



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 356 879**

② Número de solicitud: 200901443

⑤ Int. Cl.:

G01N 21/71 (2006.01)

G01J 3/443 (2006.01)

G05B 13/02 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **18.06.2009**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **14.04.2011**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
14.04.2011

⑦ Solicitante/s: **Universidad Complutense de Madrid
Avda. Séneca, 2
28040 Madrid, ES**

⑦ Inventor/es: **Marcos Martínez, Daniel;
Cáceres, Jorge Omar;
Valle Ávila, Marcos del y
Ortega Nogales, Francisco Jesús**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Identificación y caracterización instantánea de muestras mediante la combinación dinámica de ablación láser y algoritmos matemáticos.**

⑤ Resumen:

Identificación y caracterización instantánea de muestras mediante la combinación dinámica de ablación láser y algoritmos matemáticos.

Identificación y caracterización instantánea de muestras sin tratamiento previo mediante la combinación dinámica de ablación láser y algoritmos matemáticos.

El método se basa en el análisis de un único pulso láser del cual se obtiene un espectro de la muestra que se compara con una base de datos espectral dinámica empleando una red neuronal que permite manejar un gran número de datos en un tiempo muy corto con un 100% de sensibilidad y especificidad.

La técnica identificación y caracterización es rápida, directa y permite la correlación de los datos analíticos con propiedades organolépticas o de calidad así como la determinación de sustancias, compuestos contaminantes, patógenos o bioactivos presentes en muestras en cualquier estado de la materia sin ningún tipo de preparación previa.

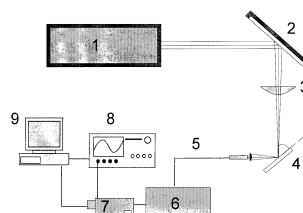


Figura 1

ES 2 356 879 A1

DESCRIPCIÓN

Identificación y caracterización instantánea de muestras mediante la combinación dinámica de ablación láser y algoritmos matemáticos.

5

Objeto y Campo de la invención

Esta invención se enmarca en el campo de análisis espectral de compuestos químicos presentes en muestras líquidas, sólidas o gaseosas. De forma más concreta, la invención se refiere a un método de identificación y caracterización mediante la determinación cualitativa de compuestos químicos en muestras, sin ningún tipo de tratamiento previo y que permite la correlación con propiedades organolépticas o de calidad con aplicación en diversos campos como en muestras de aguas, alimentos o muestras biológicas. El método combina la técnica espectroscópica láser y el tratamiento espectral basado en algoritmos matemáticos.

10

Este tipo de algoritmos proporciona un método adecuado con un 100% de sensibilidad y 100% especificidad en la discriminación de compuestos, sustancias o materiales que permiten su identificación y correlación con propiedades organolépticas o de calidad, trazabilidad de alimentos o la detección de contaminantes o patógenos de diversa naturaleza.

15

Esta invención permite la correlación de los datos analíticos con propiedades organolépticas o de calidad y/o la determinación de sustancias, compuestos, contaminantes o agentes patógenos, en muestras de aguas (pluviales, subterráneas, afluentes naturales, cloacales, de residuos industriales), alimentos (zumos de fruta, aceites vegetales, leche y sus derivados), y muestras biológicas (sangre, suero, orina, etc.), muestras sólidas (aceros, aleaciones, maderas, huesos, rocas, minerales, etc.).

20

25

Estado de la técnica

La técnica de LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) es un método rápido y versátil para efectuar el análisis de distintos tipos de muestras que pueden ser inaccesibles o tediosos por técnicas analíticas convencionales, siendo particularmente útil en el análisis de muestras con una matriz compleja, (J.O. Caceres *et al.* Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy 56(6) 831 (2001), WB Lee, *et al.* Appl Spectrosc. Rev. 39(1) 27 (2004)).

30

Sin embargo, esta técnica ha sido aplicable principalmente al análisis elemental y en muchas situaciones existe un número considerable de técnicas alternativas disponibles con una sensibilidad superior a LIBS. La decisión sobre la elección de un método para análisis elemental puede hacerse favorable a la técnica LIBS debido a algunas de sus características que le confieren una ventaja considerable respecto a técnicas convencionales como son a) la eliminación de la necesidad de preparar la muestra para el análisis, b) el análisis puede ser llevado a cabo en cualquiera de los estados de la materia (sólido, líquido, gas), c) el análisis se realiza en unos pocos segundos, d) sólo una muy pequeña cantidad de la muestra, en el orden de los microgramos, es vaporizada desde la superficie de la muestra y e) los límites de detección se encuentran para la mayoría de las muestras en el orden de unas pocas partes por millón.

35

40

Es evidente la gran importancia de esta técnica para el análisis espectroquímico cuantitativo. Sin embargo, sorprendentemente, mucha menos atención ha sido puesta en el potencial de la técnica LIBS como herramienta de análisis cualitativo. En este caso, no se busca una composición química detallada, más bien una identificación instantánea de la muestra utilizando una característica única de LIBS, la cual es capaz de generar una "huella digital" de la muestra. Esta "huella digital" es un espectro LIBS de la muestra, el cual proviene exclusivamente de ésta y por lo tanto depende de su matriz. Además, debido a la naturaleza del espectro de emisión, el cual está dominado por líneas iónicas, que a menudo se ven inhibidas en su relación directa entre la concentración elemental en la muestra y sus intensidades, proporciona un espectro único y solo perteneciente a la muestra bajo análisis.

50

Utilizando un procedimiento de correlación, el sistema LIBS puede ser entrenado para reconocer espectros procedentes de diferentes muestras, lo cual significa, evaluar la similitud de espectros desconocidos con un banco espectral de muestras clasificadas. Es necesario, por lo tanto, conocer qué técnica de correlación es más adecuada para la identificación de muestras. Su elección, suele estar determinada por el arreglo experimental, el tipo de datos obtenidos y por los requerimientos de tiempo de análisis.

55

En los últimos años se han utilizado distintas metodologías para realizar la identificación o clasificación de compuestos, en una progresión de complejidad que va desde los relativamente simples procedimientos de correlación lineal no paramétrica (I.B. Gornushkin *et al.* Anal. Chem. 71, 5157-5164, (1999), A.J. Lopez *et al.* Appl. Phys. A 83, 695-698 (2006)), análisis Fourier (W.H. Flannery *et al.* Numerical recipes, the Art of Scientific Computing Cambridge University Press NY (1986)), el método conocido como Mahalanobis distance (O. Sameck *et al.* LNCS, 2124,443 (2001)), hasta ciertos tipos de redes neuronales desde sus primeras aplicaciones a la detección y clasificación en la década de los 90 (I. Ruisanchez *et al.*, J. Chem. Inf. Comput. Sci 36, 214 (1996), R. Sattmann *et al.* Appl. Spect. 52 456 (1998)). Las redes neuronales proveen los mejores resultados, sin embargo a pesar de su difusión y aplicación a diversos campos de investigación como los minerales y las pinturas artísticas (M:M. Howari, J. Appl. Spect. 70, 782 (2003), D. Anglos Appl. Spect. 51, 258A (1997)), tienen fuertes limitaciones y no ha sido capaces de dar una solución satisfactoria a muchos problemas prácticos, principalmente debido a incertidumbres en la capacidad de evaluar muestras con una alta sensibilidad y especificidad, o con resultados, con un grado de error o incertidumbre en la

60

65

identificación que puede ser mayor al 30% siendo totalmente inaceptables para el caso, por ejemplo, de detección e identificación de explosivos (W. Nunes *et al.*, Appl. Rad. Isotop. 56, 937 (2002)).

Existen métodos de análisis que combinan diferentes técnicas analíticas con redes neuronales para la detección de sustancias en una muestra. Así, la patente US 6,618,712 describe un método de identificación de bioaerosoles que combina espectros de masas de iones (positivos y negativos) de partículas conocidas utilizado para entrenar una red neuronal y correlacionar los datos obtenidos de una sustancia desconocida, con otra identificada a través del entrenamiento. Estas medidas, no obstante, requieren de un tratamiento previo que introduce incertidumbre en el resultado y alarga el tiempo de análisis. (R.A. Gieray *et al.* J. Microbiol. Meth. 29, 191 (1997)).

A pesar de la existencia de otros métodos de análisis que se combinan con redes neuronales, el campo de las redes neuronales puede mejorarse en muchas direcciones.

En esta invención se utiliza un número muy alto de puntos espectrales obtenidos de la emisión del plasma de la muestra en todo el espectro visible, combinado con un sistema de algoritmos matemáticos adecuados para manejar un gran número de datos en un tiempo muy corto y de forma eficiente y efectiva, asegurando un 100% de sensibilidad y 100% especificidad como se demostrara más adelante.

El método de análisis se basa en un análisis de un único pulso láser que produce un proceso de vaporización y posterior formación de un plasma de la superficie de la muestra, la obtención del espectro de emisión de este plasma en el orden de unos pocos microsegundos sin ningún tipo de tratamiento de datos y la posterior comparación espectral con una base de datos espectral dinámica para lo cual se utilizan algoritmos matemáticos entrenados y la comparación de espectros adecuados para el análisis con los de las matrices espectrales que pueden tener 2048x100 puntos como mínimo y con un tiempo de análisis total menor a 60 (sesenta) segundos.

El método que se reivindica en la patente permite obtener gran sensibilidad (concentraciones comprendidas entre partes por millón (ppm) y partes por billón (ppb)), la facilidad del manejo de muestras tóxicas o potencialmente peligrosas, y realizar análisis *in-situ* de las muestras. Dado el escaso tiempo de cálculo necesario para el tratamiento de los datos suministrados por el láser (menor a 10 segundos), hacen que la conjunción Láser-NNs ofrezca unas posibilidades de medida en línea (on-line) desconocidas hasta el momento.

Descripción de la invención

La presente invención consiste en un método rápido y directo para la determinación cualitativa y/o análisis espectral completo de compuestos químicos presentes en muestras líquidas o sólidas. Esta invención permite identificación y caracterización de muestras, permitiendo la correlación de los datos analíticos con propiedades organolépticas o de calidad y/o la determinación de sustancias, compuestos, contaminantes, agentes patógenos o bioactivos, en las muestras analizadas.

Mediante el uso de características propias presentes en la técnica LIBS y los algoritmos matemáticos utilizados, la nueva metodología permite la identificación de una muestra sin ningún tipo de preparación, en cualquier estado de la materia, con un solo pulso, en un tiempo menor de un segundo y con una alta sensibilidad y especificidad.

El dispositivo utilizado para la identificación y caracterización de muestras, mostrado en la figura 1, se compone de un láser pulsado (1), en este caso particular se ha utilizado un láser de Nd:YAG trabajando a una frecuencia de 1 a 20 Hz, una longitud de onda fija de 1064 nm y una duración de pulso de 4 nanosegundos que puede proporcionar hasta 180 mJ/pulso de energía de salida. Esta longitud de onda no es limitativa para el uso de otras longitudes de onda, que también puede emitir este láser como 266 ó 532 nm, u otras longitudes de onda producidas por cualquier otro tipo de láser tanto de estado sólido o gaseosos (láser de nitrógeno, láser de dióxido de carbono, láser de eximeros, láser OPO, etc.) que permita obtener condiciones energéticas suficientes para poder producir un plasma. Por este motivo pueden utilizarse láseres tanto en el ultra violeta, visible o infrarrojo.

Se han utilizado espejos (2) y lentes (3) adecuados a fin de focalizar el haz del láser sobre la muestra (4). La emisión del plasma es colectada utilizando una fibra óptica de 1 metro acoplada al detector, que a su vez es activado por el pulso láser. El detector es un sensor óptico CCD que proporciona 2048 puntos espectrales en un rango de 200 a 1100 nm. La señal del detector es posteriormente comparada con una base espectral almacenada utilizando un sistema de algoritmos matemáticos. Una interfaz gráfica, permite al usuario el control del láser, la observación del espectro de la muestra obtenido, y la representación de los resultados para su evaluación.

La información espectral correspondiente a la emisión de elementos tales como P, C, Mg, Ca, y Na provee suficiente información para alcanzar la identificación de las muestras y, posteriormente, en el caso de los alimentos, correlacionar los resultados del análisis espectral con las propiedades organolépticas (en el caso de los alimentos) o de calidad de las muestras, previamente determinadas por otros métodos analíticos.

A pesar de que la calidad del espectro y su reproducibilidad pueden variar considerablemente, no afectan a la capacidad del sistema para la identificación de la muestra. Esto es así por dos motivos: primero, el sistema es entrenado con un conjunto de espectros que han sido almacenados usando todas las posibles variaciones de los parámetros de ablación, tales como cambios en la distancia lente-muestra, energía del pulso láser etc. y, segundo, tanto la relación de

intensidades y el ancho de cada banda es analizado por la red neuronal lo que hace la discriminación e identificación posible.

5 Con el objeto de crear una base de datos espectral dinámica que recoja las “huellas dactilares” de cada muestra, se utiliza una red neuronal (NN) con conexiones hacia delante, concretamente se trata de un modelo de propagación *perceptron* (*back-propagating perceptron model*). La NN empleada consta de tres capas denominadas de entrada, de salida y ocultas, formadas por neuronas (único elemento operativo). La capa de entrada se utiliza sólo para la entrada de la matriz de datos en la NN. En las otras capas, se realizan cálculos no lineares. En la capa oculta, cada neurona recibe señales de otras neuronas de entrada, sumándose éstas mediante la función activación, ecuación 1. Después, el resultado es transformado por la función de transferencia, ecuación 2. Finalmente, el resultado es enviado a las neuronas de salida (neuronas en la capa de salida).

$$15 \quad x_k = \sum_{j=1} w_{jk} \cdot y_j \quad (1)$$

$$20 \quad y_k = f(x) = \left(\frac{2}{1 + \exp(-2 \cdot x_k)} - 1 \right) \quad (2)$$

25 En las ecuaciones 1 y 2, y_i e y_k representan la salida de las neuronas ocultas (j) y de las neuronas de salida (k) respectivamente, w_{jk} representa el peso entre el j^{th} de las neuronas ocultas y el de las neuronas de salida. Como función de transferencia se ha utilizado el algoritmo tangente hiperbólico sigmoidal, ecuación 2, y el resultado utilizado oscila entre 0 y 1. Los pesos fueron parámetros ajustables de las NN asociados con cada una de las conexiones entre neuronas y estas pueden modificar la señal de comunicación entre éstas. El proceso de optimización de la matriz de pesos de la NN se llevó a cabo mediante el algoritmo de entrenamiento de gradiente escalado conjugado SCG. Este algoritmo fue seleccionado con el fin de prevenir el sobreajuste (violation of Occam’s razor) y el sobreentrenamiento (I.V. Tetko, *et al* J. Chem. Inf. Coput. Sci. 35, 826 (1995)). El problema del sobreentrenamiento se refiere al hecho de que la red sólo memoriza el conjunto de aprendizaje y pierde su habilidad para generalizar. Por otra parte, el algoritmo SCG, fue desarrollado para entrenamientos rápidos de sistemas de aprendizaje de redes neuronales (H. Demuth *et al*, Neural Network Toolbox for use with Matlab User’s guide version 4.0.6. ninth printing revised; The math Works: Natick, MA, 2005). Una importante característica de este tipo de algoritmos de alto rendimiento, es que pueden converger cientos de veces más rápido que otros tipos de algoritmos, aunque a su vez, consume una gran cantidad de memoria. El SCG minimiza el error de predicción empleando una combinación lineal del error cuadrático medio (MSE), ecuación 3. Esto determina la combinación correcta para producir una red que generalice nuevos datos de entrada dentro del rango de los datos de aprendizaje.

$$45 \quad MSE = \frac{1}{N} \sum_k^N (r_k - y_k)^2 \quad (3)$$

50 En la ecuación 3, N corresponde al número de observaciones, y_k , el valor real, r_k , las estimaciones en el modelo de NN y k capa de salida de NN, respectivamente.

55 Los algoritmos básicos de backpropagation ajustan los pesos en una fuerte pendiente de dirección descendente (valores negativos del gradiente), esto es la dirección en la cual la función de rendimiento disminuye más rápidamente. Resulta que, aunque la función disminuye más rápidamente a lo largo de los valores negativos de la pendiente, esta no produce necesariamente la convergencia más rápida. En el algoritmo de gradiente conjugado, realiza una búsqueda a lo largo de direcciones conjugadas, lo que produce generalmente una convergencia más rápida. (Ver Hagan, M.T., H.B. Demuth, and M.H. Beale, Neural Network Design, Boston, MA: PWS Publishing, 1996. para una discusión más amplia de los algoritmos de gradiente conjugado).

60 Cada uno de los algoritmos de gradiente conjugado requiere de una línea de búsqueda en cada interacción. Esta línea de búsqueda es computacionalmente costosa, porque requiere que la red dé respuesta a todas las entradas de entrenamiento varias veces para cada búsqueda. El algoritmo de gradiente conjugado desarrollado por Moller [(M.F. Moller, Neural Networks, 6 525 (1993))], fue diseñado para prevenir el consumo de tiempo de la línea de búsqueda.

ES 2 356 879 A1

Todos los algoritmos de gradiente conjugado comienzan con la búsqueda de la dirección descendiente del gradiente (gradiente negativo) en la primera interacción.

$$p_0 = -g_0 \quad (4)$$

Posteriormente, se realiza una línea de búsqueda, para determinar la distancia óptima de movimiento a lo largo de esta dirección de búsqueda:

$$x_{k+1} = x_k + \alpha_k p_k \quad (5)$$

El procedimiento general para determinar la nueva dirección de búsqueda es la combinación de la nueva pendiente de dirección con la búsqueda anterior:

$$p_k = -g_k + \beta_k p_k - 1 \quad (6)$$

Las distintas versiones de los algoritmos de gradiente conjugado se distinguen por la manera en que la constante β_k es calculada, para el algoritmo SCG el procedimiento de actualización es:

$$\beta_k = \left(|r_{k+1}|^2 - r_{k+1}^r - r_k \right) / \mu_k \quad (7)$$

Este algoritmo combina el enfoque de región verdadera (usada en el algoritmo de Levenberg-Marquardt (D. Marquardt, J. Appl. Math. 11, 431-441, (1963))), con la aproximación del gradiente conjugado, (ver Moller, para una explicación detallada de este algoritmo).

La topología de la NN empleada en este trabajo consistió en una capa de entrada con 2048 neuronas para las variables de entrada (espectro LIBS). Una capa oculta (optimizada después) y una capa de salida con dos neuronas para determinar si el reconocimiento es positivo o negativo. Esta topología con una sola capa oculta fue adecuada para resolver los problemas de todas las muestras estudiadas. Cada modelo de NN empleado en este trabajo se diseñó utilizando el programa Matlab, seleccionado por su eficacia en el cálculo vectorial.

Dado que la NN utilizada se basa en el algoritmo supervisado, para optimizar la matriz de pesos es necesario emplear datos de entrada y salida que caractericen adecuadamente el proceso que será modelado. Estos datos han sido tomados directamente de 50 espectros LIBS obtenidos a partir de las muestras. Cada espectro corresponde a un único pulso láser. Tanto las muestras como los datos espectrales obtenidos no tuvieron ningún tipo de tratamiento previo. El conjunto de datos (espectros LIBS de las muestras) fue distribuido al azar en el aprendizaje (80%) y en la verificación (20%) de las muestras, teniendo en cuenta que ningún conjunto de datos o cualquiera de sus réplicas deben ser presentados en la verificación de la muestra.

La precisión es la principal característica de un procedimiento de reconocimiento como recurso para la toma de decisión, motivo por el cual, las métricas para evaluar procesos de detección tienen una importancia significativa e involucran la frecuencia relativa de los reconocimientos correctos e incorrectos que hace un observador a partir de los resultados obtenidos. Las medidas básicas son el número de positivos y negativos, (verdaderos y falsos, PV, NV, FP, FN), a partir de los cuales se calculan la sensibilidad y la especificidad de los procesos de detección.

Un positivo verdadero (PV) corresponde a la detección correcta de una sustancia, compuesto o característica en una muestra, cuando esta realmente existe. Un negativo verdadero (NV) corresponde a la detección negativa de una sustancia, compuesto o característica en una muestra cuando efectivamente esta no existe. Las detecciones falsas (PF, NF) corresponden a los casos en los que la detección no corresponde con la realidad de la muestra.

La sensibilidad y la especificidad son dos métricas del desempeño de un proceso de detección que se construyen a partir del número de PV, PF, NV y NF en una muestra de validación. La sensibilidad de un proceso de detección se refiere a la probabilidad de que una sustancia, compuesto o característica sea detectada cuando realmente existe. La sensibilidad se especifica como una fracción entre 0 y 1, o un porcentaje entre 0 y 100.

La suma de PV y FN corresponde al total de positivos en el proceso de detección así la sensibilidad de un sistema de detección se puede calcular como:

$$\text{Sensibilidad} = \text{PV} / (\text{PV} + \text{FN})$$

ES 2 356 879 A1

Una sensibilidad de 1 indica que todas las sustancias, compuestos o características son detectados. La sensibilidad también se denomina Fracción de positivos Verdaderos.

La métrica que complementa a la sensibilidad es la especificidad la cual mide la probabilidad de que un proceso de detección reporte correctamente la no existencia de una sustancia, compuesto o característica cuando efectivamente no existe. La suma de NV y PF corresponde al total de falsos en el proceso de detección así la especificidad en un sistema de detección se puede calcular como:

$$\text{Especificidad} = \text{NV}/(\text{NV} + \text{PF})$$

Una especificidad de 1 indica que nunca se reporta la existencia de una sustancia, compuesto o característica cuando este no existe. La Fracción de Falsos Positivos esta definida como (1-especificidad) y es la fracción de muestras que se reportan equivocadamente.

Para evaluar un proceso de detección es necesario tener los valores de sus dos métricas: especificidad y sensibilidad, ya que una sola métrica no puede evaluar correctamente el proceso. Esto debido a que se puede forzar una sensibilidad de 1 si nuestro sistema de detección reporta todos los casos como positivos (a lo que corresponde una especificidad de 0) y también se puede forzar una especificidad de 1 si nuestro sistema reporta todos los casos como negativos (a esto corresponde una sensibilidad de 0).

El análisis de la Curva Característica de Operación del Receptor (ROC) (del inglés Receiver Operating Characteristic) desarrollada en el contexto de la detección de señales electrónicas en los inicios de la década de los 50, encontró una importante aplicación en el proceso de toma de decisión médicas. La curva ROC es la herramienta estándar para graficar todas las posibles combinaciones de sensibilidad y especificidad de un proceso de detección. Usualmente se grafica la Fracción de Positivos Verdaderos (TPF) o sensibilidad en el eje Y, vs la Fracción de Falsos Positivos (FPF) o (1-especificidad) en el eje X. En una curva ROC el punto de operación ideal es la esquina superior izquierda donde TPF=1, FPF=0.

El procedimiento de identificación permite la completa separación y por lo tanto su identificación para muestras con matrices muy similares. Las curvas ROC de estas muestras muestran que el procedimiento de identificación, funciona perfectamente, y a todos los efectos prácticos puede considerarse que se resuelven con un 100% de sensibilidad y un 100% especificidad.

El interés del análisis va desde la simple identificación de una muestra hasta determinar si posee o no una determinada característica, sensorial, química, física o biológica. Incluyendo la posibilidad de determinar su trazabilidad u origen de la muestra (alimentos o muestras en general).

Descripción de las figuras

La figura 1 muestra una vista esquematizada del dispositivo comprendiendo tanto el equipo láser (1), los espejos (2), lentes (3), muestra (4), fibra óptica (5), monocromador (6), controlador de retrasos de pulso (7), osciloscopio (8) y ordenador personal (9).

La figura 2 muestra los espectros LIBS de las muestra de aceite clasificadas como oliva1 (a) y oliva2 (b).

La figura 3 muestra los resultados de la red, los resultados correspondientes a la muestra de oliva1 tienen un valor de 1 (uno) mientras que los resultados correspondientes a la muestra oliva2 tienen un valor de 0 (cero).

La figura 4 muestra la curva de repuesta ROC de las muestras de oliva.

La figura 5 muestra los espectros LIBS de las muestras de derivados de tomate clasificadas como ketchup (a) y tomate-frito (b).

La figura 6 muestra los resultados de la red, los resultados correspondientes a la muestra de ketchup tienen un valor de 1 (uno) mientras que los resultados correspondientes a la muestra de tomate-frito tienen un valor de 0 (cero).

La figura 7 muestra la curva de repuesta ROC de las muestras de derivados de tomate.

La figura 8 muestra los espectros LIBS de las muestras de ketchup clasificadas como ketchup1 (a) y ketchup2 (b).

La figura 9 muestra los resultados de la red, los resultados correspondientes a la muestra de ketchup1 tienen un valor de 1 (uno) mientras que los resultados correspondientes a la muestra de ketchup2 tienen un valor de 0 (cero).

La figura 10 muestra la curva de repuesta ROC de las muestras de ketchup.

La figura 11 muestra los espectros LIBS de las muestras de leche infantil de composición similar, clasificadas como leche1 (a) y leche2 (b).

ES 2 356 879 A1

La figura 12 muestra los resultados de la red, los resultados correspondientes a la muestra de leche1 tienen un valor de 1 (uno) mientras que los resultados correspondientes a la muestra de leche2 tienen un valor de 0 (cero).

La figura 13 muestra la curva de repuesta ROC de las muestras de derivados de leche infantil.

5

Modo de realización de la invención

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que no son en ningún caso limitativo de su alcance, el cual viene definido exclusivamente por la nota reivindicatoria.

10

Ejemplo 1

Identificación y clasificación de aceites de oliva

15

Como ejemplo, a fin de identificar una muestra de aceite, se procede a la obtención de espectros LIBS obtenidos de un único disparo láser, procedente de muestras conocidas o identificadas. Un total de 50 pulsos láser de cada muestra son almacenados en una base de datos como huellas digitales de las muestras. A fin de prevenir la radiación de cuerpo negro generada en los primeros momentos del plasma se utilizó como tiempo óptimo, un retraso de 10 μ s entre el pulso láser y la obtención del espectro en la evolución del plasma. Los espectros de dos muestras de aceite de oliva, por lo tanto con un tipo de matriz muy similar y con una suave diferencia de sabor, fueron clasificadas como muestra de oliva1 y muestra de oliva2, y se muestran en la figura 2. La clasificación realizada por la red NN se muestra en la figura 3. Siendo los primeros 50 puntos correspondientes a la muestra de oliva1 y los restantes a la muestra de oliva2, puede observarse que estas muestras son totalmente separables. La evaluación del procedimiento, curva ROC (figura 4) muestra que el 100% de los espectros han sido clasificados correctamente, aproximando la evaluación realizada a un ideal 100% de sensibilidad y 100% especificidad.

20

25

Ejemplo 2

Identificación y clasificación de derivados de tomate

30

Como ejemplo, a fin de identificar diferentes derivados de tomate, este ejemplo es presentado como un ejemplo de la amplia variedad de elementos y sustancias que pueden ser analizados en soluciones o suspensiones en diversos tipos de matrices, como en el caso del zumo de tomate y el cual puede ser extendido a otros tipos de zumos de frutas e incluso a sustancias líquidas como la leche y biológicos como la sangre, extendiendo su aplicación a muestras sólidas minerales, metales, etc. El procedimiento utilizado es similar al ya descrito y donde una muestra del zumo de tomate fue colocada en el portamuestra, posteriormente el haz del láser fue focalizado sobre la superficie de la muestra para la obtención de los espectros LIBS obtenidos de un único disparo láser. Se utilizó como tiempo óptimo, un retraso de 10 μ s entre el pulso láser y la obtención del espectro en la evolución del plasma. Los espectros de las muestras de tomate ketchup y tomate frito, fueron clasificadas como ketchup y Tfrito, estos espectros se muestran en la figura 5. La clasificación realizada por la red NN se muestra en la figura 6. Siendo los primeros 50 puntos correspondientes a la muestra de ketchup y los restantes a la muestra de Tfrito, puede observarse que estas muestras son totalmente separables. La evaluación del procedimiento, curva ROC (figura 7) muestra que el 100% de los espectros han sido clasificados correctamente, aproximando la evaluación realizada a un ideal 100% de sensibilidad y 100% especificidad.

35

40

45

Ejemplo 3

Identificación y clasificación de ketchup comercial

Como ejemplo, a fin de identificar diferentes tipos de ketchup de origen comercial, es presentada de capacidad del método utilizado para realizar una correcta identificación y clasificación de dos muestras idénticas, cuya única diferencia es la introducción de una cantidad conocida de caroteno con una concentración inferior a 100 ppm, siendo de esta forma la matriz de ambas muestras exactamente iguales. El procedimiento utilizado es similar al ya descrito y donde las muestras son colocadas en el portamuestra, posteriormente el haz del láser fue focalizado sobre la superficie de las muestras para la obtención de los espectros LIBS obtenidos de un único disparo láser. Se utilizó como tiempo óptimo, un retraso de 10 μ s entre el pulso láser y la obtención del espectro en la evolución del plasma. Los espectros de las muestras de tomate ketchup, fueron clasificados como ketchup1 y ketchup2, estos espectros se muestran en la figura 5. La clasificación realizada por la red NN se muestra en la figura 6. Siendo los primeros 50 puntos correspondientes a la muestra de ketchup1 y los restantes a la muestra de ketchup2, puede observarse que estas muestras son totalmente separables. La evaluación del procedimiento, curva ROC (figura 10) muestra que el 100% de los espectros han sido clasificados correctamente, aproximando la evaluación realizada a un ideal 100% de sensibilidad y 100% especificidad.

50

55

60

Ejemplo 4

Identificación y clasificación de productos lácteos (leches infantiles comerciales)

65

Como ejemplo, a fin de identificar una muestra de leche, este ejemplo es presentado como un ejemplo de la amplia variedad de elementos y sustancias que pueden ser analizados utilizando estos métodos de análisis. El procedimiento utilizado es similar al ya descrito y donde las muestra son colocadas en el portamuestra, posteriormente el haz del

ES 2 356 879 A1

láser fue focalizado sobre la superficie de la muestras para la obtención de los espectros LIBS obtenidos de un único disparo láser. Se utilizó como tiempo óptimo, un retraso de $10 \mu s$ entre el pulso láser y la obtención del espectro en la evolución del plasma. Los espectros de las muestras de productos lácteos, fueron clasificados como leche1 y leche2, estos espectros se muestran en la figura 11. La clasificación realizada por la red NN se muestra en la figura 12. Siendo los primeros 50 puntos correspondientes a la muestra de leche1 y los restantes a la muestra de leche2, puede observarse que estas muestras son totalmente separables. La evaluación del procedimiento, curva ROC (figura 13) muestra que el 100% de los espectros han sido clasificados correctamente, aproximando la evaluación realizada a un ideal 100% de sensibilidad y 100% especificidad.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Método de análisis para identificación y caracterización instantánea de muestras **caracterizado** porque comprende: (a) irradiar una muestra empleando un láser focalizado sobre la superficie de una muestra, (b) detectar la radiación producida por los elementos químicos del plasma que se forma en la superficie sobre la que se focaliza el haz láser, obteniendo un espectro único de la muestra, utilizando un analizador óptico (c) comparar la señal del detector con una base espectral dinámica utilizando un sistema de redes neuronales artificiales que incluyen algoritmos matemáticos supervisados.

10 2. Método de análisis para identificación y caracterización instantánea de muestras, según reivindicación 1, donde el láser es un láser en estado sólido o gaseoso que emite en el rango de ultravioleta, visible o infrarrojo.

15 3. Método de análisis para identificación y caracterización instantánea de muestras, según reivindicaciones 1 y 2, donde el láser es del tipo Nd:YAG trabajando a una frecuencia de 1 a 20 Hz, a una longitud de onda fija de 1064 nm, con una duración de pulso de 4 nanosegundos

20 4. Método de análisis para identificación y caracterización instantánea de muestras, según reivindicación 1, donde la detección de la radiación producida por los elementos químicos del plasma se realiza a través de un sensor óptico CCD que proporciona 2048 puntos espectrales en un rango de 200 a 1100 nm.

25 5. Método de análisis para identificación y caracterización instantánea de muestras, según reivindicación 1, donde la red neuronal posee conexiones hacia delante basadas en un modelo de propagación *perceptron*, tres capas (entrada, salida y oculta), una función de transferencia entre capas que utiliza un algoritmo tangente hiperbólico sigmoidal y su matriz de pesos se optimiza mediante el algoritmo de entrenamiento de gradiente escalado conjugado SCG previniendo el sobreajuste y el sobreentrenamiento.

30 6. Dispositivo para la identificación y caracterización instantánea de muestras que comprende: (a) un equipo láser capaz de producir un proceso de vaporización y posterior formación de un plasma en la superficie de una muestra, (b) un analizador óptico que detecta la radiación producida por los elementos químicos del plasma, (c) un ordenador personal con interfaz gráfica que permite al usuario el control del láser, la observación del espectro de la muestra obtenido y la representación de los resultados para su análisis y que incluye un base de datos espectral dinámica que utiliza un sistema de redes neuronales artificiales que incluyen algoritmos matemáticos supervisados.

35 7. Dispositivo para la identificación y caracterización instantánea de muestras, según reivindicación 6, donde el láser es un láser en estado sólido o gaseoso que emite en el rango de ultravioleta, visible o infrarrojo.

40 8. Dispositivo para la identificación y caracterización instantánea de muestras, según reivindicaciones 6 y 7, donde el láser es del tipo Nd:YAG trabajando a una frecuencia de 1 a 20 Hz, a una longitud de onda fija de 1064 nm, con una duración de pulso entre 4 y 5 nanosegundos.

45 9. Dispositivo para la identificación y caracterización instantánea de muestras, según reivindicación 6, donde la detección de la radiación producida por los elementos químicos del plasma se realiza a través de un sensor óptico CCD que proporciona 2048 puntos espectrales en un rango de 200 a 1100 nm.

50 10. Dispositivo para la identificación y caracterización instantánea de muestras, según reivindicación 6, donde la red neuronal posee conexiones hacia delante basadas en un modelo de propagación *perceptron*, tres capas (entrada, salida y oculta), una función de transferencia entre capas que utiliza un algoritmo tangente hiperbólico sigmoidal y su matriz de pesos se optimiza mediante el algoritmo de entrenamiento de gradiente escalado conjugado SCG previniendo el sobreajuste y el sobreentrenamiento.

55 11. Uso del dispositivo reivindicado para la determinación espectral cualitativa de compuestos químicos presentes en una muestra y su posterior correlación con propiedades organolépticas o de calidad de dicha muestra en muestras de aguas, alimentos o muestras biológicas, en cualquier estado de la materia (sólido, líquido o gas) previamente determinadas por otros métodos analíticos.

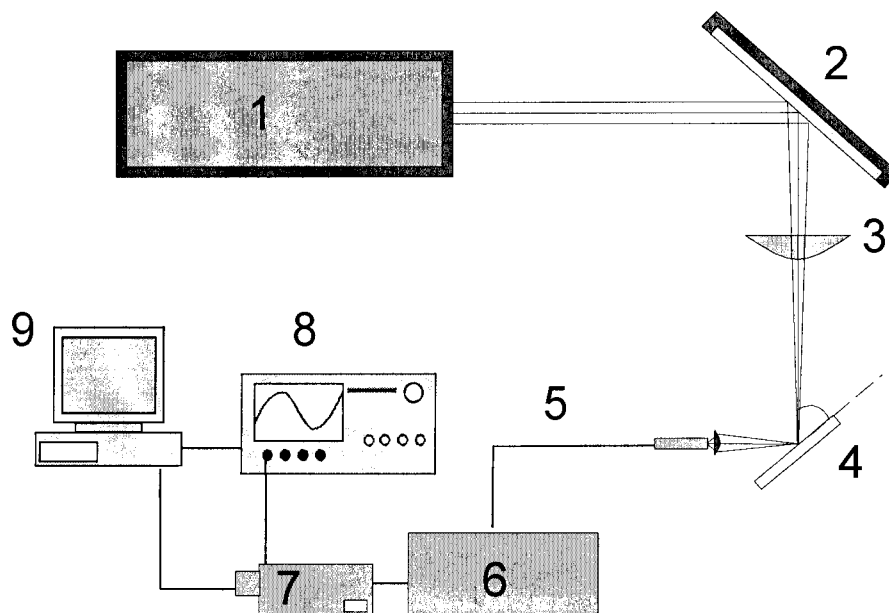


Figura 1

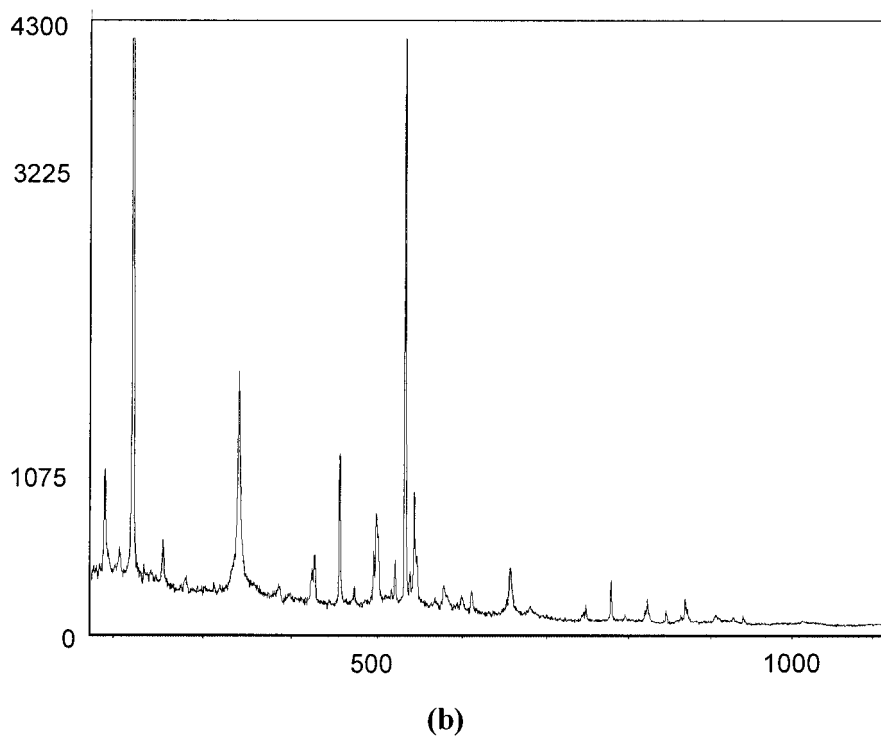
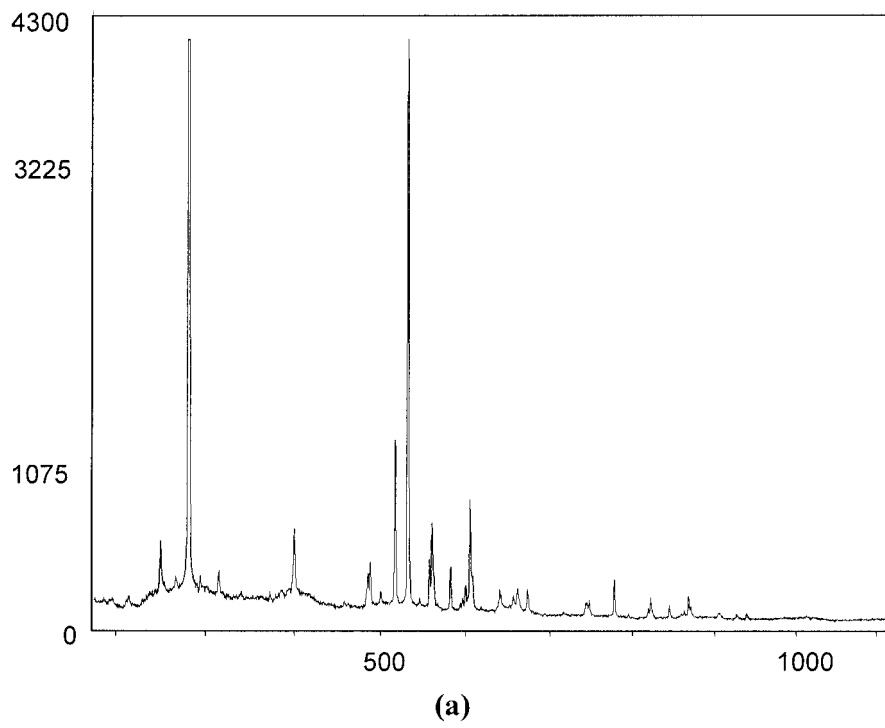


Figura 2

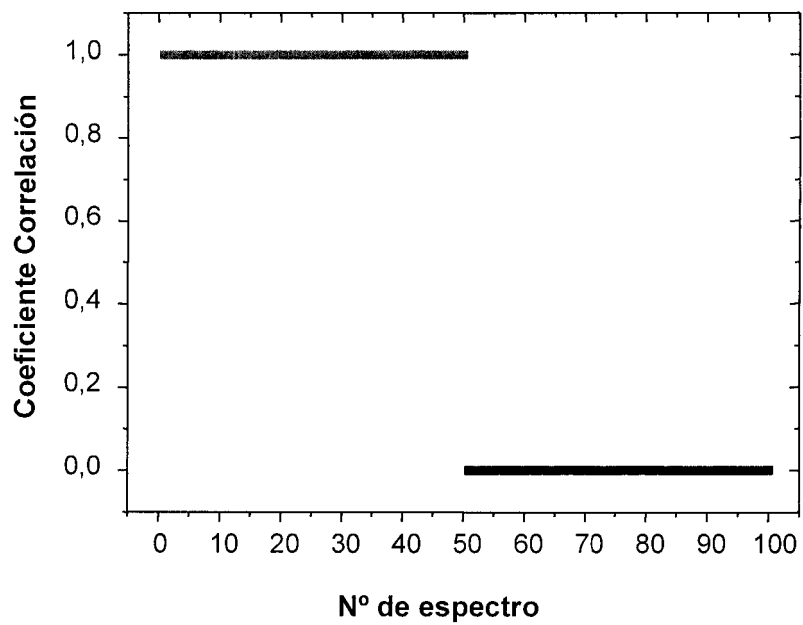


Figura 3

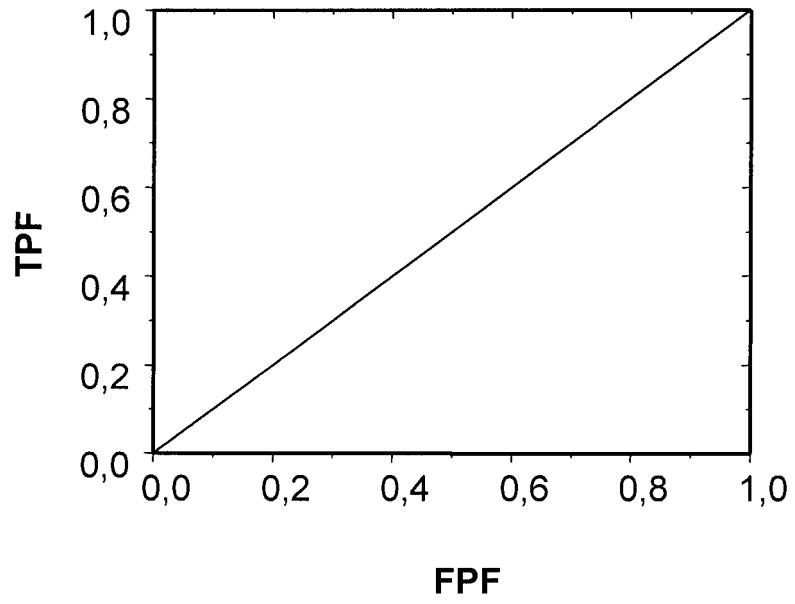
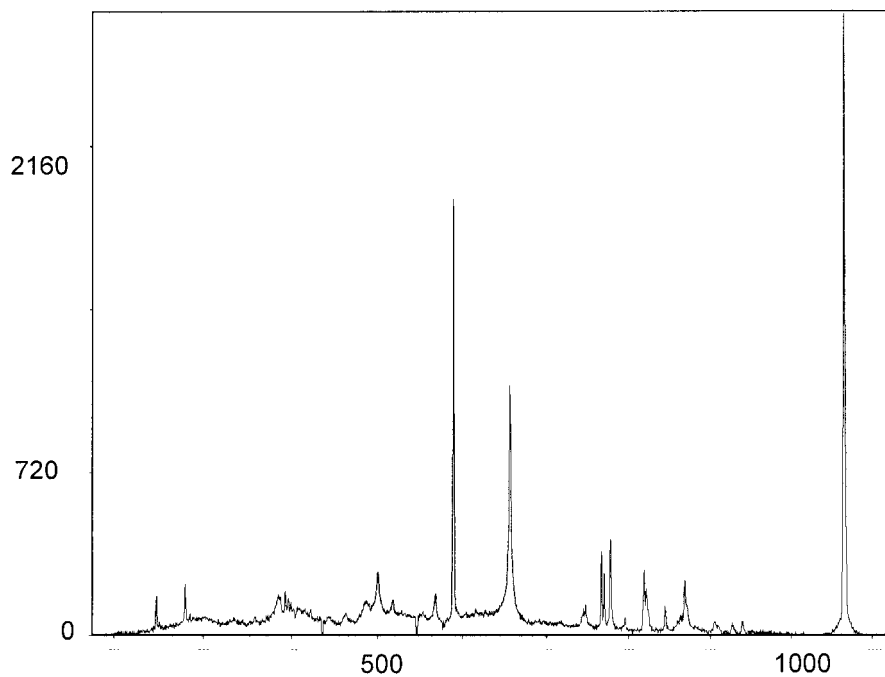
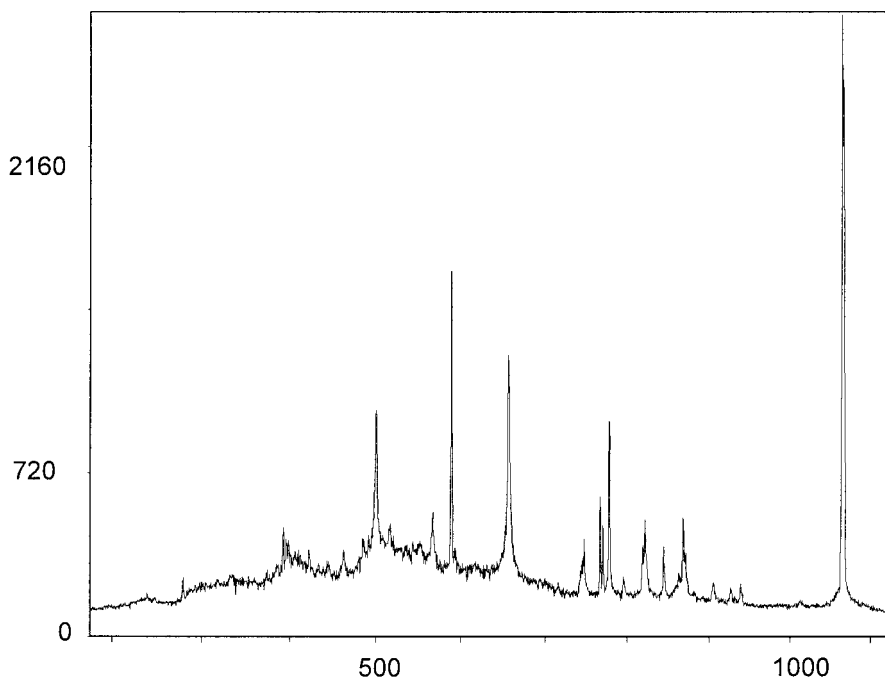


Figura 4



(a)



(b)

Figura 5

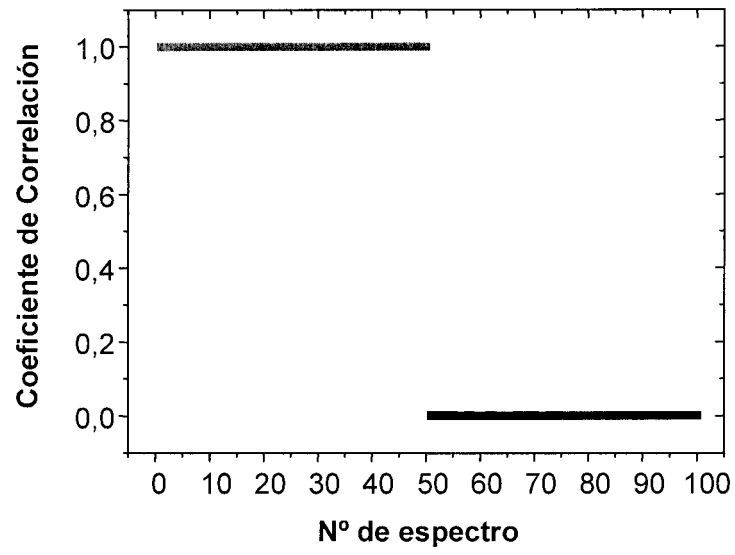


Figura 6

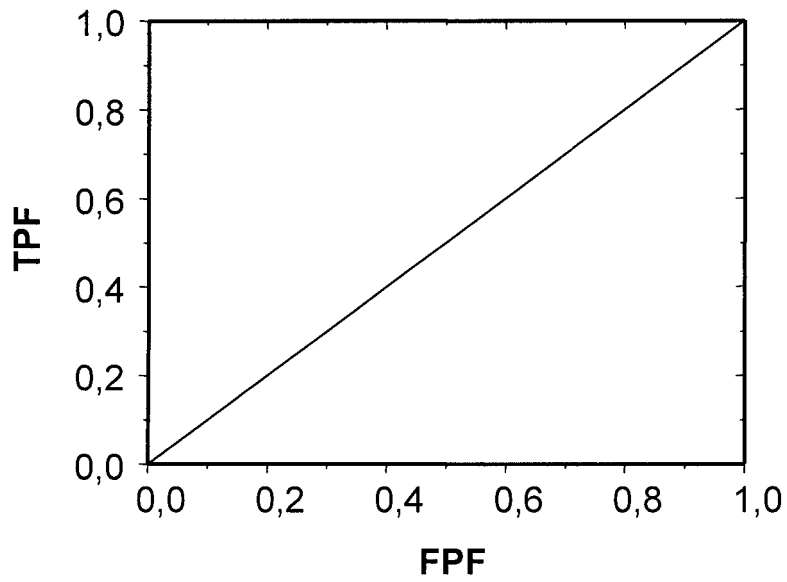
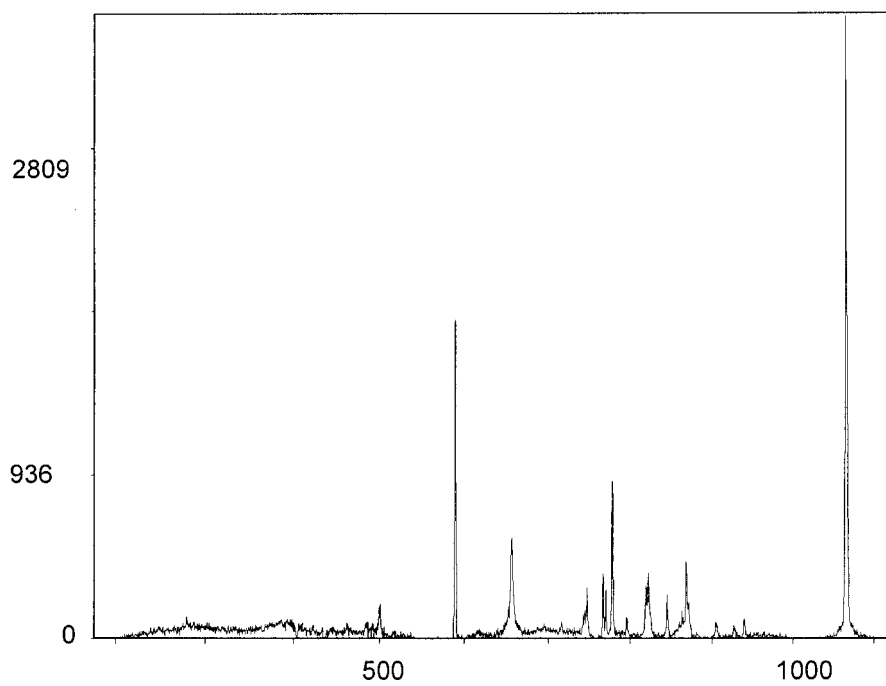
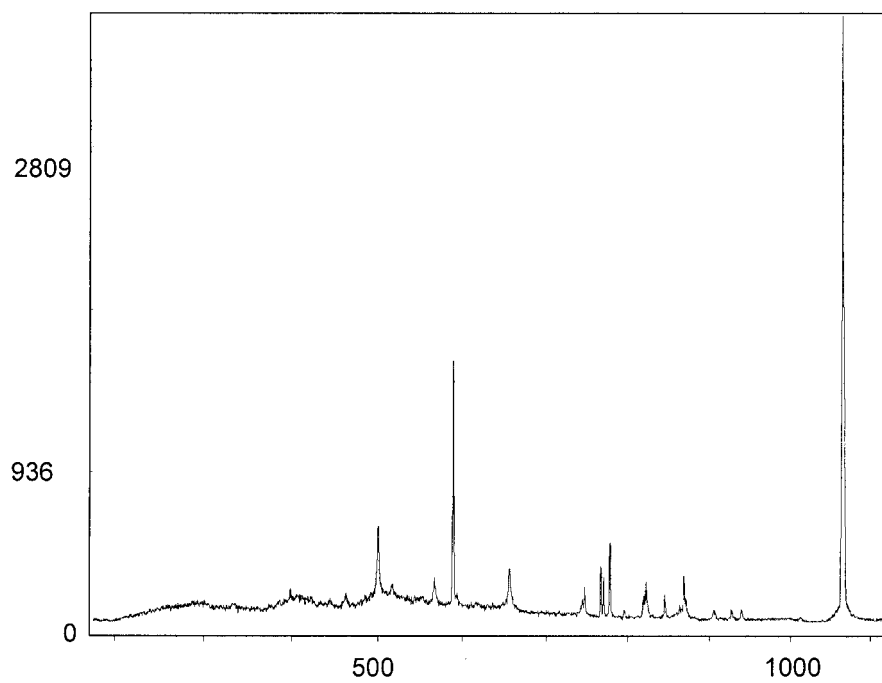


Figura 7



(a)



(b)

Figura 8

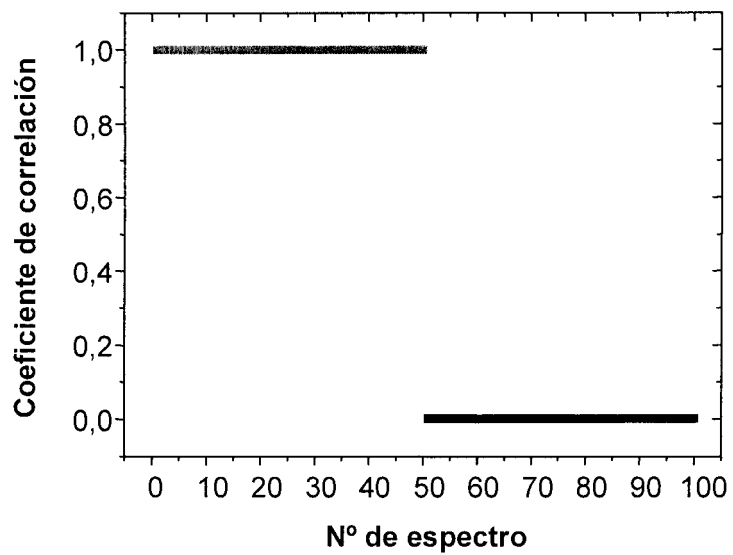


Figura 9

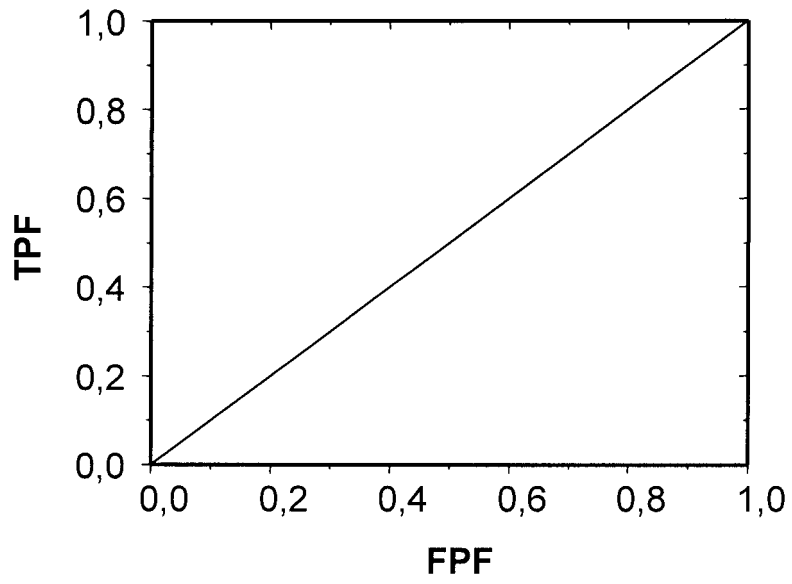
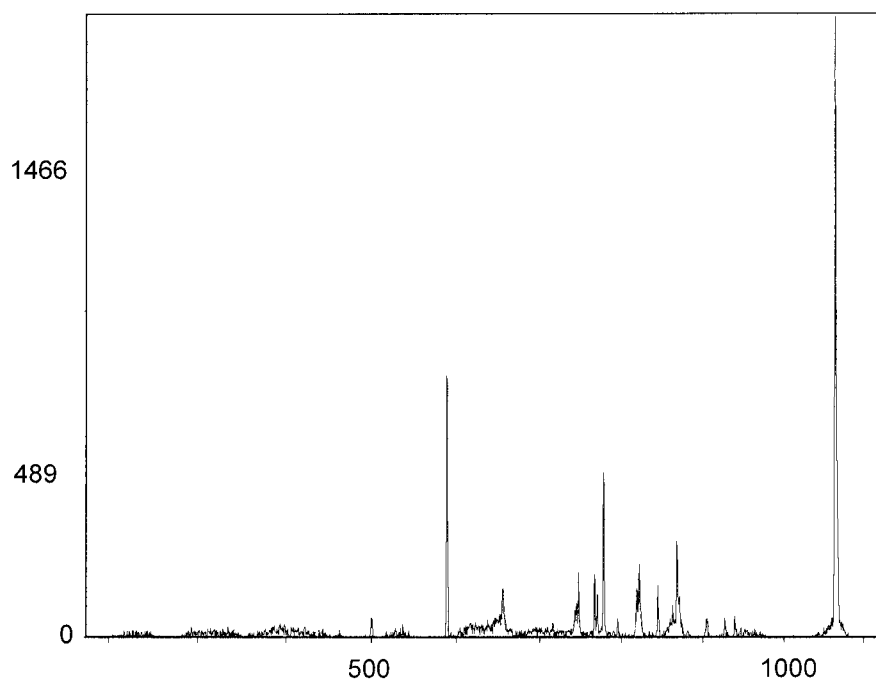
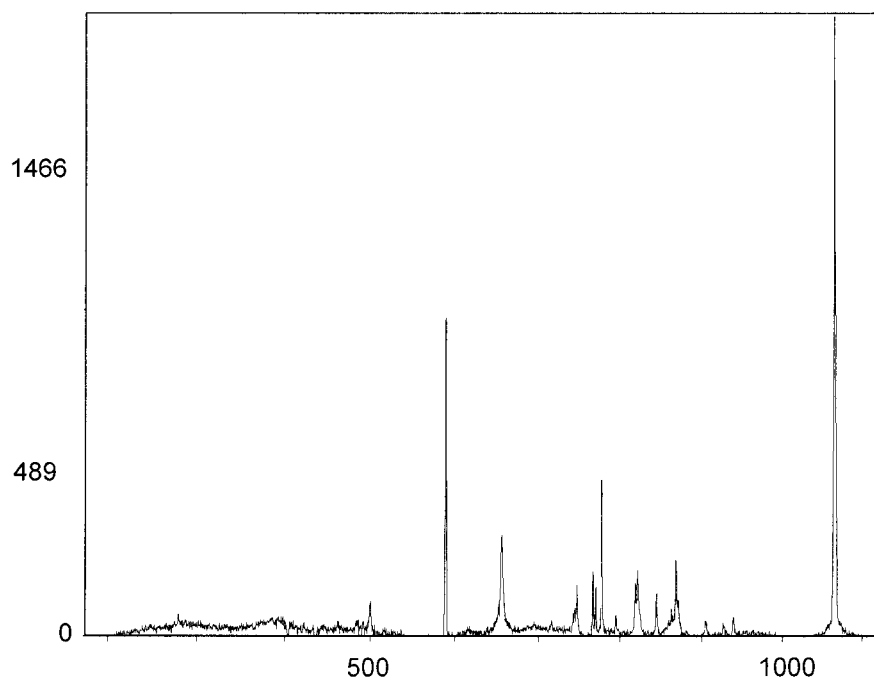


Figura 10



(a)



(b)

Figura 11

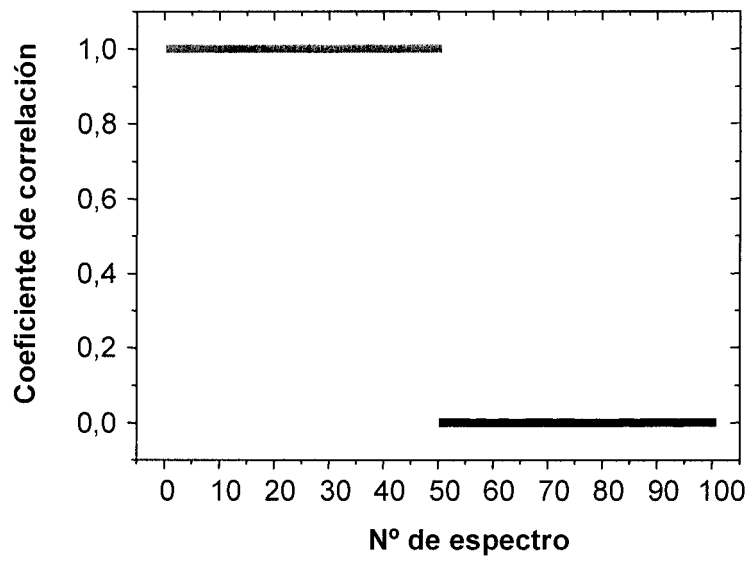


Figura 12

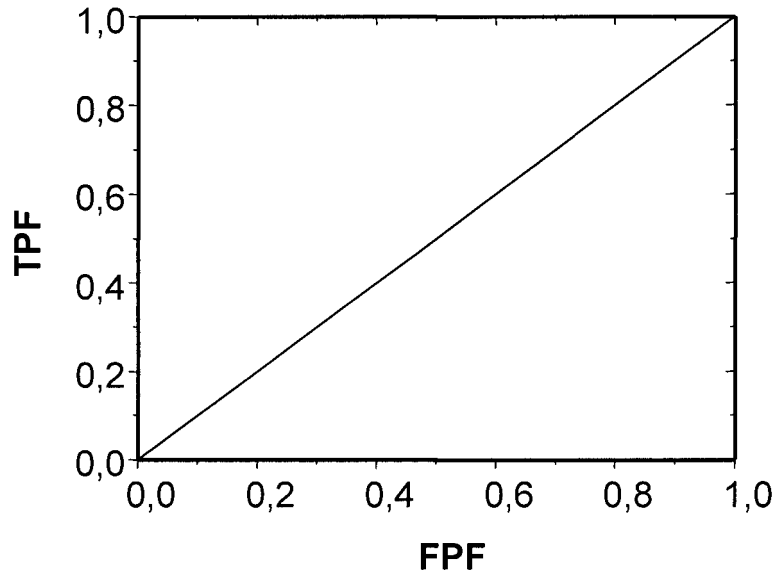


Figura 13



① N.º solicitud: 200901443

② Fecha de presentación de la solicitud: 18.06.2009

③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	RAMIL, A. et al. Application of artificial neural networks for the rapid classification of archaeological ceramics by means of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). Applied Physics A. Materials Science & Processing. 2008, Vol. 92, Nº 1, páginas 197-202 <DOI: 10.1007/s00339-008-4481-7>	1-4,6-9,11
Y		5,10
Y	MOLLER, M.F. A scaled conjugated gradient algorithm for fast supervised learning. [en línea] 18.02.2005. [Recuperado el 04.11.2010] Recuperado en Internet: <URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/B6T08-4HC1K78-5/2/83389e738f7c78e981d1addae6bfa827 >, resumen.	5,10
A	Wikipedia (varios autores). Multilayer perceptron. [en línea] 14.06.2009 [recuperado el 04.11.2010] Recuperado en Internet: <URL: http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Multilayer_perceptron&oldid=296332932&printable=yes >	1,5,10
X	MOTTO-ROS, V. et al. Quantitative multi-elemental laser-induced Breakdown spectroscopy using artificial neural networks. Journal of the European Optical Society – Rapid publications. 2008. Vol. 3, páginas 08011-1 a 08011-5. ISSN 1990-2573. <DOI: 10.2971/jeos.2008.08011>	1-4,6-9,11
A	Wikipedia (varios autores). Nd: YAG laser. [en línea] 26.04.2009 [recuperado el 04.11.2010] Recuperado en Internet: <URL: http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Nd:YAG_laser&oldid=286140280 >	2,3,7,8
A	GORNUSHKIN, I.B. et al. Identification of Solid Materials by Correlation Analysis Using a Microscopic Laser-Induced Plasma Spectrometer. Analytical Chemistry. 14 de noviembre de 1999. Vol. 71, Nº 22, páginas 5157 a 5164. <DOI: 10.1021/ac9905524>	3,4,8,9
X	US 2003132142 A1 (KUMAR) 17.07.2003, resumen; párrafos [2-8],[40-50],[63-65],[75-78],[83-86]; figuras 1,2,6,10.	1-4,6-9,11
A	Wikipedia (varios autores) Laser-induced breakdown spectroscopy. 02.06.2009 [recuperado el 04.11.2010] Recuperado en Internet: <URL: http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Laserinduced_breakdown_spectroscopy&oldid=293940191 >	4

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
30.03.2011

Examinador
A. Figuera González

Página
1/7



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21

N.º solicitud: 200901443

22

Fecha de presentación de la solicitud:
18.06.2009

32

Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

51 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	SNYDER, E.G. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for the classification of unknown powders. Applied Optics. 01.11.2008. Vol. 47, Nº 31, páginas G80-G87 <DOI: 10.1364/AO.47.000G80>	1-4,6-9,11

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
30.03.2011

Examinador
A. Figuera González

Página
2/7

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

G01N21/71 (2006.01)

G01J3/443 (2006.01)

G05B13/02 (2006.01)

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

G01N, G01J, G05B

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, Internet

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.03.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 3 - 11	SI
	Reivindicaciones 1, 2	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1 - 11	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	RAMIL, A. et al. Application of artificial neural networks for the rapid classification of archaeological ceramics by means of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). Applied Physics A. Materials Science & Processing. Vol. 92, Nº 1, páginas 197-202.	2008
D02	MOLLER, M.F. A scaled conjugated gradient algorithm for fast supervised learning. Resumen.	18.02.2005
D03	Wikipedia (varios autores). Multilayer perceptron.	14.06.2009
D04	MOTTO-ROS, V. et al. Quantitative multi-elemental laser-induced Breakdown spectroscopy using artificial neural networks. Journal of the European Optical Society – Rapid publications. Vol. 3, páginas 08011-1 a 08011-5.	2008
D05	Wikipedia (varios autores). Nd: YAG laser.	26.04.2009
D06	GORNUSHKIN, I.B. et al. Identification of Solid Materials by Correlation Analysis Using a Microscopic Laser-Induced Plasma Spectrometer. Analytical Chemistry. 14 de noviembre de 1999. Vol. 71, Nº 22, páginas 5157 a 5164.	14.11.1999
D07	US 2003132142 A1 (KUMAR)	17.07.2003
D08	Wikipedia (varios autores) Laser-induced breakdown spectroscopy.	02.06.2009
D09	SNYDER, E.G. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for the classification of unknown powders. Applied Optics. Vol.47, Nº 31, páginas G80-G87.	01.11.2008

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 la aplicación de redes neuronales artificiales para la clasificación rápida de cerámicas arqueológicas por medio de espectroscopia de disociación inducida por láser (LIBS). El haz láser es enfocado sobre la superficie de la muestra. La emisión del plasma es capturada y guiada mediante una fibra óptica hasta un espectrógrafo. Un ICCD detecta el espectro de la emisión del plasma. Véase D01, apartado 2.1 Experimental setup, páginas 197-198.

Para automatizar y facilitar la comparación de espectros LIBS, se utilizan redes neuronales artificiales. Para el entrenamiento de las redes neuronales artificiales se puede usar un algoritmo de retropropagación que es un conocido (véase por ejemplo la obra de referencia D03) algoritmo de aprendizaje supervisado para redes neuronales. En este algoritmo, un número determinado de datos de referencia cuyos resultados son conocidos se usan como datos de entrada. El resultado calculado se compara entonces con el resultado conocido. La diferencia entre ambos resultados se realimenta entonces para recalcular los pesos. Véase D01, resumen y apartado 3.1 Designing the networks, página 198.

Así pues, el documento D01 divulga todas las características técnicas de la reivindicación 1. Por lo tanto, se considera que la reivindicación 1 carece de novedad de acuerdo con el artículo 6 de la Ley de Patentes.

REIVINDICACIÓN 2.

En el documento D01 se utiliza un láser Nd-YAG que opera a 355 nm. Se trata de un láser de estado sólido que emite en el rango del ultravioleta.

Así pues en el documento D01 se divulga un caso particular de dispositivo que cumple los requisitos de la reivindicación 2, dependiente de la reivindicación 1 que carece de novedad, por lo que la reivindicación 2 carece a su vez de novedad.

REIVINDICACIÓN 3.

En el documento D01, el láser empleado es un láser Nd:YAG que opera en el tercer armónico, a 355 nm de longitud de onda. Es sabido que los láseres de tipo Nd:YAG emiten habitualmente a 1064 nm (longitud de onda empleada en D04), pero que pueden generar también luz láser a 532 nm, 355 nm (longitud de onda empleada en D01) o 266 nm. Véase por ejemplo una obra de referencia como el documento D05.

En el documento D04 se menciona la posibilidad de utilizar un ritmo de repetición variable de hasta 20 Hz, pudiendo reducirse el ritmo de repetición en los experimentos a 1Hz Véase D04, primera página, apartado 2. LIBS experiment.

En los documentos D01 y D04, la longitud del pulso es de 6 ns y 7 ns respectivamente (véase D01, página 197, apartado 2.1 Experimental setup y D04, primera página, 2. LIBS experiment). Pero en el documento D06 se menciona la posibilidad de usar pulsos de 4 ns (véase D06, apartado Experimental section, página 5157) y en el documento D07, en la figura 4, los pulsos son de entre 5 ns y 10 ns.

Es decir que en la reivindicación 3 existen características técnicas concretas que no están explícitamente recogidas en el documento D01, pero son características técnicas conocidas que parecen responder a meras opciones de diseño que no producen ningún efecto técnico sorprendente ni plantean aparentemente ningún problema técnico que haya sido necesario superar para su empleo.

Por lo tanto la reivindicación 3, que depende de las reivindicaciones anteriores que carecen de novedad, no aporta ninguna característica técnica que no sea una opción de diseño conocida en el estado de la técnica, y carece en consecuencia de actividad inventiva de acuerdo con el artículo 8 de la Ley de Patentes.

REIVINDICACIÓN 4.

En el documento D01 se utilizan 512 valores de intensidad en la ventana espectral de entre 260 nm y 340 nm detectados mediante un iCCD. Véase D01, página 198 columna derecha, primer párrafo y página 199, columna izquierda, primer párrafo. Sin embargo, en el documento D06 se utiliza un espectrómetro cuyo segundo canal tiene un rango espectral de entre 200 y 850 nm y un CCD lineal de 2048 píxeles (véase D06, página 5158, columna de la derecha).

Por otra parte, es conocido en el estado de la técnica que el espectrómetro un sistema LIBS puede tener una respuesta comprendida típicamente en el rango de 170 nm a 1100 nm que es el rango de respuesta aproximado de un detector CCD. Véase por ejemplo la obra de referencia D08. Por lo tanto, aunque las características técnicas concretas de la reivindicación 3 no están explícitamente recogidas en el documento D01, se trata de características técnicas conocidas que parecen responder a meras opciones de diseño que no producen ningún efecto técnico sorprendente ni plantean aparentemente ningún problema técnico que haya sido necesario superar para su empleo.

En definitiva, la reivindicación 4, que depende de la reivindicación 1 que carece de novedad, no aporta ninguna característica técnica que no sea una opción de diseño ya conocida, por lo que carece de actividad inventiva.

REIVINDICACIÓN 5.

Las redes neuronales del documento D01 son redes neuronales con conexiones hacia delante con retropropagación con una capa de entrada, una de salida y una capa oculta. Se utiliza como función de transferencia una función tangente hiperbólico-sigmoidal. Véase D01, página 198, columna derecha, primer párrafo y página 199, columna izquierda, segundo párrafo. Se trata de un perceptron multicapa tal y como se explica, por ejemplo, en una obra de referencia como es la wikipedia (véase D03).

Así pues la diferencia entre lo divulgado en el documento D01 y el objeto de la reivindicación 1, es que en el documento D01 se utiliza para la optimización de la matriz de pesos un algoritmo de retropropagación mientras que en la invención objeto de la reivindicación 1 se emplea el algoritmo de gradiente escalado conjugado.

Sin embargo, en el documento D02 (véase resumen) se explica como el gradiente escalado conjugado es un algoritmo de entrenamiento supervisado que se puede usar en vez del algoritmo de retropropagación para entrenar a una red neuronal.

El experto en la materia hubiera podido pues recurrir a esta alternativa divulgada en el documento D02 de entrenamiento de redes neuronales para entrenar las redes neuronales del documento D01 sin superar ningún problema técnico ni obtener tampoco ningún resultado diferente del esperado.

En conclusión, la reivindicación 5, que depende de la reivindicación 1 que carece de novedad, carece a su vez de actividad inventiva.

REIVINDICACIÓN 6.

Todas las características de la reivindicación 6 comunes con las de la reivindicación 1 son conocidas tal y como se explicó para la reivindicación 1. La característica técnica adicional de la reivindicación 6 con respecto a lo expuesto para la reivindicación 1, es que el dispositivo consta de un ordenador personal con interfaz gráfica que permite el control del láser, la observación del espectro y la representación de los resultados.

Sin embargo, aunque en el documento D01 no se mencione explícitamente el uso de un ordenador personal, se trata un elemento de uso generalizado en el estado de la técnica tal y como se puede observar por ejemplo, en el documento D04 figura 1 y en el documento D06, figura 1.

Así pues la reivindicación independiente 6 carece de actividad inventiva.

REIVINDICACIONES 7 A 10.

Por un razonamiento similar al expuesto para las reivindicaciones 2 a 5, las reivindicaciones 7 a 10, que dependen de la reivindicación 6 que carece de actividad inventiva, carecen a su vez de actividad inventiva.

REIVINDICACIÓN 11.

En el documento D01 se emplea un dispositivo como el reivindicado para la determinación cualitativa de compuestos químicos en estado sólido. La posibilidad de emplear la misma técnica para muestras en estado líquido o gaseoso es sobradamente conocida en el estado de la técnica, tal y como se ilustra por ejemplo en la obra de referencia D08 o en el documento D04 en la introducción.

En cuanto a la correlación con propiedades organolépticas o de calidad en muestra de aguas alimentos o muestras biológicas previamente determinadas por otros medios analíticos, no se proporciona en la descripción ninguna explicación concreta de cómo se consigue este resultado por lo que se considera que o bien es la expresión de un deseo de unos resultados que se pretenden alcanzar o bien se trata de una correlación obvia que no se ha considerado explicar en más detalle.

En conclusión, la reivindicación 11 que se refiere al uso de un dispositivo que carece de actividad inventiva no aporta ninguna característica técnica que no sea ya conocida y por lo tanto carece a su vez de actividad inventiva.