el cuerpo de teflón. El contacto entre conductor externo y la banda conductora se efectúa a través de dichos orificios, mediante, por ejemplo, un tornillo y un muelle colocados en un accesorio tubular colocado alrededor del cuerpo del electrodo selectivo. El diseño efectuado (ver
35 Figura 1) permite que el electrodo selectivo de iones amperométrico pueda ser fácilmente desmontado para recambiar la membrana.

De acuerdo con una realización preferida, en el electrodo selectivo de iones amperométrico se utilizan membranas que contienen sales de iones lipofílicos.

40 En una realización de la presente invención, el electrodo selectivo de iones amperométrico es construido a partir del cuerpo de electrodo selectivo comercial Fluka (Electrode Body ISE Cat No.45137), modificando éste de tal modo que se introduce un contraelectrodo en la disolución interna. No obstante, el electrodo selectivo de iones amperométrico de acuerdo con la presente invención, puede ser construido a partir de otros cuerpos de electrodos selectivos de iones
45 comerciales.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos.

50 Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

55 Figura 1. Esquema del electrodo selectivo de iones amperométrico de acuerdo con la invención, en el que se indican las distintas partes del mismo.

60 Figura 2. Detalle del esquema mostrado en la figura 1 relativo a la modificación aportada.

Figura 3. Voltamperogramas diferenciales de impulsos obtenidos con el electrodo del ejemplo 3 para disoluciones 1×10^{-4} M de los clorhidratos de: (1) clorpromazina; (2) clomipramina; (3) imipramina; (4) verapamilo.

65 Figura 4. Voltamperogramas diferenciales de impulsos obtenidos con el electrodo del ejemplo 3 para disoluciones 1×10^{-4} M de (1) cloruro de tetraetilamonio; (2) clorhidrato de procainamida.

Exposición detallada de modos de realización

Ejemplo 1

5 *Método de preparación de un electrodo selectivo amperométrico*

Se colocó un tubo de un material plástico adecuado alrededor del electrodo de referencia interno y, sobre dicho tubo, se enrolló en espiral un alambre de platino. El contacto eléctrico entre este electrodo y el cable exterior se efectuó a través de un pequeño orificio realizado en la pared de vidrio, en la parte superior del compartimiento interno. Por él, se sacó el extremo del alambre de platino y posteriormente se selló el orificio con un pegamento apropiado, con objeto de mantener estanco el compartimiento de la disolución interna. El extremo del alambre de platino se selló con pegamento conductor, a una banda conductora efectuada alrededor del compartimiento. Se efectuó también un orificio en el tubo metálico que actúa de pantalla eléctrica así como en el cuerpo de teflón. El contacto entre conductor externo y la banda conductora se efectuó a través de dichos orificios, mediante un tornillo y un muelle colocados en un accesorio tubular colocado alrededor del cuerpo del electrodo selectivo. En las Figuras 1 y 2 se presenta un esquema electrodo selectivo de iones amperométrico de acuerdo con la invención, en el que se indican las distintas partes del mismo:

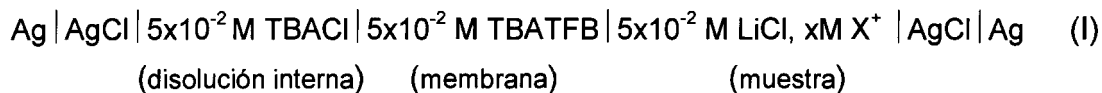
- 20 Cable (1)
- Banda conductora (2)
- Muelle (3)
- 25 Compartimiento de vidrio (4)
- Disolución interna (5)
- Electrodo de Pt (6)
- 30 Tubo de plástico (7)
- Electrodo de Ag/AgCl (8)
- 35 Membrana (9)

Ejemplo 2

40 *Electrodo selectivo de iones amperométrico para iones de fármacos lipofílicos, tales como los fármacos antidepresivos imipramina y clomipramina, el fármaco antiarrítmico procainamida y el fármaco anestésico lidocaína*

50 Siguiendo el procedimiento de preparación descrito en el ejemplo 1, se procedió a la preparación de un electrodo selectivo de iones amperométrico para iones lipofílicos, incorporando en el electrodo una membrana polimérica de cloruro de polivinilo (PVC) plastificada con 2-nitrofenil octil éter conteniendo tetrafenilborato de tetrabutilamonio, y una disolución interna de cloruro de tetrabutilamonio.

A continuación se muestra la célula electroquímica correspondiente a dicho sistema:



con TBA = tetrabutilamonio y TBF = tetrafenilborato

60 y donde X⁺ representa los cationes de los fármacos: clorhidratos de lidocaína, procainamida, imipramina, clomipramina.

65 Se probó la respuesta de este electrodo selectivo amperométrico hacia cada uno de los fármacos mencionados. Se utilizó la técnica amperométrica de impulsos. El electrodo proporcionó una respuesta lineal a los fármacos mencionados, con buena sensibilidad en todos los casos. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1. En ella puede observarse los buenos límites de detección conseguidos para todos ellos.

ES 2 333 923 B1

TABLA 1

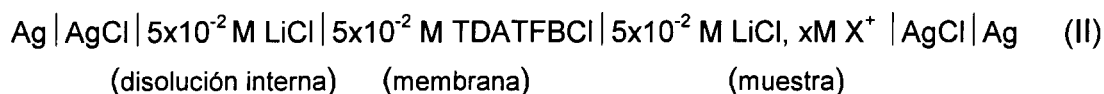
Características de la respuesta del electrodo selectivo amperométrico del ejemplo 2 hacia diversas sustancias con actividad farmacológica

Sustancia	Límite de detección / M	Intervalo de linealidad / M	Pendiente de la recta de calibrado $\mu\text{A} / \text{M}$
Clorhidrato de Clomipramina	1×10^{-7}	$3,7 \times 10^{-7} - 1,5 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^4$
Imipramina	1×10^{-7}	$4,7 \times 10^{-7} - 2,0 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^4$
Lidocaína	3×10^{-7}	$1,1 \times 10^{-6} - 3,0 \times 10^{-5}$	$9,7 \times 10^3$
Procainamida	5×10^{-7}	$1,5 \times 10^{-6} - 3,0 \times 10^{-5}$	$6,9 \times 10^3$

Ejemplo 3

Electrodos voltamperométricos para fármacos de iones lipofílicos, tales como fármacos antipsicóticos (clorpromacina), antidepresivos (clomipramina, imipramina) y antiarrítmicos (verapamilo, procainamida)

Siguiendo el procedimiento de preparación descrito en el ejemplo 1, se procedió a la preparación de dos electrodos voltamperométricos para iones lipofílicos. La utilización de un electrodo u otro depende del grado de lipofílicidad del fármaco. Para fármacos muy lipofílicos tales como clorpromacina, clomipramina, imipramina y verapamilo se efectuó un electrodo incorporando una membrana polimérica de cloruro de polivinilo (PVC) plastificada con 2-nitrofenil octil éter y que contiene p-clorotetrakisfenilborato de tetradodecilamonio. Se utilizó una disolución interna de cloruro de litio. La célula electroquímica correspondiente a dicho sistema es:



TDA = tetradodecilamonio y TFBCl = p-clorotetrakisfenilborato

y donde X^+ representa los cationes de los clorhidratos de clorpromacina, clomipramina, imipramina y verapamilo.

Los voltamperogramas diferenciales de impulsos obtenidos con este electrodo para disoluciones 1×10^{-4} M de las especies mencionadas, se muestran en la figura 3.

Para efectuar voltamperogramas de fármacos menos lipofílicos que los anteriores se utilizó el sensor descrito en el ejemplo 2. Los voltamperogramas diferenciales de impulsos obtenidos para disoluciones 1×10^{-4} M del fármaco clorhidrato de procainamida y del cloruro de tetraetilamonio, se muestran en la figura 4.

REIVINDICACIONES

5 1. Electrodo selectivo de iones amperométrico que permite efectuar mediciones amperométricas con un potencios-
tato de cuatro electrodos

caracterizado porque comprende un contraelectrodo alojado dentro del compartimento de la disolución interna, permaneciendo el electrodo estanco.

10 2. El electrodo selectivo de iones amperométrico de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende, además, membranas que contienen sales de iones lipofílicos, sin o con ionóforos selectivos de iones.

3. El electrodo selectivo de iones amperométrico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 2, **caracterizado** porque el contraelectrodo es de platino.

15 4. Electrodo selectivo de iones voltamperométrico que permite efectuar mediciones voltamperométricas con un potencios-
tato de cuatro electrodos **caracterizado** porque comprende un contraelectrodo alojado dentro del comparti-
mento de la disolución interna, en contacto con un conductor externo permaneciendo el electrodo estanco y en donde,
además, comprende membranas que contienen sales de iones lipofílicos, sin o con ionóforos selectivos de iones.

20 5. El electrodo selectivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende un tubo de un material plástico colocado alrededor del electrodo de referencia interno y, sobre el cual se coloca
el contraelectrodo, donde el contacto eléctrico entre el contraelectrodo y el conductor externo se efectúa a través de un
orificio realizado en la pared de vidrio del compartimento interno, por el que se saca el extremo del contraelectrodo,
25 el cual se sella a una banda conductora efectuada alrededor del compartimiento.

30

35

40

45

50

55

60

65

FIGURA 1

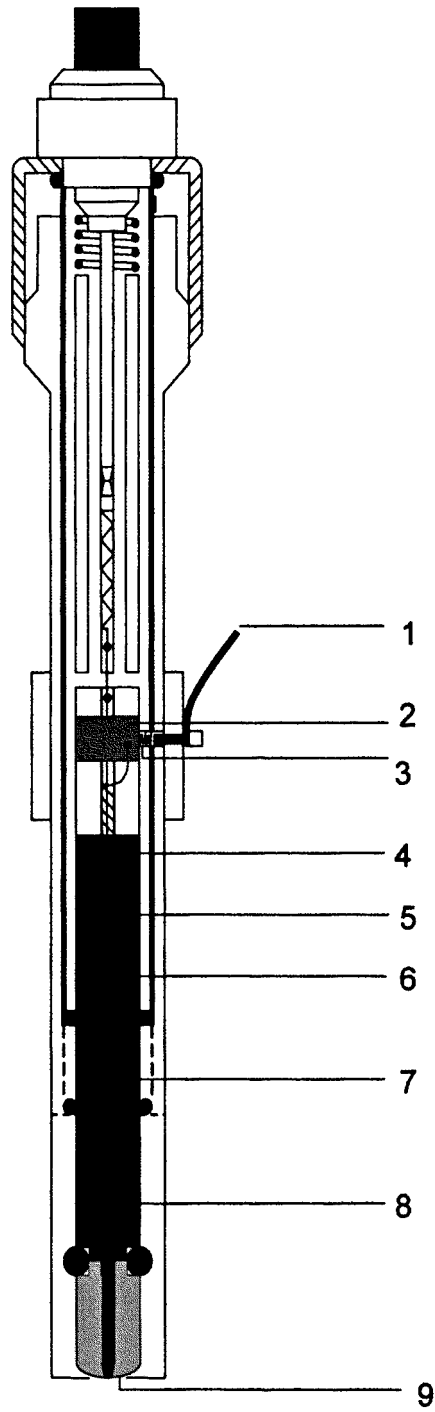


FIGURA 2

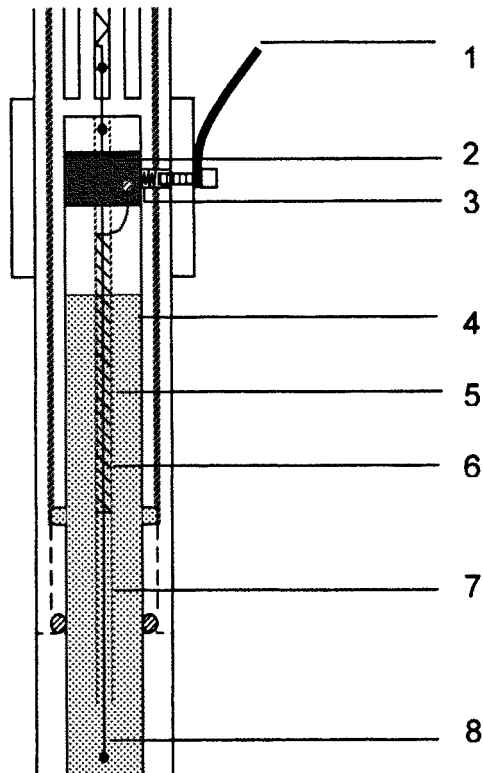


FIGURA 3

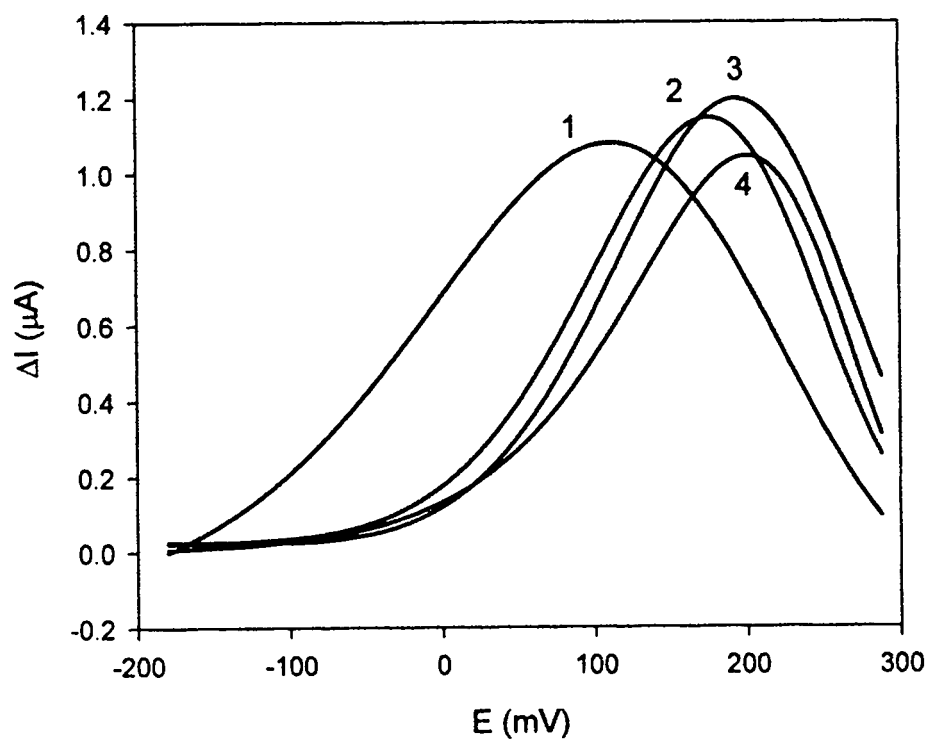
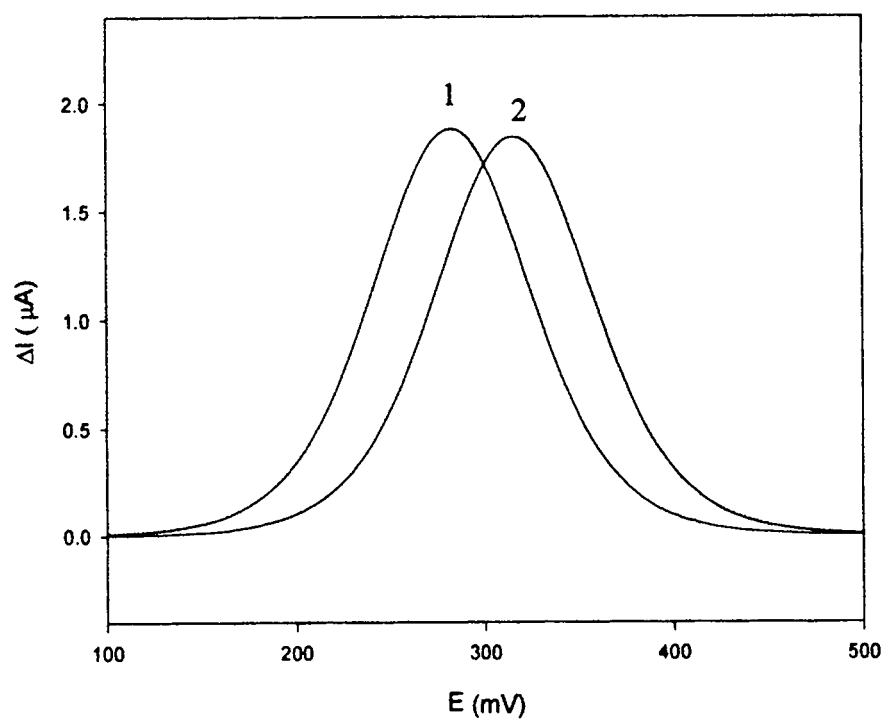


FIGURA 4





OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 333 923

② Nº de solicitud: 200601700

③ Fecha de presentación de la solicitud: **23.06.2006**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WILKE, S. et al. Simultaneous determination of nitrate and chloride by means of flow-injection amperometry at the membrane-stabilized water/nitrobenzene interface. <i>Analytica Chimica Acta</i> . Octubre 1992. Vol. 268, Nº 2, páginas 285-292, ISSN: 0003-2670 <DOI:10.1016/0003-2670(92)85222-R>.	1,3,5
X	SÁNCHEZ-PEDREÑO, C. et al. Chronocoulometric flow-injection analysis with solvent polymeric membrane ion sensors. <i>Analytica Chimica Acta</i> . Mayo 2002, Vol. 459, Nº 1, páginas 11-17, ISSN: 0003-2670 (impreso), <doi:10.1016/S0003-2670(02)00100-9>.	1-5
X	SENO, M. et al. Kinetic study of ion transport facilitated by crown ethers across water-nitrobenzene interface. <i>Electrochimica Acta</i> . Enero 1990, Vol. 35, Nº 1, páginas 127-134, ISSN: 0013-4686, <DOI:10.1016/0013-4686(90)85049-S>.	1,3,5
X	HUNDHAMMER, B et al. Investigation of ion transfer across the membrane stabilized interface of two immiscible electrolyte solutions. <i>Journal of Electroanalytical Chemistry</i> . Julio 1989, Vol. 266, Nº 1, páginas 133-141, ISSN: 0022-0728, <DOI:10.1016/0022-0728(89)80221-9>.	1,2,4
X	OSAKAI, T. et al. A Novel Amperometric Ammonia Sensor. <i>Analytical Sciences</i> . Diciembre 1987, Vol. 3, Nº 6, páginas 521-526, ISSN: 0910-6340 (impreso), <DOI:10.2116/analsci.3.521>.	1,3,5

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 nº:

Fecha de realización del informe

12.02.2010

Examinador

A. Figuera González

Página

1/5

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

G01N 27/49 (2006.01)

G01N 27/416 (2006.01)

G01N 27/333 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01N

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTEN, INSPEC, COMPENDEX, EMBASE, BIOSIS, MEDLINE, XPESP, XPTK

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 12.02.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	2-5	SÍ
	Reivindicaciones	1	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones		SÍ
	Reivindicaciones	1-5	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WILKE, S. et al. Simultaneous determination of nitrate and chloride by means of flow-injection amperometry at the membrane-stabilized water/nitrobenzene interface. <i>Analytica Chimica Acta</i> Vol. 268, N° 2, páginas 285-292	1992
D02	SÁNCHEZ-PEDREÑO, C. et al. Chronocoulometric flow-injection analysis with solvent polymeric membrane ion sensors. <i>Analytica Chimica Acta</i> . Vol. 459, N° 1, páginas 11 - 17	2002
D03	SENO, M. et al. Kinetic study of ion transport facilitated by crown ethers across water-nitrobenzene interface. <i>Electrochimica Acta</i> . Vol. 35, N° 1, páginas 127-134	1990
D04	HUNDHAMMER, B et al. Investigation of ion transfer across the membrane stabilized interface of two immiscible electrolyte solutions. <i>Journal of Electroanalytical Chemistry</i> . Vol. 266, N° 1, páginas 133-141	1989
D05	OSAKAI, T. et al. A Novel Amperometric Ammonia Sensor. <i>Analytical Sciences</i> . Vol. 3, N° 6, páginas 521- 526	1987

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

REIVINDICACIÓN 1.

En el documento D01 se describe un electrodo amperométrico para la determinación de simultánea de nitratos (ión NO₃⁻) y cloruros (ión Cl⁻). El dispositivo experimental consiste en una celda electroquímica de tipo "wall-jet" que consta de un elemento formado por un casquillo de PTFE (5), de una membrana de celulosa (2) elástica que se fija de manera sencilla al extremo inferior del casquillo (5), de un electrodo de referencia de la fase orgánica (8), de un contraelectrodo de la fase orgánica (7) y de un tapón (6). Este elemento se conecta a un potencióstato de 4 electrodos y permite realizar medidas amperométricas. Véase documento D01, título, resumen, figura 2, apartado "EXPERIMENTAL" que empieza en la página 287, columna de la izquierda y acaba en la página 288, columna de la derecha, y figura 1.

Así pues todos los elementos de la reivindicación 1 han sido descritos en el documento D01 y por lo tanto la reivindicación 1 carece de novedad de acuerdo con la definición del artículo 6 de la Ley de Patentes lo que es contrario a las exigencias del artículo 4 de dicha Ley.

También se puede estudiar la patentabilidad de la reivindicación 1 utilizando como elemento más próximo del estado de la técnica el documento D02 aunque con el documento anterior sea suficiente para destruir la novedad de la invención reivindicada. La utilidad de este análisis radica en que el documento D02 divulga información relacionada con las reivindicaciones dependientes que el documento D01 no contiene de forma explícita.

El documento D02, se describe un sensor de iones que utiliza una nueva celda de flujo diseñada para poder ser utilizada con un potencióstato de cuatro electrodos. La celda es una celda de cuatro electrodos del tipo "wall-jet". Tiene una parte superior con un contraelectrodo A, un electrodo de referencia A y una membrana 3. Véase documento D02, resumen, apartado "2.3 Construction of the flow-through-cell" que empieza en la página 12 y figura 1.

La diferencia entre el dispositivo descrito en el documento D02 y el objeto de la reivindicación 1 es que en el documento D02 no se menciona explícitamente que el elemento superior esté cerrado aunque en la figura se ve un elemento de cierre. No obstante, para el experto en la materia hubiera resultado obvio utilizar medios para conseguir que el elemento superior sea estanco.

Hoja adicional

Se considera por lo tanto que la reivindicación 1, a la vista el estado de la técnica divulgado en el documento D02, no implica actividad inventiva de acuerdo con la definición del artículo 8 del la Ley de Patentes lo que es contrario al artículo 4 de dicha Ley.

REIVINDICACIÓN 2.

En el documento D02 la membrana 3 se prepara disolviendo una sal lipofílica, TBATBP (tetrametil amonio tetrafenil borato en sus siglas inglesas). Véase documento D02, apartado "2.2. membrane preparation" , página 12.

Así pues la reivindicación 3 dependiente de la reivindicación 1 que carece de actividad inventiva a la vista del estado de la técnica divulgado en el documento D02 no aporta ninguna característica adicional que no esté ya divulgada a su vez en dicho documento D02 por lo que carece también de actividad inventiva.

REIVINDICACIÓN 3.

En el documento D02 el contraelectrodo es de platino. Véase documento D02, apartado "2.3. Construction of the flow-through cell", página 12.

Así pues la reivindicación 2 dependiente de la reivindicación 1 que carece de actividad inventiva a la vista del estado de la técnica divulgado en el documento D02 no aporta ninguna característica adicional que no esté ya divulgada a su vez en dicho documento D02 por lo que carece también de actividad inventiva.

REIVINDICACIÓN 4.

En el documento D02, se menciona el interés de utilizar tanto métodos amperométricos como métodos voltamperométricos para el análisis de la interfaz entre dos soluciones electrolíticas inmiscibles (ITIES, en sus siglas inglesas). Véase documento D02, apartado "1.Introduction", página 11.

Así pues para el experto en la materia habría resultado evidente usar el dispositivo descrito en el documento D02 tanto para medidas amperométricas, que son las que se describen explícitamente, como para medidas voltamperométricas aunque no se describan en detalle.

En cuanto a los elementos técnicos objeto de la reivindicación independiente 4, son los mismos que para las reivindicaciones 1 y 2, por lo tanto de acuerdo con el mismo razonamiento que se ha expuesto para dichas reivindicaciones, la reivindicación 4 carece de actividad inventiva a la vista del estado de la técnica divulgado en el documento D02.

REIVINDICACIÓN 5.

El enrollar el contraelectrodo en un tubo aislante para que no entre en contacto directo con el electrodo de referencia es una solución técnica conocida. En el propio documento D02 puede verse dicha solución aunque no se describe explícitamente. En el documento D04 también puede verse en la figura 1 señalándose que los tubos que rodean a los electrodos de referencia son capilares de Lugin que suelen construirse en material plástico.

En cuanto a los detalles del paso de cómo se hace accesible desde el exterior el electrodo de forma que se mantenga la estanqueidad y que exista conducción eléctrica, se trata de meras opciones de diseño obvias para el experto en la materia que no aportan tampoco actividad inventiva a la reivindicación 5.

En definitiva, la reivindicación 5 que depende de las reivindicaciones anteriores que carecen de novedad y/o de actividad inventiva, carece a su vez de actividad inventiva.