(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 548 354**

(21) Número de solicitud: 201400313

(51) Int. Cl.:

G01N 27/00 (2006.01)
H01M 4/00 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

14.04.2014

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

15.10.2015

(71) Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE BURGOS (100.0%)
C/ Hospital del Rey s/n
09001 Burgos ES

(72) Inventor/es:

ARCOS MARTÍNEZ , María Julia ;
ALONSO LOMILLO , María Asunción ;
DOMÍNGUEZ RENEDO , Olga y
BUJES GARRIDO, Julia

(54) Título: **Dispositivo electródico para la detección de ión cloruro, procedimiento de fabricación y uso de dicho dispositivo**

(57) Resumen:

La presente invención consiste en un dispositivo electródico para la detección de ión cloruro, con tres electrodos, obtenidos todos los electrodos por serigrafía, así como su procedimiento de fabricación y su uso en la detección citada.

ES 2 548 354 A1

DISPOSITIVO ELECTRÓDICO PARA LA DETECCIÓN DE IÓN CLORURO PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN Y USO DE DICHO DISPOSITIVO

DESCRIPCIÓN

OBJETO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se enmarca en el campo de la electroquímica aplicada al análisis químico.

Así, la presente invención se refiere a un dispositivo constituido por un sistema electródico para la detección de ión cloruro, con tres electrodos, obtenidos todos los electrodos por serigrafía, así como su procedimiento de fabricación y condiciones de uso en la detección citada.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Los métodos más utilizados para la determinación de iones cloruro para análisis de la calidad del agua son el método argentométrico, el método potenciométrico, análisis de flujo por detección fotométrica o potenciométrica y cromatografía iónica en fase líquida.

Las aguas naturales tienen contenidos muy variables en cloruros dependiendo de las características de los terrenos que atraviesen pero, en cualquier caso, esta cantidad siempre es menor que las que se encuentran en las aguas residuales, ya que el cloruro de sodio es común en la dieta y pasa inalterado a través del aparato digestivo. El aumento en cloruros de un agua puede tener orígenes diversos. Si se trata de una zona costera puede deberse a infiltraciones de agua del mar. En el caso de una zona árida el aumento de cloruros en un agua se debe al lavado de los suelos producido por fuertes lluvias. En último caso, el aumento de cloruros puede deberse a la contaminación del agua por aguas residuales.

Los contenidos en cloruros de las aguas naturales no suelen sobrepasar los 50-5.70 mg/l. El contenido en cloruros no suele plantear

problemas de potabilidad a las aguas de consumo. Un contenido elevado de cloruros puede dañar las conducciones y estructuras metálicas y perjudicar el crecimiento vegetal. La reglamentación técnico-sanitaria española establece como valor orientador de calidad 250 mg/l y, como límite máximo tolerable, 350 mg/l de Cl, ya que no representan en un agua de consumo humano más inconvenientes que el gusto desagradable del agua.

La norma UNE ISO 9297:2013. "Calidad del agua. Determinación de cloruros utiliza el método argentométrico". Este método es aplicable para la determinación de cloruros en aguas potables o superficiales, siempre que no tengan excesivo color o turbidez. Se basa en el método de Mohr que consiste en la toma de una muestra ligeramente alcalina, con pH entre 7 y 10, se le añade disolución de $AgNO_3$ valorante, y disolución indicadora K_2CrO_4. Los iones cloruro precipitan con el ion plata formando un compuesto muy insoluble de color blanco. Cuando todo el producto ha precipitado, se forma el cromato de plata, de color rojo ladrillo, que es menos insoluble que el anterior y nos indica el punto final de la valoración.

La Norma UNE 77042:2002. "Calidad del agua. Determinación de cloruros, se basa en un método potenciométrico." Utilizando un electrodo selectivo de iones cloruro, tipo de ISEs ("Ion Selective Electrodes". Las concentraciones iónicas se miden directamente a partir del potencial de electrodos de membrana selectivos de iones. Los electrodos selectivos de iones responden de forma lineal al logaritmo de la actividad del analito a lo largo de cuatro o seis órdenes de magnitud de actividad.

La Norma UNE EN ISO 155.782:2002."Calidad del agua. Determinación de cloruro por análisis en flujo (FIA y CFA) y detección fotométrica o potenciométrica", basa la determinación en análisis por inyección en flujo (FIA, flow inyection analysis). Es un método automático de análisis, método diseñado para minimizar la intervención humana en el proceso analítico. Este sistema se basa en establecer una corriente continua de un líquido portador en el que las muestras se inyectan de modo sucesivo a intervalos regulares de tiempo. La corriente de líquido portador pasa a través de una celda de flujo que forma parte de un detector, que mide el cambio de color resultan-

te, donde la señal analítica se genera, se procesa y se recoge de forma continua en un registrador. Todo el proceso, desde la inyección hasta la detección, se realiza en menos de un minuto.

Estos sistemas presentan las siguientes ventajas: La velocidad con que se realizan los análisis suele ser significativamente más alta que cuando se utilizan dispositivos manuales, proporciona mayor precisión durante largos periodos de tiempo de lo que lo haría un operador usando un instrumento manual. También presenta desventajas como menor versatilidad que los sistemas no automáticos y la inversión inicial suele ser elevada.

También se encuentran descritos métodos de determinación de cloruros por cromatografía iónica (IC) en fase líquida.

Es un tipo de cromatografía que permite la separación de iones y moléculas polares basado en las propiedades de carga de las moléculas. Puede ser usada en casi cualquier tipo de molécula cargada, incluyendo grandes proteínas, pequeños nucleótidos y aminoácidos. Es usada a menudo en purificación de proteínas, análisis de agua o control de calidad, y hay algunas normas UNE relacionadas con la determinación de cloruros en aguas: a) La UNE EN ISO 10304-1:2009. "Calidad del agua. Determinación de aniones disueltos por cromatografía de iones en fase líquida. Determinación de bromuro, cloruro, fluoruro, nitrato, nitrito, fosfato y sulfato."
b)La UNE EN ISO 10304-4:1999. "Calidad del agua. Determinación de aniones disueltos por cromatografía iónica en fase líquida. Determinación de clorato, cloruro y clorito en aguas débilmente contaminadas.

Los métodos electroquímicos son una alternativa muy atractiva a los métodos ópticos o cromatográficos, frecuentemente utilizados en análisis químico, siendo éstos últimos habitualmente los oficiales de análisis.

Entre las ventajas más destacadas cabe señalar su sensibilidad, selectividad y bajo coste. La mayor parte de las técnicas electroquímicas se basan en una reacción electroquímica, que es una reacción redox que se desarrolla en el seno de una celda electroquímica.

Una celda electroquímica es un montaje muy simple que consta de dos electrodos, de trabajo y referencia, sumergidos en una disolución conductora y conectados a una fuente de potencial o de intensidad. Frecuentemente para efectuar las medidas con más precisión se incorpora un

electrodo auxiliar al montaje.

Una de las técnicas más utilizadas para la fabricación de los electrodos que se utilizan en las celdas electroquímicas es la serigráfica. Esta técnica permite construir sensores químicos con una reproducibilidad y una infraestructura mínima.

La serigrafía es un método de impresión directa, también llamado de impresión por penetración. La deposición de tintas se realiza capa a capa sobre un sustrato. La calidad de los sensores químicos así fabricados depende, en gran medida, de los materiales utilizados.

Mediante la tecnología de electrodos serigrafiados es posible la miniaturización de los sensores ofreciendo la ventaja de ser versátiles, pueden ser fabricados con distintas configuraciones de electrodos y con diferentes tintas, y tener bajo coste pudiendo así prestarse para la producción en masa de electrodos desechables Además pueden ser utilizados para análisis in situ.

La técnica de voltamperometría diferencial de impulsos consiste en la aplicación de un barrido de potencial al sistema electródico, sobre el que superpone, de forma periódica, una serie de impulsos de potencial. La señal que se registra es la diferencia de intensidad después y antes de aplicar el impulso frente al potencial de base. Esta medida diferencial de corriente elimina las intensidades capacitivas y el ruido de fondo, aumentando la sensibilidad del análisis.

En los sistemas electródicos serigrafiados, el electrodo de referencia suele estar constituido por una pasta conductora a base de Ag, por lo que no actúa como una referencia verdadera sino como una pseudoreferencia.

El mecanismo de medición de ión cloruro utilizando un sistema de electrodos serigrafiados descrito en esta memoria, se basa en la medida del desplazamiento del potencial del pico voltamperométrico de un analito testigo por la presencia de iones cloruro en el medio.

La presente invención solventa las desventajas de la potenciome-

tría con electrodos selectivos de cloruros utilizada habitualmente en el análisis de cloruros, y presenta gran simplicidad, bajo coste y corto tiempo de análisis, comparado con aquella, y con el resto de las técnicas habitualmente utilizadas para la determinación de cloruros, por lo que supone un gran avance en su empleo para esta determinación en distintos tipos de muestras como por ejemplo muestras de agua.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

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

A la vista de lo anteriormente enunciado, la presente invención se refiere a un dispositivo electródico para la detección de ión cloruro en distintos tipos de muestras líquidas, obtenido por serigrafía caracterizado porque comprende tres electrodos, cada electrodo consta de un contacto, un tramo y un área activa, siendo un electrodo de trabajo, uno auxiliar o contraelectrodo, y otro de referencia, constituidos todos los electrodos por serigrafía de una tinta de materiales conductores sobre una lámina plástica de poliéster. Las vías conductoras, el contraelectrodo y el electrodo de trabajo, se han impreso con una tinta conductora de carbono y el de referencia con una tinta de Ag/AgCl en el área activa.

Asimismo, la presente invención se refiere a un proceso de fabricación del dispositivo anteriormente mencionado que comprende las siguientes etapas:

-serigrafiado de una lámina de poliéster con tinta de carbono con las formas de los contactos y los tramos de los tres electrodos así como el área activa de dos de los electrodos,

-serigrafiado del área activa de uno de los electrodos con Ag/AgCl,

-serigrafiado de un aislante cubriendo el dispositivo, excepto las áreas activas de los electrodos y los bornes.

Y, la presente invención se refiere al uso del dispositivo anteriormente mencionado que comprende las siguientes etapas:

-Adicción de unas gotas(200 de µL), hasta recubrir la superficie electródica, que contienen una disolución testigo que puede ser ferrocenometanol o ferricianuro potásico. En el primer caso la concentración del testigo, ferrocenometanol, la concentración utilizada es 20 mM y el pH 8.5,
En el 2º caso la concentración de ferricianuro potásico es de 50 mM, y el pH=5.7,
-unión de los contactos de los electrodos a un potenciostato,
-aplicación de un barrido de potencial entre -0.4 y 0.8 V entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, en el caso de que el testigo sea ferrocenometanol,
-Registro del voltamperograma del testigo y medición del potencial de pico
-Eliminación de la disolución por adsorción con papel de filtro, lavado con agua destilada, secado por absorción y sucesivas adiciones de un volumen (µL) de disoluciones patrón de ion cloruro, repitiendo el mismo proceso de lavado y secado del electrodo después de cada medida,
-Construcción de la recta de calibrado representando la variación del potencial del pico del testigo en función del logaritmo de la concentración de cloruro.
- Por último sobre el mismo electrodo una vez limpio y seco, adición de un pequeño volúmen (µL) de disolución problema de ión cloruro objeto de análisis recubriendo el sistema electródico,
-Determinación del potencial de pico de la solución problema y traslado a la recta de calibrado para la determinación de la concentración de cloruro en la muestra objeto del análisis.
- Alternativamente la solución testigo utilizada puede ser el ferricianuro de potásico, en este caso el barrido de potencial se efectuará entre 0.8 y -0.4 V, siendo similar el resto del procedimiento.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Se complementa la presente memoria descriptiva, con un juego de figuras, ilustrativas del ejemplo preferente y nunca limitativas de la invención.

La figura 1 muestra el esquema de la reacción electródica en el caso de la utilización de ferrocenometanol como testigo.

La figura 2 muestra el esquema de la reacción electródica en el caso de la utilización de ferricianuro potásico como testigo.

La figura 3 representa una vista en alzado de los electrodos.

EXPOSICIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

En la realización aquí detallada, la invención se refiere a un dispositivo electródico para la detección de ión cloruro, con tres electrodos (1, 2, 3), obtenidos todos los electrodos por serigrafía, así como su procedimiento de fabricación y su uso en la detección citada.

Como la técnica serigráfica implica el uso de materiales concretos y da lugar a la configuración geométrica concreta del dispositivo, la exposición de dicha técnica de fabricación sirve asimismo de explicación de la configuración del dispositivo, pudiendo ir ligadas ambas, configuración y técnica o procedimiento de fabricación, durante la presente exposición detallada de la invención.

El mecanismo de reacción transcurre de acuerdo con el esquema mostrado en la figura 1.

La invención se refiere al dispositivo, procedimiento de fabricación y de uso de un dispositivo de tres electrodos (1, 2, 3) desechables, serigrafiados en un soporte de poliéster, en concreto politereftalato de etileno (PET), cuya disposición espacial permita el rápido análisis "in situ" de pequeños volúmenes de muestra por técnicas electroquímicas.

El dispositivo consta de tres electrodos serigrafiados (1, 2, 3): electrodo de referencia (1), electrodo de trabajo (2) y electrodo auxiliar (3) o contraelectrodo.

Los electrodos tienen tres zonas o partes diferenciadas: los contactos (1.3, 2.3, 3.3) o bornes, para su conexión a un potenciostato de los conocidos; las áreas activas (1.1, 2.1, 3.1), en contacto directo con la muestra a analizar y los tramos (1.2, 2.2, 3.2), como unión entre contactos (1.3, 2.3, 3.3) y las áreas activas (1.1, 2.1, 3.1).

El procedimiento de fabricación, serigrafiado, del dispositivo se lleva a cabo con la ayuda de una serie de pantallas, moldes o patrones de serigrafiado en las que aparece, en una superficie porosa, el esquema del motivo a imprimir que definirá el dispositivo.

-El primer patrón se utiliza para formar, serigrafiando con pasta comercial conductora de carbono, los contactos (1,3), (2,3) y (3,3)y los tramos (1,2), (2,2) y (3,2) de los electrodos (1), (2) y (3), así como el electrodo de trabajo (2,1) y el contraelectrodo (3,1). Es decir, se crea la base conductora eléctrica del dispositivo. Después de su aplicación esta capa debe curarse durante 30 minutos a 60 ºC.

-El segundo patrón está diseñado para la obtención del área activa (1.1) del electrodo de referencia (1). Para su formación se imprime un producto comercial a base de Ag/AgCl sobre la base conductora en la zona del área activa de dicho electrodo, que posteriormente se somete a un proceso de curación en las mismas condiciones, 20 minutos a 120 ºC.

-El tercer patrón es una capa de tinta aislante que cubre el dispositivo, dejando libre los contactos (1.3, 2.3, 3.3) y áreas activas (1.1, 2.1, 3.1) de los electrodos. La correcta formación de esta capa aislante exige la curación a 80ºC durante 30 minutos.

En esta realización, el área activa del electrodo de referencia es de geometría rectangular, el de trabajo circular y electrodo de referencia tiene forma arqueada envolvente de los otros dos electrodos. Las mejores dimensiones del área activa (1.1) del electrodo de referencia del dispositivo corresponden a 2 mm de anchura por 4 de longitud.

Para el electrodo de trabajo (2) la mejor dimensión probada de su área activa (2.1) corresponde a un círculo de 4.5 mm de diámetro.

Para poner en funcionamiento el dispositivo, se unen las partes superiores conductoras (1.3, 2.3, 3.3) de cada uno de los electrodos (1, 2, 3) con los bornes de salida de un potenciostato a través de unas conexiones eléctricas. A través de éste y de acuerdo con la técnica seleccionada para llevar a cabo la determinación voltamperométrica, se impone una diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo (2) y el contraelectrodo (1) y se registra la intensidad que se origina en el circuito debido a las reacciones electroquímicas que la perturbación de potencial provoca, en el analito testigo ferroceno metanol o ferricianuro.

Para llevar a cabo la determinación de una muestra problema de ión cloruro, se adiciona al sistema electródico unas gotas (200 µL) de la disolución testigo (pH= 8.5), 20 mM en el caso de ferrocenometanol y 50 mM en el caso de que se utilice ferricianuro potásico (pH= 5.7). A continuación se conecta el potenciostato y se aplica un barrido de potencial, dependiendo del testigo entre -0.4 y 0.8 V en sentido catódico o anódico, dependiendo del testigo, entre el electrodo de trabajo (2) y el contraelectrodo (3) y se registra el voltamperograma. A continuación se hacen sucesivas adiciones, limpiando y secando la superficie electródica de 200 µL de disolución patrón de ión cloruro, conteniendo el testigo,

En el caso de la utilización del ferrocenometanol como testigo, la solución patrón es 20mM en ferrocenometanol y el rango de concentración de ión cloruro va desde 10 mM hasta 100mM.

En el caso de la utilización del ferrocianuro potásico como testigo, la solución patrón es 50mM en ferrocianuro potásico, estando el rango de concentración de ión cloruro comprendido entre 100 mM hasta 900 mM.

Se miden los potenciales de pico de los testigos y se registran en función del logaritmo de la concentración del ion cloruro.

Se obtiene la recta de calibración correspondiente.

Por último se mide el potencial del testigo de la muestra problema en las mismas condiciones y se lleva a la recta de calibrado construida previamente, calculando la concentración de ion cloruro.

El proceso tiene una reproducibilidad del 2,20 % (n=3) calculada como la desviación de las pendientes de las rectas de calibrado obtenidas.

Cuando se usa ferrocenometanol, la capacidad de detección es de 10mM y el rango de concentraciones de medida está comprendido entre 10 mM y 90 mM.

Cuando se utiliza como testigo ferricianuro potásico, la capacidad de detección es 100 mM y rango de linealidad está entre 100 mM to 900 mM.

REIVINDICACIONES

1. – Dispositivo electródico para la detección de ión cloruro obtenido por serigrafía caracterizado porque comprende tres electrodos (1, 2, 3), cada electrodo consta de un contacto o borne (1.3, 2.3, 3.3), un tramo (1.2, 2.2, 3.2) y un área activa (1.1, 2.1, 3.1), siendo uno de referencia (1), otro electrodo de trabajo (2), y otro auxiliar (3), constituidos los bornes, los tramos el contraelectrodo y el de trabajo con un tinta de carbono, el de referencia con una tinta de plata/cloruro de plata.

2. - Dispositivo electródico según la reivindicación 1 caracterizado porque los contactos (1.3, 2.3, 3.3), los tramos (1.2, 2.2, 3.2) y el área activa del electrodo de referencia (1,1) tienen forma rectangular.

3. - Dispositivo electródico según la reivindicación 2 caracterizado porque el área activa (1.1) del electrodo de referencia tiene forma rectangular de 2 mm de anchura por 4 mm de longitud.

4. Dispositivo electródico según la reivindicación 2 caracterizado porque el área activa (2.1) del electrodo de trabajo (2) es un círculo de 4.5 mm .de diámetro.

5. - Dispositivo electródico según la reivindicación 2 caracterizado porque el área activa (3.1) del electrodo auxiliar (3) tiene una forma de arco.

6. –Proceso de fabricación del dispositivo según la reivindicación 1 caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

-serigrafiado de una lámina de poliéster con tinta de carbono con las formas de los contactos (1.3, 2.3, 3.3), los tramos (1.2, 2.2, 3.2) de los tres electrodos (1, 2, 3)y las superficies activas de los electrodos de trabajo (2,1) y contraelectrodo (3,1),
-serigrafiado del área activa de uno de los electrodos (1.1) con Ag/AgCl,
-serigrafiado de un aislante cubriendo el dispositivo excepto el área activa

(1.2, 2.2, 3.2) de los electrodos y los bornes (1.1, 2.1, 3.1) de los electrodos,

7. –Uso del dispositivo según la reivindicación 1 caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

-deposición en dispositivo de un volumen (200 µL) que contiene ferrocenometanol 20 mM o ferricianuro potásico 50 mM,
-unión de los contactos (1.3, 2.3, 3.3) de los electrodos a un potenciostato,
-aplicación de un barrido de potencial entre -0.4 y 0.8 V entre el electrodo de trabajo (2) y el contraelectrodo (3), en sentido anódico en el caso de utilizar como disolución testigo ferrocenometanol o catódico si el testigo es ferricianuro potásico,
-registro del voltamperograma y medición del potencial de pico,
-eliminación de la disolución anterior de la superficie electródica, lavado y secado de la misma y adición de un volumen (200µL) de disolución estándar que contiene ión cloruro y la misma concentración de testigo,
-repetición del paso anterior con distintas concentración de la disolución estándar de cloruro,
-registro de potenciales de pico,
-representación de potenciales de pico frente al logaritmo de concentración de cloruro para construir la recta de calibrado,
-medida sobre el mismo electrodo de la muestra problema a la que se adiciona la misma concentración de testigo,
-medida del potencial de pico,
-interpolación del valor del potencial de pico del testigo de la disolución problema en la recta de calibrado obtenida, para calcular la concentración de ión cloruro en la muestra problema,

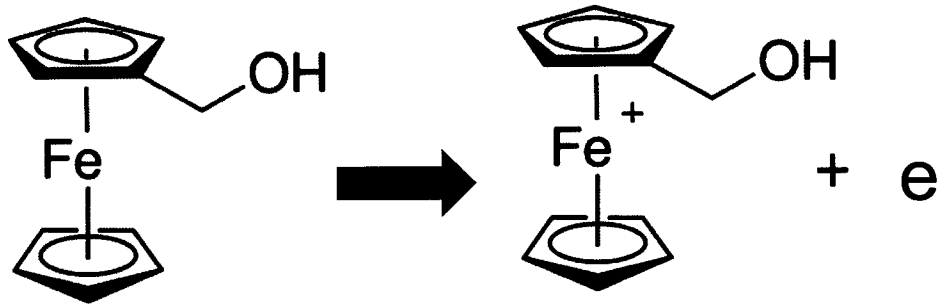

Fig. 1

$$K_3Fe(CN)_6 + e^- \longrightarrow K_3Fe(CN)_6^-$$

Fig. 2

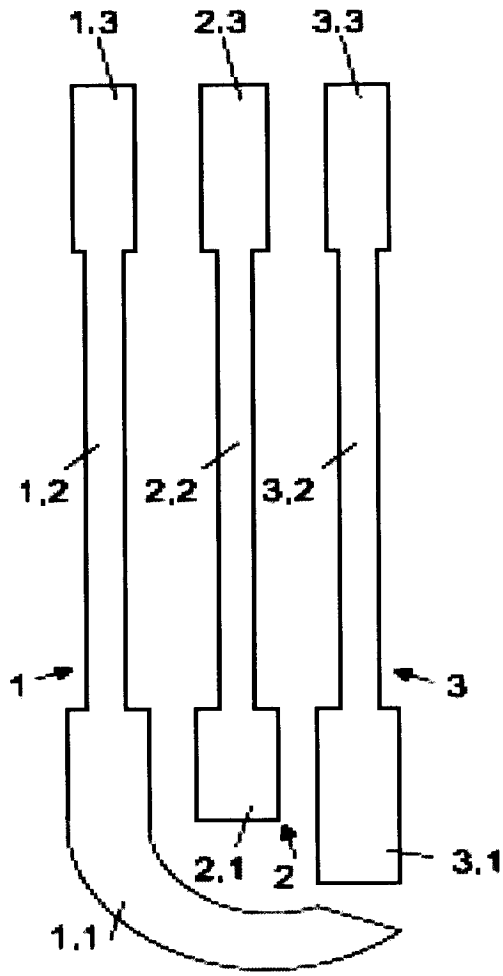

Fig 3

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201400313

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 14.04.2014

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** ***G01N27/00*** (2006.01)
H01M4/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	TRNKOVA, L. et al. "Amperometric Sensor for Detection of Chloride Ions" Sensors 2008 Vol. 8. páginas 5619-5636; apartado 2.	1-6
X	KADARA, Rashid O.; NEWMAN, Jeffrey D.; TOTHILL, Ibtisam E. "Stripping chronopotentiometric detection of copper using screen-printed three-electrode system—application to acetic-acid bioavailable fraction from soil samples." Analytica chimica acta, 2003, vol. 493, no 1, p. 95-104; apartado 2.1.	1-6
X	CHIU, Mei-Hsin, et al. "A disposable screen-printed silver strip sensor for single drop analysis of halide in biological samples". Biosensors and Bioelectronics, 2009, vol. 24, no 10, p. 3008-3013; apartado 2.	1-6
X	ARAGAY, Gemma; PONS, Josefina; MERKOÇI, Arben. "Enhanced electrochemical detection of heavy metals at heated graphite nanoparticle-based screen-printed electrodes". Journal of Materials Chemistry, 2011, vol. 21, no 12, p. 4326-4331; apartado 2.2.	1-6

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	Examinador	Página
29.09.2014	V. Balmaseda Valencia	1/4

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

G01N, H01M

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, NPL, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.09.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-7	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	7	**SI**
	Reivindicaciones	1-6	**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 se publica.

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	TRNKOVA, L. et al. "Amperometric Sensor for Detection of Chloride Ions" Sensors 2008 Vol. 8. páginas 5619-5636; apartado 2.	
D02	KADARA, Rashid O.; NEWMAN, Jeffrey D.; TOTHILL, Ibtisam E. "Stripping chronopotentiometric detection of copper using screen-printed three-electrode system—application to acetic-acid bioavailable fraction from soil samples." Analytica chimica acta, 2003, vol. 493, no 1, p. 95-104; apartado 2.1.	
D03	CHIU, Mei-Hsin, et al. "A disposable screen-printed silver strip sensor for single drop analysis of halide in biological samples". Biosensors and Bioelectronics, 2009, vol. 24, no 10, p. 3008-3013; apartado 2.	
D04	ARAGAY, Gemma; PONS, Josefina; MERKOÇI, Arben. "Enhanced electrochemical detection of heavy metals at heated graphite nanoparticle-based screen-printed electrodes". Journal of Materials Chemistry, 2011, vol. 21, no 12, p. 4326-4331; apartado 2.2.	

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

El objeto de la presente invención es un dispositivo electródico para la detección de ión cloruro obtenido por serigrafía que comprende tres electrodos, un procedimiento de obtención del mismo y un método de detección de ión cloruro basado en el uso de dicho dispositivo.
El documento D01 describe un sensor amperométrico miniaturizado para la detección in situ de iones cloruro que comprende tres electrodos serigrafiados. La detección de los iones cloruro se realiza sobre un electrodo de pasta de carbono modificado con plata, siendo el electrodo de referencia un electrodo Ag/AgCl/ 3M KCl y el electrodo auxiliar un alambre de platino (apartado 2).
En el documento D02 se describe un proceso para la fabricación de un dispositivo electródico para la detección de iones cobre que comprende el serigrafiado de una lámina de poliéster con una tinta de grafito con la forma de los contactos, los tramos de los tres electrodos y la zona activa de los electrodos de trabajo y contraelectrodo, el serigrafiado del área activa de uno de los electrodos con Ag/AgCl y el serigrafiado de un aislante cubriendo el dispositivo excepto el área activa de los electrodos (apartado 2.1).
El documento D03 divulga un sensor desechable para la detección de haluros en muestras biológicas basado en tres electrodos serigrafiados de plata. Dicho sensor se obtiene a partir del serigrafiado con una tinta plata de una lámina flexible de polipropileno y, posteriormente, el serigrafiado con un aislante (apartado 2).
En el documento D04 se estudia la detección electroquímica de metales pesados utilizando un dispositivo que comprende tres electrodos obtenidos por serigrafía de una lámina de poliéster. Se utilizan tres tipos de tinta: Una tinta de carbono ele electrodo de trabajo y el contraelectrodo, una tinta Ag/AgCl para el electrodo de referencia y una tinta aislante para la mejor definición del área activa del electrodo de trabajo y evitar el contacto indeseable del líquido con las conexiones internas (apartado 2.2).
La invención definida en las reivindicaciones 1 y 6 difiere de los documentos D01-D04 en el uso de un dispositivo con un electrodo de trabajo y otro auxiliar constituidos por una tinta de carbono y el de referencia con una tinta de plata/cloruro de plata para la detección de cloruro. Sin embargo, la optimización de dispositivos conocidos en el estado de la técnica de cara a su uso para la determinación de iones cloruro formaría parte de la investigación rutinaria del experto en la materia.
En consecuencia, no es posible reconocer la actividad inventiva de dichas reivindicaciones (Artículo 8.1 de la L.P.)
Así mismo, las dimensiones y características de los electrodos recogidas en las reivindicaciones 2-5 se consideran meras variantes constructivas con respecto a los electrodos conocidos de los documentos D01-D04.
Dado que no se han indicado efectos o propiedades mejoradas de dichos electrodos con respecto al estado de la técnica, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones también carece de actividad inventiva (Artículo 8.1 de la L.P.)
Ninguno de los documentos D01-D04 ni cualquier combinación relevante divulga un procedimiento de detección de ión cloruro como el recogido en la reivindicación 7, solventando así las desventajas de la potenciometría con electrodos selectivos de cloruros utilizada habitualmente.
Además dicha reivindicación no sería obvia para un experto en la materia a partir de los documentos citados.
En consecuencia, se considera que el objeto de la reivindicación 7 es nuevo e implica actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)