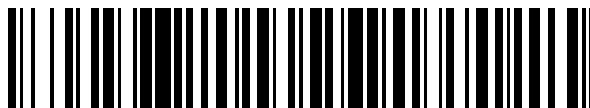


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 161**

21 Número de solicitud: 201400514

51 Int. Cl.:

G01N 21/25 (2006.01)

G01J 3/46 (2006.01)

G06T 7/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

24.06.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

29.12.2015

Fecha de la concesión:

30.09.2016

45 Fecha de publicación de la concesión:

07.10.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GARCÍA PÉREZ , José Miguel ;
GARCÍA GARCÍA , Félix Clemente ;
VALLEJOS CALZADA , Saúl ;
REPRESA PEREZ, César;
CÁMARA NEBREDÁ, José María y
ROS SANTAOLALLA, Iván

54 Título: **Procedimiento de medida de la concentración de especies químicas**

57 Resumen:

Procedimiento de medida de la concentración de especies químicas de interés industrial, medioambiental o biomédico a través del procesado de los valores RGB de una fotografía digital tomada conjuntamente a un sensor colorimétrico y a un sistema de patrones de referencia. Se posibilita que un usuario sin especialización con un dispositivo con cualquier tipo de cámara, con capacidad de proceso de datos, lleve a cabo el análisis de cualquier especie química de interés, por ejemplo hierro en sangre. Se posibilita la eliminación del ruido ambiental, permitiendo el análisis correcto desde el punto de vista químico a partir de una fotografía tomada bajo cualquier condición lumínica y con cualquier tipo de cámara. Igualmente relevante es que el dispositivo que se utiliza es comercial y no requiere de ninguna adaptación, únicamente del algoritmo que ejecuta el procedimiento en su parte de extracción de los datos de la fotografía y análisis posterior.



FIG. 1

ES 2 555 161 B1

Procedimiento de medida de la concentración de especies químicas

DESCRIPCIÓN

5

Objeto de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de medida de concentraciones de especies químicas mediante un análisis químico para verificar y controlar la concentración de especies químicas de interés industrial, medioambiental o biomédico a través del procesado de los valores RGB de una fotografía digital tomada sobre sensores colorimétricos que han sido puestos en contacto con disoluciones con una concentración conocida de una determinada especie química (un sistema de referencia de disoluciones patrón) y con disoluciones con una concentración desconocida (disoluciones problema), que se desea medir, de la misma especie química.

Los sensores colorimétricos químicos, bien como materiales sólidos o en disolución, tienen la característica de cambiar de color ante la presencia de las especies químicas de interés.

20

Dichos sensores colorimétricos sólidos pueden ser puestos en contacto con la disolución que contiene la especie química, ya sea por inmersión del sensor colorimétrico en la disolución, o bien por deposición de una muestra de la disolución sobre el sensor colorimétrico sólido. En el caso de sensores colorimétricos en disolución, se introduce una muestra de la disolución que contiene la especie química a analizar, en un vial o cubeta conteniendo la disolución de sensor colorimétrico.

El procesado digital automático de la fotografía tomada sobre los sensores colorimétricos que se han puesto en contacto con las disoluciones patrón y con las disoluciones problema, ofrece como salida la concentración de la especie de interés en la unidad que el usuario defina, por ejemplo partes por millón o molaridad, así como información sobre los límites en los que se encuentra la concentración, bien sean legales o aconsejables, es decir, si se está entre, por encima o por debajo de estos

límites. Asimismo la presente invención ha previsto almacenar un registro de los análisis realizados de cara al estudio posterior de los resultados o a su re-evaluación, conjuntamente con las coordenadas de latitud y altitud que identifican el lugar físico en el que se ha realizado el análisis.

5

La toma de la fotografía se hace directamente, sin condiciones lumínicas específicas ni precauciones, por lo que cualquier usuario la puede llevar a cabo, y es independiente del tipo de cámara digital utilizado. Esto es así porque se fotografía a la vez el sensor colorimétrico que se ha puesto en contacto con la muestra de disolución problema y los sensores colorimétricos que se han puesto en contacto con las muestras de disoluciones patrón, llevando a cabo un calibrado con cada fotografía.

10

Asimismo, el procesamiento de los datos es automático, por lo que no se requiere de experiencia analítica ni de tratamiento de datos. El procesamiento digital reconoce la forma de las muestras de disoluciones patrón y de disolución problema en cada sensor colorimétrico, asignando la concentración de referencia a los primeros, para llevar a cabo un calibrado empleando componentes principales de los valores RGB de cada disolución patrón; se transforman las tres variables RGB del color mostrado por cada muestra de disolución patrón en contacto con material sensor colorimétrico, en una componente principal, como vía de aglutinar la información RGB en una única variable para cada muestra de disolución patrón, reduciendo además el ruido.

15

20

Se calibra así el sistema de medida mediante el correspondiente ajuste de curvas y posteriormente se calcula la concentración de la especie química a analizar en la disolución problema, por extrapolación de la curva ajustada anteriormente a la componente principal de los valores RGB correspondientes a la muestra de disolución problema. Alternativamente, el calibrado y la extrapolación de la medida se pueden llevar a cabo teniendo en cuenta únicamente uno o dos de los parámetros RGB, o una combinación matemática de alguno o todos ellos.

25

30

Problema técnico a resolver y Antecedentes de la invención

La utilización de sensores químicos o quimiosensores en la determinación de especies química de interés es una tecnología madura de valoración y cuantificación de especies químicas en laboratorio de rápida evolución tecnológica (José M. García,

Félix C. García, Felipe Serna, José L. de la Peña, "Fluorogenic and Chromogenic Polymer Chemosensors", *Polymer Reviews* 2011, 51, 341-390; R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, "Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions", *Chemical Reviews* 2003, 103, 4419-4476).

5

Por otra parte, el desarrollo novedoso de sensores colorimétricos poliméricos sólidos, en forma de película, y fácilmente manejables, por parte del Grupo de Polímeros de la Universidad de Burgos ha conducido al diseño de materiales sensores que permiten la determinación cualitativa de la concentración de varias especies químicas de forma visual y cuantitativamente mediante diversas técnicas analíticas, incluyendo el análisis por color de fotografías digitales mediante tratamiento estadístico y numérico de los datos (S. Vallejos, A. Muñoz, S. Ibeas, F. Serna, F. C. García, J. M. García, "Solid sensory polymer substrates for the quantification of iron in blood, wine and water by a scalable RGB technique", *Journal of Materials Chemistry* 2013, 1, 15435-15441; J. L. Pablos, M. Trigo-López, F. Serna, F. C. García, J. M. García, "Water soluble polymers, solid polymer membranes, and coated fibres as smart sensory materials for the naked eye detection and quantification of TNT in aqueous media", *Chemical Communications* 2014, 50, 2484-2487; patente solicitada J. L. Pablos, M. Trigo, S. Vallejos, M. A. Muñoz, L.A.. Sarabia, M.C Ortiz, A. Mendía, F.C. García, F. Serna, J.M. García, "Materiales poliméricos sólidos para la detección fluorogénica de explosivos nitroderivados y utilización de los mismos", N. de solicitud: P201400073, Año de solicitud: 2014).

10

15

20

25

30

Al llevar a cabo estos desarrollos se hicieron patentes dos hechos: a) el potencial de este tipo de materiales en análisis químico; b) la necesidad de un sistema automático que llevara a cabo un análisis químico empleando los materiales sensores a partir de una simple fotografía para que pudiera utilizarse in situ, por cualquier persona, sin especialización, por tanto, y que ofreciera información finalista tanto para este tipo de usuario como para otros especializados; es decir, que además de aportar una concentración cuantitativa informara sobre si ésta se encontrara dentro de los límites adecuados, que pueden ser legales o recomendables, en función del ámbito de aplicación de la medida. En este marco, también se hizo patente la ventaja que supondría el registro automático de todos los análisis, junto con el lugar de realización,

para su posterior re-evaluación o elaboración de mapas de concentración de especies químicas en regiones de interés.

Tradicionalmente se vienen utilizando con éxito los sensores químicos ópticos, tanto los que se basan en variaciones de fluorescencia como en color, en valoración y cuantificación de especies químicas de interés en el laboratorio. La cuantificación requiere de un conocimiento profundo del sistema sensor, así como de una alta especialización tanto de los equipos científicos que se utilizan para llevar a cabo las medidas, específicamente espectrofotómetros de ultravioleta/visible y fluorímetros, como de tratamiento de datos por métodos matemáticos, y concretamente estadísticos. Un ejemplo característico de productos sensores que requieren de estas características para su utilización lo representa la empresa Ursa Bioscience (www.ursabioscience.com).

Por otra parte, existen numerosos kits sensores colorimétricos comercializados, como los “Test Kits” de la empresa Hanna instruments (<http://www.hannainst.es/catalogo>), que se basan en un sistema de reactivos que producen un cambio de color en función de la concentración de, por ejemplo, hierro, cloro, cobre, y otros en agua, y contraste visual con una escala de color, o como los “Kits de ensayo colorimétricos” de Merck Millipore para aguas Aquamerck®, Microquant® y Aquaquant® para análisis de dureza, nitratos, nitritos, fosfato, etc. (http://www.merckmillipore.es/chemicals/colorimetric-test-kits/spanish/c_JxWb.s1OMaIAAAEdThBRbT5Y), o los de ensayo para el análisis de aguas como kits rápidos y maletas de reactivos Visocolor®, de la empresa Macherey-Nagel (<http://www.mn-net.com/>). El cambio de color en estos kits se contrasta visualmente con unos patrones para que el usuario tenga información cualitativa o semi-cuantitativa de concentraciones de especies o rangos de concentración. El ejemplo más extendido y característico serían las tiras de papel indicador para el control visual del pH.

Por tanto, la utilización de los sensores químicos como método cuantitativo de determinación de concentraciones actualmente requiere, abreviadamente, un laboratorio químico dotado con espectrofotómetros, su mantenimiento, personal especializado en análisis químico y/o clínico, y recogida de muestra y traslado al laboratorio, que supone un elevado coste en relación con el proceso y con el tiempo

entre muestreo y resultados. Alternativamente, la utilización de los kits comerciales conlleva una valoración subjetiva del color por parte del usuario y la confrontación contra una escala que dará lugar a un valor numérico necesariamente cualitativo que ha de interpretarse en el contexto del análisis, por lo que requiere asimismo de cierta especialización.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de medida de la concentración de especies químicas.

10 Como paso previo al procedimiento objeto de la presente invención, se requiere realizar las siguientes acciones:

- 15 - tomar muestras de al menos dos disoluciones patrón cuya concentración de una determinada especie química a medir, resulta conocida;
- poner en contacto dichas muestras de disoluciones patrón con al menos un primer sensor químico colorimétrico, susceptible de colorearse en relación directa con la concentración de la especie química a medir, contenida en cada una de las muestra de disolución patrón;
- 20 - tomar al menos una muestra de al menos una disolución problema, cuya concentración de la especie química a medir resulta desconocida;
- poner en contacto cada muestra de disolución problema con al menos un segundo sensor colorimétrico, de las mismas características colorimétricas que el primer sensor químico colorimétrico, susceptible
- 25 de colorearse en relación directa con la concentración de la especie química a medir, contenida en la muestra de disolución problema.

A continuación, el procedimiento de la presente invención introduce las siguientes fases novedosas:

- 30 - tomar al menos una fotografía de cada primer sensor colorimétrico puesto en contacto con cada una de las muestras de las disoluciones patrón y al menos una fotografía del segundo sensor colorimétrico puesto en contacto con la muestra de disolución problema;

- extraer, mediante un dispositivo con capacidad de procesamiento de imágenes, un valor representativo del color, mostrado en las fotografías, de cada primer sensor colorimétrico puesto en contacto con cada una de las muestras de las disoluciones patrón y un valor representativo del color del segundo sensor colorimétrico puesto en contacto con la muestra de disolución problema;
- asociar a cada valor representativo del color de cada primer sensor colorimétrico puesto en contacto con cada una de las muestras de las disoluciones patrón, el valor conocido de concentración de la especie química a medir en cada una de las disoluciones patrón;
- determinar estadísticamente una expresión matemática que relacione entre sí los valores representativos del color de cada primer sensor colorimétrico puesto en contacto con cada una de las muestras de las disoluciones patrón, junto con sus correspondientes valores de concentración de la especie química a medir;
- determinar, mediante interpolación de la expresión matemática obtenida en el paso anterior, el valor de concentración de la especie química a medir en la disolución problema, correspondiente con el valor representativo del color del segundo sensor colorimétrico puesto en contacto con la muestra de la disolución problema.

En una realización preferente del presente procedimiento, la fase de extracción de un valor representativo del color, mostrado en las fotografías, de cada primer sensor colorimétrico puesto en contacto con cada una de las muestras de las disoluciones patrón y del segundo sensor colorimétrico puesto en contacto con la muestra de la disolución problema, comprende:

- a. extraer los parámetros RGB relativos al color, mostrado en las fotografías, de cada primer sensor colorimétrico puesto en contacto con cada una de las muestras de las disoluciones patrón y del segundo sensor colorimétrico puesto en contacto con la muestra de la disolución problema;
- b. determinar, mediante un procedimiento de análisis estadístico, un valor representativo de los parámetros RGB asociados al color, mostrado en

las fotografías, de cada primer sensor colorimétrico puesto en contacto con las muestras de las disoluciones patrón y del segundo sensor colorimétrico puesto en contacto con la muestra de la disolución problema.

- 5 Para este proceso, se emplea previamente un algoritmo de reconocimiento de los bordes de las imágenes de las muestras de disoluciones patrón y disoluciones problema en contacto con los materiales sensores de cada sensor colorimétrico.

Un algoritmo de este tipo (convencional en el estado de la técnica de reconocimiento de imágenes), permite analizar el color de cada una de las zonas delimitadas por los
10 bordes reconocidos.

Por su parte, la determinación de un valor representativo de los parámetros RGB asociados al color, mostrado en las fotografías, de cada primer sensor colorimétrico puesto en contacto con cada una de las muestras de las disoluciones patrón y del segundo sensor colorimétrico puesto en contacto con la muestra de la disolución
15 problema, comprende:

- calcular la covarianza mutua entre los parámetros RGB asociados al color, mostrado en las fotografías, de cada primer sensor colorimétrico puesto en contacto con cada una de las muestras de las disoluciones patrón y del segundo sensor colorimétrico puesto en contacto con la muestra de la
20 disolución problema;
- calcular los autovalores y los autovectores asociados a la matriz de covarianza cuyos valores son las covarianzas calculadas en la fase anterior;
- 25 - determinar el autovector representativo, como aquel autovector asociado al autovalor de mayor valor absoluto calculado en la fase anterior;
- calcular, para cada primer sensor colorimétrico puesto en contacto con cada una de las muestras de las disoluciones patrón y para el segundo sensor colorimétrico puesto en contacto con la muestra de la disolución problema, los
30 valores absolutos de las proyecciones de sus autovectores asociados, calculados en la fase anterior, sobre el autovector representativo determinado en la fase anterior;

- determinar, para cada muestra de disolución patrón y de disolución problema, el mayor de los valores absolutos calculados en la fase anterior;
- 5 - establecer cada mayor de los valores absolutos determinado en la fase anterior, respectivamente como valor representativo de los parámetros RGB asociados al color, mostrado en las fotografías, de cada primer sensor colorimétrico puesto en contacto con cada una de las muestras de las disoluciones patrón y del segundo sensor colorimétrico puesto en contacto con
10 la muestra de la disolución problema,.

A su vez, en una realización preferente de la presente invención, la fase de determinación estadística de una expresión matemática que relacione entre sí los valores representativos del color de cada primer sensor colorimétrico puesto en
15 contacto con cada una de las muestras de las disoluciones patrón, junto con sus correspondientes valores conocidos de concentración de la especie química (a medir en la disolución problema), comprende:

- obtener una curva experimental resultante de unir entre sí puntos asociados a
20 cada muestra de disolución patrón, donde los valores de las coordenadas de cada uno de dichos puntos en unos ejes de coordenadas son respectivamente el valor representativo del color, mostrado en las fotografías, del primer sensor colorimétrico puesto en contacto con la muestra de la disolución patrón asociada a dicho punto y el valor conocido de la concentración de la especie
25 química a medir en dicha muestra de disolución patrón;
- determinar, mediante un procedimiento de asimilación por mínimos cuadrados o regresión lineal, una expresión matemática que represente una curva que se asemeje lo máximo posible a la curva experimental obtenida en la fase anterior.

30

Según una primera forma de realización, el primer sensor colorimétrico y el segundo sensor colorimétrico están compuestos por discos que comprenden materiales reactivos cromogénicos sólidos.

Según una segunda forma de realización, el primer sensor colorimétrico y el segundo sensor colorimétrico están compuestos por disoluciones de materiales reactivos cromogénicos que se introducen en viales o cubetas de material transparente o traslúcido.

- 5 El procedimiento objeto de la presente invención prevé que la toma de al menos una fotografía del primer sensor colorimétrico y del segundo sensor colorimétrico se realice mediante un dispositivo móvil con procesador integrado de imágenes, que se encarga de tomar la fotografía del primer sensor colorimétrico puesto en contacto con las muestras de las disoluciones patrón y del segundo sensor colorimétrico puesto en
10 contacto con la muestra de la disolución problema y determinar el valor de concentración de la especie química a medir en la disolución problema.

Dicho dispositivo móvil puede tratarse de un teléfono móvil inteligente (Smartphone) o una tableta.

- De esta manera, el procedimiento puede ser ejecutado automáticamente mediante
15 dicho dispositivo móvil, de manera que un usuario sin conocimientos de química ni práctica en la medida de especies químicas disueltas pueda llevar a cabo la medida en cualquier tipo de condiciones ambientales y de iluminación del entorno, sin más que fotografiar los sensores colorimétricos tras haberlos puesto en contacto con las muestras de disoluciones patrón y disoluciones problema.

- 20 En una realización preferente de la invención, en la fase de toma de fotografías, el dispositivo móvil registra junto con los valores de concentración de las especies químicas a medir en las disoluciones problema, también los datos relativos a la fecha, la hora, la latitud, la longitud y la altitud del momento y del lugar en donde se realiza la prueba.

- 25 Alternativamente, si la medida de la concentración de una especie química se realiza sobre el cuerpo de un paciente, el dispositivo móvil registra junto con los valores de concentración de las especies químicas a medir en las disoluciones problema, también los datos relativos a la fecha, la hora y la región anatómica en que se realiza la prueba.

- En cualquiera de los casos mencionados anteriormente, se prevé que el dispositivo
30 móvil ofrezca una representación de un mapa de concentraciones sobre una superficie

o región geográfica o anatómica dada, junto con la variación de concentraciones de las especies químicas a medir en un periodo determinado.

El procedimiento objeto de la presente invención comprende típicamente comparar los resultados obtenidos del valor de la concentración de una determinada especie química en una disolución problema con unos valores límites característicos contenidos en una base de datos, donde, a resultas de la comparación anterior, se determina si la concentración de una determinada especie química en una disolución problema se encuentra por encima o por debajo de dichos límites característicos. De esta manera se puede determinar si una concentración detectada se encuentra dentro de los límites legales y/o aconsejables.

La presente invención tiene como características clave que el análisis se realiza a través de la evaluación de las variaciones de color mediante la toma de una fotografía, y que se elimina la interferencia del tipo y características de la cámara, del ambiente lumínico así como del usuario mediante la toma conjunta de la fotografía con el sistema de referencia de muestras de disoluciones patrón y con las muestras de disoluciones problema, junto con el cálculo de la curva de calibrado para cada medida, es decir, con cada fotografía.

Asimismo la invención consiste en el tratamiento de los datos del análisis y su confrontación frente a datos relevantes de concentración tabulados para indicar si la concentración medida sobrepasa, es inferior, o se encuentra entre estos datos de referencia, que bien pueden ser límites legales o recomendados para determinadas aplicaciones industriales, medioambientales o biomédicas.

Asimismo la invención consiste en el registro automático de la altitud y latitud a la que se ha llevado a cabo el análisis para que junto con los resultados del análisis, se tengan también los datos del lugar en los que se han obtenido, para completar el análisis y elaborar mapas de concentración sobre mapas físicos.

El análisis de las variaciones de color en cada foto que contiene la referencia de disoluciones patrón y la muestra de disolución problema se lleva a cabo mediante procesado de los valores RGB del material sensor colorimétrico puesto en contacto

con las disoluciones, tanto de la muestra de disolución problema como del sistema de referencia de muestras de disoluciones patrón.

Preferentemente, y de forma no limitante ante otros tratamientos matemáticos, el análisis de los tres datos RGB (rojo, verde y azul) de cada uno de los sensores químicos colorimétricos incluidos en cada fotografía (que incluyen la muestra de disolución problema y el sistema de referencia de muestras de disoluciones patrón) se realiza reduciendo las tres variables RGB de cada punto sensor a una sola variable, mediante componentes principales. Con la componente principal y la concentración de la especie química de interés en los distintos materiales sensores que incluyen la referencia se construye la recta XY de calibrado, por ajuste lineal o no lineal, que permite extraer la información de concentración de la especie química en la muestra de disolución problema depositada en el sensor colorimétrico. Esta información se puede obtener, asimismo, con calibrados empleando directamente alguno de los parámetros RGB, o una combinación de ellos.

Obtenida la información de la concentración, ésta se registra, preferentemente de manera automática mediante un dispositivo móvil, junto con las coordenadas de altitud y latitud a las que se ha llevado a cabo el análisis. Además, esta concentración se puede comparar automáticamente con los datos relevantes de concentraciones para la especie química de interés y el medio, dando como resultado una información cualitativa de la misma que, a modo de ejemplo, puede ser de pasa/no pasa, cumple/no cumple, fuera/dentro de rango, dentro/fuera del límite legal, dentro/fuera del límite aconsejable, etc.

El procedimiento objeto de la presente invención es susceptible de implementarse mediante una aplicación en un dispositivo móvil, que puede conectarse a una base de datos remota en la que se disponga de datos relevantes de concentraciones para nuevas especies químicas, así como posibles actualizaciones de los existentes a nuevos valores o a diferentes lugares del mundo.

Asimismo, el procedimiento permite el análisis remoto de las fotografías tomadas por un dispositivo móvil, de manera que el análisis se produce en un dispositivo diferente y/o situado a una cierta distancia del lugar en el que han sido tomadas las fotografías

de los sensores colorimétricos que se han puesto en contacto con las disoluciones patrón y/o con las disoluciones problema.

La presente invención presenta la ventaja, frente al mencionado estado de la técnica,
5 consistente en que el análisis se puede realizar automáticamente a partir de la toma de una fotografía realizada sobre un sensor colorimétrico que se ha puesto en contacto con la muestra de la especie química en disolución a medir, o disolución problema, y en un sistema de referencia que consiste en sensores colorimétricos puestos en contacto con disoluciones patrón de la especie química en cuestión; es
10 decir para la medida de cada especie química es necesario un sistema de referencia patrón específicamente diseñado para dicha especie química.

Además, el sistema de referencia de muestras de disoluciones patrón puestas en contacto con el primer sensor colorimétrico puede estar elaborado previamente, por lo
15 que la medida de la muestra de disolución problema se realiza simplemente poniendo en contacto esta muestra disolución problema con el segundo sensor colorimétrico y realizando la fotografía sobre ambos sensores colorimétricos.

Por lo tanto, preferentemente el usuario interviene únicamente en la puesta en
20 contacto del sistema sensor con la disolución problema y en la toma de esa fotografía, y esta toma la puede llevar a cabo cualquier persona sin conocimiento de química, ni de análisis, ni siquiera de fotografía/óptica.

La influencia del tipo de cámara, condiciones de iluminación, usuario, etc., se eliminan
25 mediante la realización automática de la curva de calibrado con cada foto a analizar, que incluye tanto el sistema de referencia de muestras de disoluciones patrón puestas en contacto con el primer sensor colorimétrico como el segundo sensor colorimétrico puesto en contacto con la muestra de disolución problema, lo que representa la clave de la democratización del sistema de análisis. Además, el resultado del análisis se
30 ofrece en términos cuantitativos, que se registra y es útil para valoración posterior, así como para una persona más especializada, y para un estudio de conjunto y de mapas, y cualitativamente indicando si el resultado, por ejemplo, se encuentra dentro de los límites legales, si una determinada agua es potable en relación con la especie química a valorar, o si se está dentro de los límites convencionales en un análisis biológico.

Por otra parte, se registran los resultados para posteriores evaluaciones, re-evaluaciones o seguimientos de evolución, o establecimiento de mapas de concentración a través de la indicación de la región anatómica o geográfica por
5 coordenadas de latitud y altitud de cada pareja de fotografía/análisis.

En resumen, las ventajas que presenta frente a las soluciones existentes son:

- 10 • permite realizar medidas de especies químicas in situ y sin intervención del usuario en el análisis de los datos. Dicho análisis se puede llevar a cabo de forma totalmente automatizada;
- 15 • se evita la introducción de errores en la medida debido a las condiciones ambientales existentes y debidas al propio dispositivo fotográfico empleado, ya que la imagen capturada engloba tanto al sistema de referencia formado por el primer sensor colorimétrico puesto en contacto con las muestras de disoluciones patrón, como al segundo sensor colorimétrico puesto en contacto con la muestra de disolución problema, por lo que cualquier error o desviación introducido afecta por igual al sistema de referencia y al segundo sensor
20 colorimétrico puesto en contacto con la muestra de disolución problema, ya que el análisis se lleva a cabo por comparación de los parámetros RGB del segundo sensor colorimétrico en contacto con la muestra de disolución problema frente al primer sensor colorimétrico en contacto con las muestras de las disoluciones patrón. Por tanto, estas desviaciones o errores no afectan al
25 resultado final del análisis;
- se permite realizar el análisis de la especie química en tiempo real;
- se permite que dicho análisis sea llevado a cabo por cualquier persona que
30 disponga de un dispositivo fotográfico sin necesidad de que se trate de personal especializado, al realizarse de forma digital y automática, y;
- se permite una gran disminución de costes en relación a las técnicas de cuantificación fotométricas convencionales.

Breve descripción de las figuras

Como parte de la explicación del modo de realización de la invención se han incluido una serie de figuras cuya explicación es la siguiente:

5

Figura 1.- Muestra un diagrama de flujo de un ejemplo de realización del procedimiento de medida de la concentración de especies químicas objeto de la presente invención.

10 Figura 2.- Muestra un ejemplo de realización con el sistema de referencia formado por el primer sensor colorimétrico puesto en contacto con cinco muestras de disoluciones patrón (P1 a P5) y el segundo sensor colorimétrico puesto en contacto con una muestra a analizar de disolución problema (P) insertada perpendicularmente a él.

15 Figura 3.- Muestra un dispositivo móvil con cámara fotográfica integrada, mostrando la imagen del sistema de referencia con las muestras de disoluciones patrón, y la muestra de disolución problema (P).

Figura 4.- Muestra las formas reconocidas resultantes durante la fase de detección de
20 bordes del procedimiento objeto de la presente invención.

Figura 5.- Muestra las gráficas resultantes de un ajuste por mínimos cuadrados de los puntos cuyas coordenadas se corresponden con las concentraciones conocidas de la especie química a medir en el sistema de referencia de disoluciones patrón, y con la
25 componente principal de los parámetros RGB de cada una de las muestras de disoluciones patrón, obtenida a partir del análisis de una imagen del primer sensor colorimétrico capturada por el dispositivo móvil. Este ajuste puede ser lineal o cuadrático, siendo el de menor error el utilizado para obtener el valor de la concentración problema. Asimismo se observa el punto correspondiente a la muestra
30 de disolución problema en contacto con el segundo sensor colorimétrico; la coordenada de este punto relativa a la concentración de la especie química a medir en la disolución problema se obtiene por interpolación de la gráfica obtenida por mínimos cuadrados o por regresión lineal.

Figura 6.- Muestra las gráficas resultantes de un ajuste por mínimos cuadrados de los puntos cuyas coordenadas se corresponden con las concentraciones conocidas de la especie química a medir en el sistema de referencia de disoluciones patrón, y con la componente principal de los parámetros RGB de cada una de las muestras de disoluciones patrón, obtenida a partir del análisis de una imagen del primer sensor colorimétrico capturada por el dispositivo móvil en condiciones de iluminación distintas a las utilizadas para la Figura 5. Este ajuste puede ser lineal o cuadrático, siendo el de menor error el utilizado para obtener el valor de la concentración problema. Asimismo se observa el punto correspondiente a la muestra de disolución problema en contacto con el segundo sensor colorimétrico; la coordenada de este punto relativa a la concentración de la especie química a medir en la disolución problema se obtiene por interpolación de la gráfica obtenida por mínimos cuadrados o por regresión lineal.

Figura 7.- Muestra una tabla representando datos de los parámetros RGB (y sus componentes principales) del primer sensor colorimétrico, puesto en contacto con cada una de las muestras de disoluciones patrón. Asimismo, muestra los parámetros RGB (y su componente principal) del segundo sensor colorimétrico puesto en contacto con la muestra de disolución problema, así como el resultado del cálculo de la concentración de la especie química a medir en dicha disolución problema, obtenido mediante interpolación de la gráfica obtenida por regresión lineal o por mínimos cuadrados, a partir de los puntos representativos de las muestras de disoluciones patrón.

Figura 8.- Muestra, para las mismas muestras utilizadas en el ejemplo de la Figura 7, pero tomando la fotografía de las muestras bajo otras condiciones ambientales, una tabla representando datos de los parámetros RGB (y sus componentes principales) del primer sensor colorimétrico, puesto en contacto con cada una de las muestras de disoluciones patrón. Asimismo, muestra los parámetros RGB (y su componente principal) del segundo sensor colorimétrico puesto en contacto con la muestra de disolución problema, así como el resultado del cálculo de la concentración de la especie química a medir en dicha disolución problema, obtenido mediante interpolación de la gráfica obtenida por regresión lineal o por mínimos cuadrados, a partir de los puntos representativos de las muestras de disoluciones patrón.

Descripción detallada

El diagrama de flujo de la Figura 1 muestra las diferentes etapas en las que se divide el procedimiento de medida de la concentración de especies químicas de interés biomédico, medioambiental e industrial.

- 5 En un primer momento se procede a la captura de la imagen que contiene un segundo sensor colorimétrico (2), que se ha puesto en contacto con la disolución problema, disolución que contiene una concentración desconocida de una determinada especie química cuya concentración se desea medir. Preferentemente, se toma una fotografía de dicho segundo sensor colorimétrico (2) (en contacto con la disolución problema),
10 superpuesto sobre un primer sensor colorimétrico (1) en contacto con al menos dos muestras de disoluciones patrón, que contienen una concentración conocida de la mencionada especie química a medir.

- En el ejemplo de realización mostrado en la Figura 2, el primer sensor colorimétrico (1)
15 contiene cinco pletinas, discos o porta-muestras circulares, con material sensor colorimétrico que ha entrado en contacto con disoluciones patrón con concentración conocida de una especie química cuya concentración se desea medir en la disolución problema.

- 20 Esta operación se realiza por defecto con la cámara integrada en el dispositivo móvil (3), aunque también es posible incorporar una imagen tomada con otro dispositivo fotográfico importado con formato en color RGB estándar. El resultado de esta operación se observa en la Figura 3.

- 25 A continuación se procede al reconocimiento de las muestras, lo que incluye tanto las muestras de disoluciones patrón en contacto con el primer sensor colorimétrico (1), que en el ejemplo que ilustra la invención son 5, como la muestra de disolución problema en contacto con el material sensor del segundo sensor colorimétrico (2), tal como se observa en las Figuras 2 a 4. Para ello se emplea un algoritmo de detección
30 de bordes que delimita los círculos correspondientes a cada muestra en muestras circulares. De igual forma se realizaría en muestras de otro formato o en muestra líquidas en viales o cubetas.

A continuación, una vez determinadas las regiones en las que se encuentra la información relevante, se extrae un valor representativo del color de cada uno de los materiales sensores que han entrado en contacto con las disoluciones patrón y disolución problema.

5

Dicho proceso se realiza preferentemente mediante la extracción de los parámetros o componentes RGB correspondientes al color de cada muestra en contacto con el correspondiente material sensor. Dado que el color no es uniforme en cada muestra, se calcula un valor promedio en cada muestra para cada componente R, G o B.

10

A continuación se busca un valor representativo de los parámetros RGB asociados al color de cada una de las muestras de disolución patrón y de disolución problema en contacto con su correspondiente sensor colorimétrico.

15

El valor representativo de cada color, denominado en adelante como componente principal de ese color, se obtiene mediante un procedimiento estadístico estándar conocido como análisis en componentes principales. Este análisis parte de la matriz de covarianzas normalizadas, que es resultado del cálculo de las correlaciones entre los canales RGB de cada muestra de disolución patrón. Siguiendo este procedimiento estadístico se calculan los valores propios de la matriz de covarianzas y se extrae el vector propio asociado al valor propio de mayor valor. Este vector propio sirve para obtener la componente principal de cada muestra de color patrón sin más que calcular el producto escalar entre dicho vector propio y los valores RGB de cada muestra.

20

25

La componente principal de cada una de las muestras de disolución patrón se asocia a su respectiva concentración de valor conocido lo que permite establecer una relación funcional. Esta relación se obtiene a partir de una regresión lineal o bien un ajuste cuadrático, como se aprecia en la Figura 5, tomando finalmente el que proporcione un menor error.

30

En el último paso, con la componente principal de la muestra de disolución problema o muestra problema, se obtiene la concentración estimada a partir de la interpolación de la relación funcional proporcionada por el ajuste anterior. Este es un cálculo preferente pero no limitante para el cálculo de concentraciones a partir de los datos de RGB.

El ejemplo siguiente es ilustrativo de la invención, no pretende ser limitante, y describe la determinación de la concentración de hierro en medio acuoso de una muestra problema utilizando patrones de concentración conocida para la elaboración del
5 calibrado.

Ejemplo 1. Cálculo de la concentración de Fe(III) en medio acuosos empleando un sistema de 5 patrones.

10 Se parte de un sistema de 6 discos sensores de Fe(III) elaborados según procedimiento publicado (S. Vallejos, A. Muñoz, S. Ibeas, F. Serna, F. C. García, J. M. García, "Solid sensory polymer substrates for the quantification of iron in blood, wine and water by a scalable RGB technique", Journal of Materials Chemistry 2013, 1, 15435-15441).

15

De los 6 discos, 5 discos conforman el primer sensor colorimétrico (1), y están dispuestos en un soporte etiquetados como P1 a P5 (ver Figura 2 y tabla de la Figura 7) y se añaden sobre la superficie de cada disco 30 mL de una disolución de Fe(III) conocida, entre 0 y 6 ppm, (ver tabla mostrada en la Figura 7), tamponada a pH = 2. A
20 continuación se añaden 30 mL de una disolución problema, con concentración desconocida de Fe(III), tamponada a pH = 2 sobre un disco sensor en un soporte separado, constituyendo el segundo sensor colorimétrico (2), que tras añadir la disolución se inserta perpendicularmente en el soporte de los patrones, tal como se muestra esquemáticamente en la Figura 2.

25

En este ejemplo se indica la preparación del patrón, que una vez preparado sirve para la realización de múltiples medidas. Este patrón puede además comercializarse.

La Figura 2 corresponde a la imagen a fotografiar por la cámara. En ella se puede
30 distinguir el patrón de referencia y la muestra a analizar insertada perpendicularmente a él. Tras un proceso de detección de bordes se reconocen las muestras patrón y problema (Figura 3). A partir de las muestras detectadas se extraen sus valores RGB que se muestran en la tabla mostrada en la Figura 7.

Mediante un análisis en componentes principales se reduce el número de variables de 3 (R, G y B) a una sola variable (CP1) de cada muestra. El análisis se realiza conjuntamente con las muestras de disoluciones patrón y con la muestra de disolución problema. La reducción de variables a una sola cumple dos funciones, por una parte simplifica el ajuste posterior y la extrapolación para el cálculo de la concentración de la muestra problema y, por otra y más importante, supone una reducción importante de ruido con una pérdida mínima de información.

Mediante un ajuste por mínimos cuadrados podemos establecer una relación funcional entre las concentraciones de la especie química en las muestras de disoluciones patrón y la correspondiente componente principal de sus parámetros RGB. El ajuste que proporciona un menor error nos permite conocer el valor de la concentración de la especie química en la disolución problema, por extrapolación.

El resultado indica que la concentración de la muestra de disolución problema fue de 50.5 ppm, con un error inferior al 2% respecto a la concentración estimada por espectroscopía de absorción atómica, técnica analítica contrastada.

Es especialmente relevante indicar que este procedimiento, al calcular la curva de calibrado en cada medida con los datos de RGB tratados de las muestras de disoluciones patrón, y extrapolar con los de la muestra de disolución problema, ofrece el mismo resultado en distintos dispositivos, condiciones ambientales y usuarios, eliminando estas interferencias y permitiendo emplear dispositivos electrónicos comerciales, sin ningún tipo de adaptación ni soporte. Es decir, los datos RGB de cada muestra variarán de un análisis a otro en función de las condiciones mencionadas, pero la curva de valoración de estos datos con las concentraciones conocidas de las muestras de disoluciones patrón dará como resultado el mismo valor de concentración de la muestra de disolución problema.

Ejemplo 2. Cálculo de la concentración de la muestra de disolución problema del Ejemplo 1 tomando la fotografía en distintas condiciones ambientales.

Para ilustrar la independencia del resultado con las condiciones ambientales, se realiza una fotografía con una cámara convencional en otras condiciones al sistema de análisis descrito en el Ejemplo 1; se importa en el dispositivo móvil (3) de análisis

empleado en el Ejemplo 1, y se procesa, dando como resultado el mostrado en la tabla de la Figura 8.

5 En las tablas de las Figuras 7 y 8, el valor de la concentración de la muestra de disolución problema se mide mediante espectroscopía de absorción atómica para comprobar la bondad del resultado calculado.

10 El resultado indica que la concentración de la muestra de disolución problema fue de 49.96 ppm, con un error inferior al 1% respecto a la concentración estimada por espectroscopía de absorción atómica, técnica analítica contrastada.

Se aprecia la concordancia con el resultado del Ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de medida de la concentración de especies químicas que comprende:

5

- tomar muestras de al menos dos disoluciones patrón cuya concentración de una determinada especie química a medir, resulta conocida;

10

- poner en contacto respectivamente cada una de dichas muestras de disoluciones patrón con al menos un primer sensor colorimétrico (1), susceptible de colorearse en relación directa con la concentración de la especie química a medir, contenida en cada muestra de disolución patrón;

15

- tomar al menos una muestra de al menos una disolución problema, cuya concentración de la especie química a medir resulta desconocida;

20

- poner en contacto cada muestra de disolución problema con al menos un segundo sensor colorimétrico (2), de las mismas características colorimétricas que el primer sensor colorimétrico (1), susceptible de colorearse en relación directa con la concentración de la especie química a medir, contenida en la muestra de disolución problema;

caracterizado por que adicionalmente comprende:

25

- tomar al menos una fotografía de cada primer sensor colorimétrico (1), puesto en contacto con cada una de las disoluciones patrón, y al menos una fotografía del segundo sensor colorimétrico (2), puesto en contacto con la disolución problema;

30

- extraer, mediante un dispositivo con capacidad de procesamiento de imágenes, un valor representativo del color, mostrado en las fotografías, de cada primer sensor colorimétrico (1) puesto en contacto con cada una de las muestras de las disoluciones patrón, y del segundo sensor colorimétrico (2) puesto en contacto con la disolución problema;
- asociar a cada valor representativo del color de cada primer sensor colorimétrico (1) puesto en contacto con cada una de las muestras de

disoluciones patrón, el valor conocido de concentración de la especie química a medir en cada una de las disoluciones patrón;

- determinar estadísticamente una expresión matemática que relacione entre sí los valores representativos del color, mostrado en las fotografías, de cada primer sensor colorimétrico (1) puesto en contacto con cada una de las muestras de disoluciones patrón, junto con sus correspondientes valores de concentración conocida de la especie química a medir;

- determinar, mediante interpolación de la expresión matemática obtenida en el paso anterior, el valor de concentración de la especie química a medir en la disolución problema, correspondiente con el valor representativo del color del segundo sensor colorimétrico (2) puesto en contacto con la muestra de disolución problema.

2. Procedimiento de medida de la concentración de especies químicas según la reivindicación 1, **caracterizado** por que la fase de extracción de un valor representativo del color de cada primer sensor colorimétrico (1) puesto en contacto con cada una de las muestras de las disoluciones patrón y del segundo sensor colorimétrico (2) puesto en contacto con la muestra de la disolución problema comprende:

- a. extraer los parámetros RGB relativos al color, mostrado en las fotografías, de cada primer sensor colorimétrico (1) puesto en contacto con cada una de las muestras de las disoluciones patrón y del segundo sensor colorimétrico (2) puesto en contacto con la muestra de disolución problema;

- b. determinar, mediante un procedimiento de análisis estadístico, un valor representativo de los parámetros RGB asociados al color, mostrado en las fotografías, de cada primer sensor colorimétrico (1) puesto en contacto con cada una de las muestras de las disoluciones patrón y del segundo sensor colorimétrico (2) puesto en contacto con la muestra de disolución problema.

3. Procedimiento de medida de la concentración de especies químicas según la reivindicación 2, **caracterizado** por que la determinación de un valor representativo de los parámetros RGB asociados al color, mostrado en las fotografías, de cada primer sensor colorimétrico (1) puesto en contacto con cada una de las muestras de las disoluciones patrón y del segundo sensor colorimétrico (2) puesto en contacto con la muestra de disolución problema comprende:

a) calcular la covarianza mutua entre los parámetros RGB asociados al color, mostrado en las fotografías, de cada primer sensor colorimétrico (1) puesto en contacto con cada una de las muestras de las disoluciones patrón y del segundo sensor colorimétrico (2) puesto en contacto con la muestra de disolución problema;

b) calcular los autovalores y los autovectores asociados a la matriz de covarianza cuyos valores son las covarianzas calculadas en la fase anterior;

c) determinar un autovector representativo, como aquel autovector asociado al autovalor de mayor valor absoluto calculado en la fase anterior;

d) calcular, para cada primer sensor colorimétrico puesto en contacto con cada una de las muestras de las disoluciones patrón y para el segundo sensor colorimétrico puesto en contacto con la muestra de disolución problema, los valores absolutos de las proyecciones de sus autovectores asociados, calculados en la fase anterior, sobre el autovector representativo determinado en la fase anterior;

e) determinar, para cada primer sensor colorimétrico puesto en contacto con cada una de las muestras de las disoluciones patrón y para el segundo sensor colorimétrico puesto en contacto con la muestra de disolución problema, el mayor de los valores absolutos calculados en la fase anterior;

- 5 f) establecer cada uno de los mayores valores absolutos determinados en la fase anterior, respectivamente como valor representativo de los parámetros RGB asociados al color, mostrado en las fotografías, de cada primer sensor colorimétrico (1) puesto en contacto con cada una de las muestras de las disoluciones patrón y del segundo sensor colorimétrico (2) puesto en contacto con la muestra de disolución problema.
- 10 4. Procedimiento de medida de la concentración de especies químicas según la reivindicación 1, **caracterizado** por que la fase de determinación estadística de una expresión matemática que relacione entre sí los valores representativos del color, mostrado en las fotografías, de cada primer sensor colorimétrico (1) puesto en contacto con cada una de las muestras de las disoluciones patrón, junto con sus correspondientes valores de concentración de la especie química
- 15 a medir, comprende:
- 20 a. obtener una curva experimental resultante de unir entre sí puntos asociados a cada muestra de disolución patrón, donde los valores de las coordenadas de cada uno de dichos puntos en unos ejes de coordenadas son respectivamente el valor representativo del color, mostrado en las fotografías, del primer sensor colorimétrico (1) puesto en contacto con la muestra de la disolución patrón asociada a dicho punto y el valor conocido de la concentración de la especie química a medir en dicha disolución patrón;
- 25 b. determinar, mediante un procedimiento de asimilación por mínimos cuadrados o regresión lineal, una expresión matemática que represente una curva que se asemeje lo máximo posible a la curva experimental obtenida en la fase anterior.
- 30 5. Procedimiento de medida de la concentración de especies químicas según la reivindicación 1, **caracterizado** por que el primer sensor colorimétrico (1) y el segundo sensor colorimétrico (2) están compuestos por discos que comprenden materiales reactivos cromogénicos sólidos.

6. Procedimiento de medida de la concentración de especies químicas según la reivindicación 1, **caracterizado** por que el primer sensor colorimétrico (1) y el segundo sensor colorimétrico (2) están compuestos por disoluciones de materiales reactivos cromogénicos que se introducen en viales o cubetas de material traslúcido.
5
7. Procedimiento de medida de la concentración de especies químicas según la reivindicación 1, **caracterizado** por que la toma de al menos una fotografía del primer sensor colorimétrico (1) y del segundo sensor colorimétrico (2) se realiza mediante un dispositivo móvil (3) con procesador integrado de imágenes, que se encarga de tomar la fotografía del primer sensor colorimétrico (1) puesto en contacto con las muestras de las disoluciones patrón y del segundo sensor colorimétrico (2) puesto en contacto con la muestra de la disolución problema, y determinar el valor de concentración de la especie química a medir en la disolución problema.
10
15
8. Procedimiento de medida de la concentración de especies químicas según la reivindicación 7, **caracterizado** por que el dispositivo móvil (3) es un teléfono inteligente o una tableta.
20
9. Procedimiento de medida de la concentración de especies químicas según la reivindicación 7, **caracterizado** por que el dispositivo móvil (3) registra los valores de concentración de las especies químicas a medir en las disoluciones problema, junto con los datos relativos a la fecha, la hora, la latitud, la longitud y la altitud del momento y del lugar en donde se realiza la prueba.
25
10. Procedimiento de medida de la concentración de especies químicas según la reivindicación 7, **caracterizado** por que el dispositivo móvil (3) registra los valores de concentración de las especies químicas a medir en las disoluciones problema, junto con los datos relativos a la fecha, la hora y la región anatómica en que se realiza la prueba.
30

- 5 11. Procedimiento de medida de la concentración de especies químicas según las reivindicaciones 9 y 10, **caracterizado** por que el dispositivo móvil (3) ofrece una representación de un mapa de concentraciones sobre una superficie o región dadas, junto con la variación de concentraciones de las especies químicas a medir en un periodo determinado.
- 10 12. Procedimiento de medida de la concentración de especies químicas según las reivindicaciones 1, **caracterizado** por que comprende comparar los resultados obtenidos del valor de la concentración de una determinada especie química en una disolución problema con unos valores límites característicos contenidos en una base de datos, donde, a results de la comparación anterior, se determina si la concentración de una determinada especie química en una disolución problema se encuentra por encima o por debajo de dichos límites característicos.

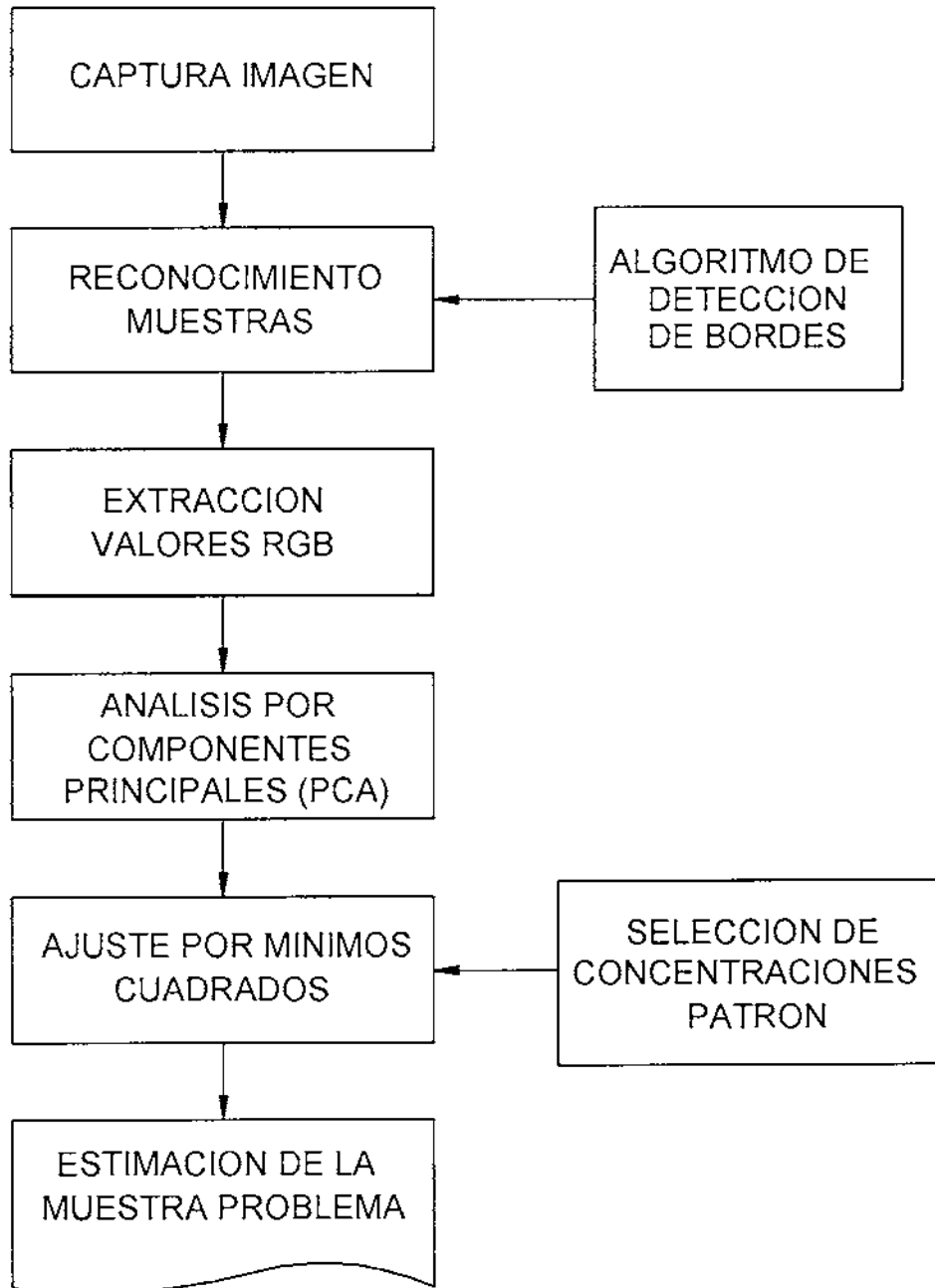


FIG. 1

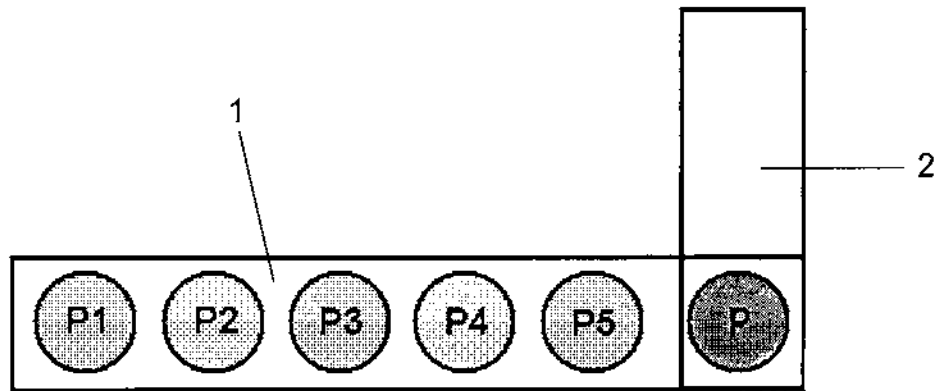


FIG. 2

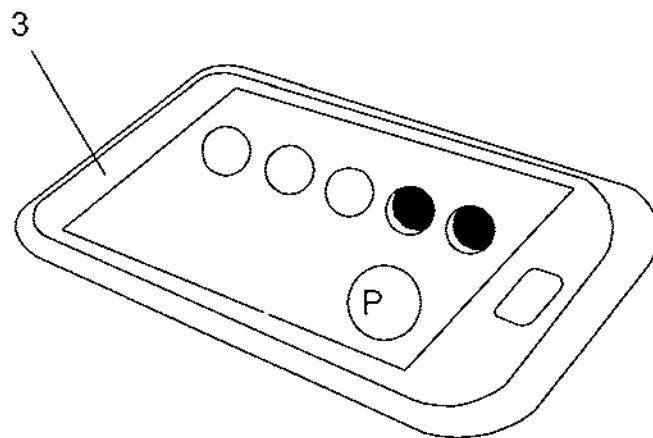


FIG. 3



FIG. 4

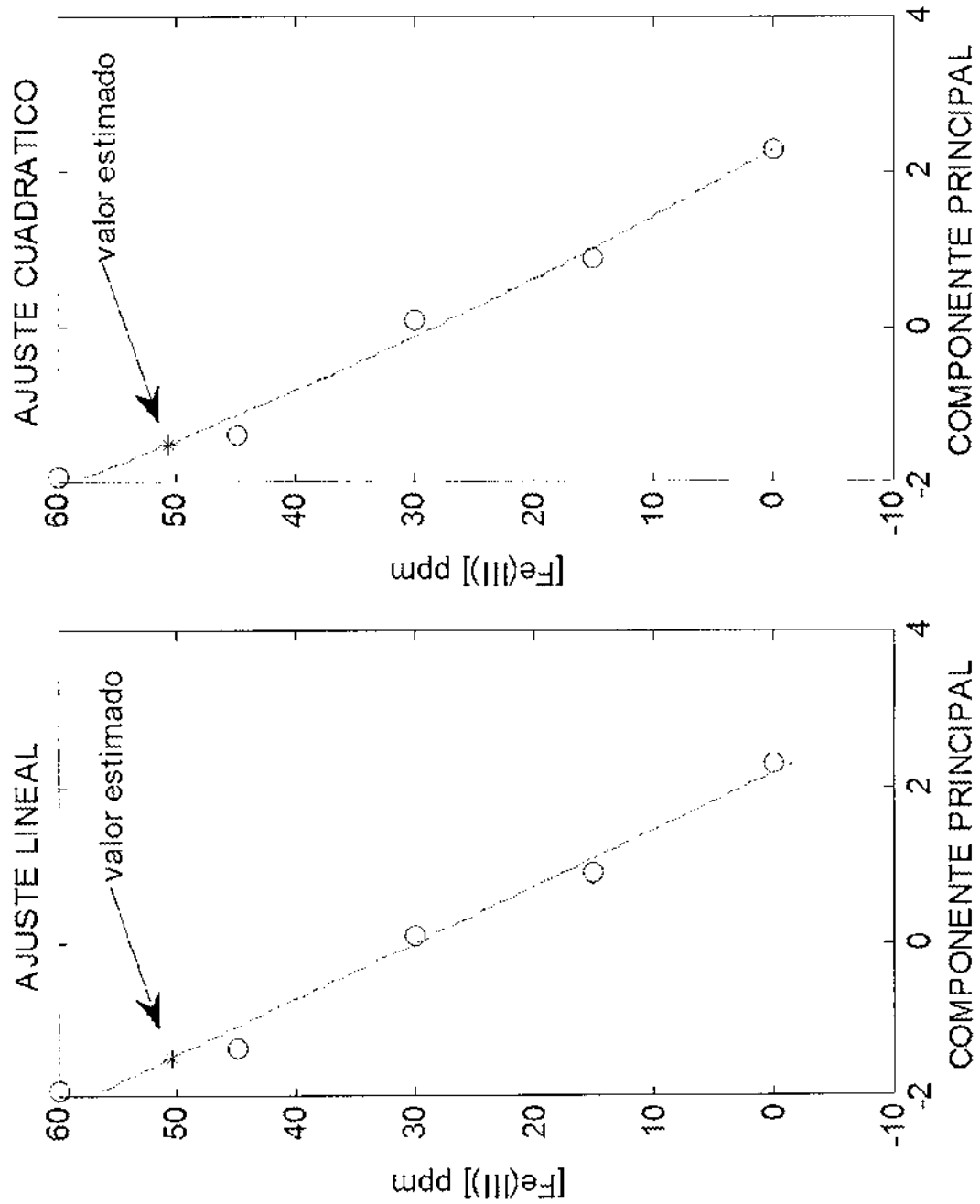


FIG. 5

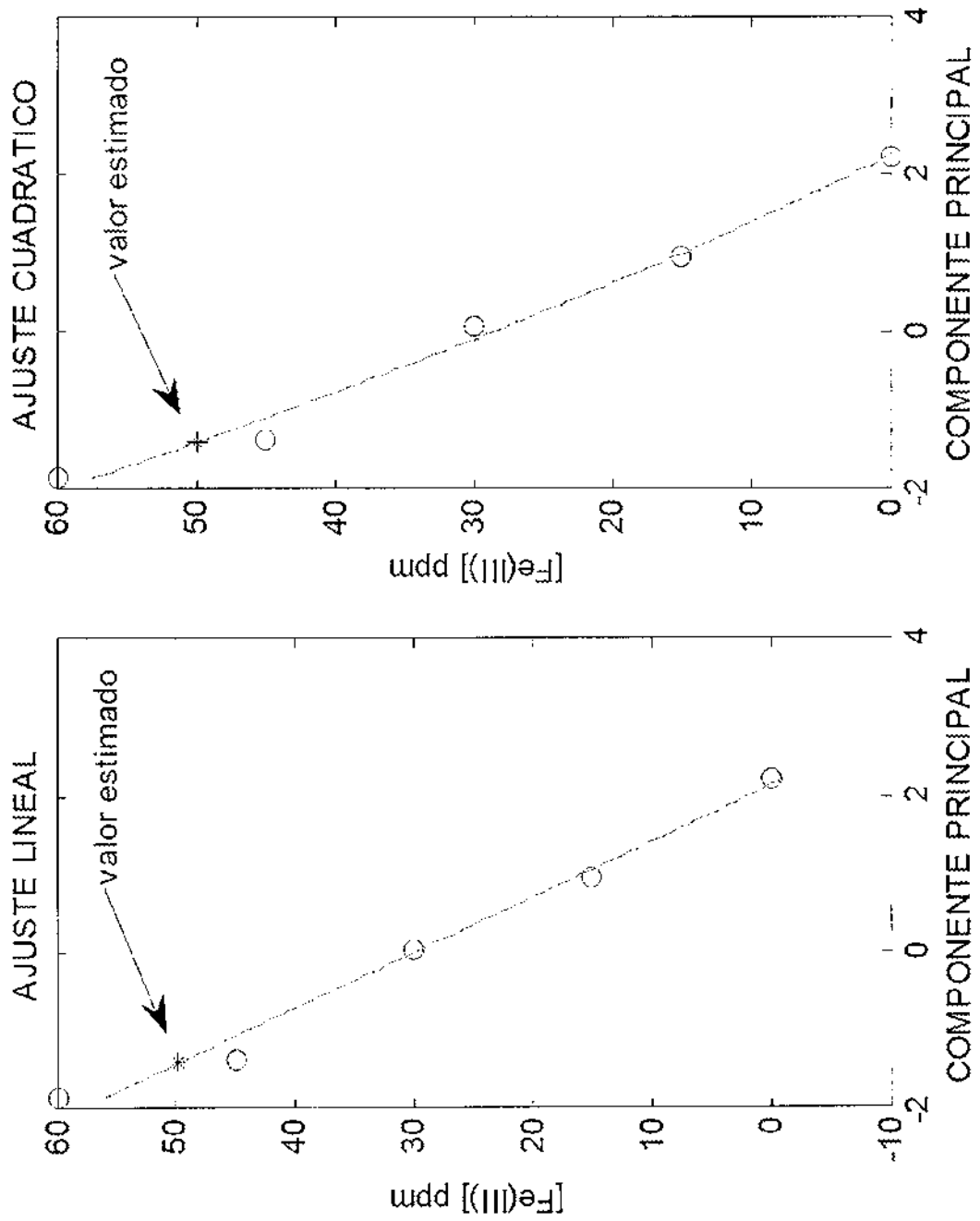


FIG. 6

Patrón	[Fe(III)], ppm;		RGB			CP1
	(conocida)		R	G	B	
P1	0	152	151	113	2.3033	
P2	15	142	142	100	0.9020	
P3	30	137	132	95	0.0976	
P4	45	124	118	85	-1.3754	
P5	60	115	111	86	-1.9275	
[Fe(III)], ppm;						
Muestra problema	(calculada con ajuste)					
	Lineal			Cuadrático		
P	50 ^s	120	118	86	-1.4954	50.73

FIG. 7

Patrón	[Fe(III)], ppm;			RGB			CP1
	(conocida)			R	G	B	
P1	0	168	165	96	2.2315		
P2	15	157	157	84	0.9540		
P3	30	154	142	78	0.0437		
P4	45	140	128	69	-1.3646		
P5	60	126	119	74	-1.8645		
[Fe(III)], ppm;							
Muestra problema	(calculada con ajuste)						
				Lineal	Cuadrático		
P	50 ^s	133	130	72	-1.4151	49.87	49.96

FIG. 8



- ②① N.º solicitud: 201400514
②② Fecha de presentación de la solicitud: 24.06.2014
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2007/0092975 A1 (POTYRAILO, R. ET AL.) 26.04.2007, resumen; párrafos [0015], [0017], [0058]-[0059], [0061], [0068]-[0069], [0092], figuras 1, 5 y 6.	1, 2, 5, 7-12
Y		6
A	EP 1022550 A2 (AQUACHECK SYSTEMS INC.) 26.07.2000, resumen; párrafos [0001], [0003]-[0006], [0008]-[0014], [0026]-[0038], [0043]-[0067], [0072]-[0082]; figuras 2-5.	1, 2, 4, 5, 7-12
Y		6
A	US 7077064 B1 (RICH, D.) 18.07.2006, resumen; columna 1, líneas 32-52; columna 1, línea 65 - columna 2, línea 59; columna 3, líneas 4-35; columna 3, línea 59 - columna 4, línea 67; columna 5, línea 20 - columna 7, línea 53; figura 1.	1, 2, 4, 5, 7, 8
A	US 6952263 B2 (WEISS, J. ET AL.) 04.10.2005, todo el documento.	1-12
A	VALLEJOS, S. et al.: "Putting to work organic sensing molecules in aqueous media: fluorene derivative-containing polymers as sensory materials for the colorimetric sensing of cyanide in water", Chem. Commun., 21 de noviembre de 2010, 46(42), págs. 7951-7953.	-

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
02.12.2014

Examinador
Ó. González Peñalba

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

G01N21/25 (2006.01)**G01J3/46** (2006.01)**G06T7/00** (2006.01)

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

G01N, G01J, G06T, G06F

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, INSPEC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 02.12.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-12	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 3, 4	SI
	Reivindicaciones 1, 2, 5-12	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	US 2007/0092975 A1 (POTYRAILO, R. et al.)	26.04.2007
D02	EP 1022550 A2 (AQUACHECK SYSTEMS INC.)	26.07.2000

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

Se considera que la invención definida en las reivindicaciones 1, 2, y 5-12 de la presente Solicitud carece de actividad inventiva por poder ser deducida de un modo evidente del estado de la técnica por un experto en la materia.

En efecto, partiendo del documento D01, citado en el Informe sobre el Estado de la Técnica (IET) con las categorías X e Y para dichas reivindicaciones y considerado el antecedente tecnológico más próximo al objeto en ellas definido, se describe en él un procedimiento ("método") de medida de la concentración de especies químicas (en el Ejemplo 3 de este documento -página 10-, de la concentración de cloro en agua), que comprende:

- tomar muestras de al menos dos disoluciones patrón cuya concentración de una determinada especie química a medir resulta conocida (en este mismo Ejemplo 3, disoluciones "standard" de 1, 2, 4, 5, 10 y 50 ppm de cloro -Tabla 2-);
- poner en contacto, respectivamente, cada una de dichas muestras de disoluciones patrón con al menos un primer sensor colorimétrico ("seis películas sensibles al cloro" -párrafo [0112]-), susceptible de colorearse en relación directa con la concentración de la especie química a medir (Figura 5), contenida en cada muestra de disolución patrón;
- tomar al menos una muestra de al menos una disolución problema (obviamente, la muestra objeto de la determinación de este Ejemplo 3); y
- poner en contacto dicha muestra con un sensor colorimétrico de las mismas características que el primer sensor colorimétrico (lo que también es obvio por la propia naturaleza de este ejemplo, que compara la disolución problema con las patrón al someterlas al mismo ensayo), susceptible de colorearse en relación directa con la concentración de la especie química a medir, contenida en la muestra de disolución problema;

y que comprende, además:

- tomar al menos una imagen (por ejemplo, con una cámara digital en color -párrafo [0068]-) de cada primer sensor colorimétrico puesto en contacto con cada una de las disoluciones patrón (según se ilustra en la Figura 5), y al menos una imagen del segundo sensor colorimétrico puesto en contacto con la disolución problema (lo que es obvio, como se ha dicho, de la naturaleza comparativa de los ensayos de D01);
- extraer, mediante un dispositivo con capacidad de procesamiento de imágenes ("un ordenador o una unidad electrónica con capacidad para realizar análisis complejos" -párrafo [0058]-, o, en este ejemplo, un escáner ScanJet 6300C de Hewlett Packard, ayudado de Adobe Photoshop®), un valor representativo (Rcloro) del color de las imágenes de los sensores colorimétricos puestos en contacto con las disoluciones patrón y problema;
- asociar a cada valor representativo del color de cada primer sensor colorimétrico puesto en contacto con cada disolución patrón, el valor conocido de la concentración correspondiente de la especie química a medir (como en el gráfico de la Figura 6, en que se hacen corresponder los Rcloro en el eje de ordenadas, con las concentraciones en el eje de abscisas);
- determinar estadísticamente una expresión matemática (recta aproximativa $y = 0,0176x + 0,0527$ de la Figura 6) que relacione los valores representativos del color de las imágenes con las concentraciones correspondientes para las muestras patrón;
- determinar, mediante interpolación de la expresión matemática anterior, el valor de concentración de la muestra problema que se corresponde con el valor representativo del color de la imagen de la disolución problema ("la cantidad definida en la Ecuación 2 [Rcloro] puede ser utilizada para cuantificar la concentración de cloro, como se muestra en la Figura 6" -párrafo [0114]-).

Como se aprecia, la única diferencia técnica entre D01 y la primera reivindicación de esta invención es, por tanto, que no se utilizan en D01 fotografías de las muestras para su tratamiento de imagen, sino que se toma directamente para el análisis una imagen digital en color. Esta diferencia no puede, sin embargo, considerarse sustancial, puesto que se trata de un equivalente técnico evidente que, además, añade un paso innecesario en la toma de fotografías para su análisis de imagen ulterior mediante medios de análisis, cuando se puede prescindir de dichas fotografías y analizar directamente la imagen de las muestras obtenida con dichos medios de análisis. D01 aporta, en consecuencia, al mismo procedimiento de la invención una simplificación en cuanto a los medios requeridos para ponerlo en práctica, por lo que cabe concluir que dicha primera

reivindicación carece de actividad inventiva con respecto a dicho documento, de acuerdo con el Artículo 8 de la vigente Ley de Patentes.

En cuanto a la fase de extracción de valores representativos del color recogida en la reivindicación 2, D01 también en D01 se extraen, como en la invención, los parámetros RGB relativos al color, tanto de los sensores de las muestras patrón como del de la muestra problema (Tabla 2), y se determina, mediante análisis estadístico, un valor representativo de los parámetros RGB asociados al color (el valor Rcloro) de los sensores, tanto patrón como problema. Esta segunda reivindicación está también anticipada en D01 y carece, por tanto, de actividad inventiva con respecto a dicho documento según el mencionado Art. 8 LP, al igual que los discos de materiales reactivos cromogénicos sólidos de la reivindicación 5, también recogidos análogamente en D01 (párrafos [0061] o [0112]; discos de película sensible de la Figura 5).

Por su parte, los sensores colorimétricos en estado líquido de la reivindicación 6, si bien no se mencionan expresamente en D01, sí se recogen en el documento D02, también citado en el IET con la categoría Y para dicha reivindicación 6, en combinación con D01, y que describe un colorímetro para análisis de la concentración de sustancias químicas en el que el analito se introduce, en fase líquida, en una cubeta que puede contener un reactivo cromogénico. D02 pertenece también al campo de los colorímetros para análisis colorimétrico, por lo que un experto de la técnica puede recurrir a él de forma evidente para resolver, mediante un mismo efecto técnico de deposición de analito en fase líquida, los problemas asociados a los sensores en estado sólido del colorímetro de D01, que este no es capaz de solventar por sí solo. Dicha reivindicación 6 carece también de actividad inventiva, esta vez con respecto a la combinación de D01 y D02.

Y, por último, en cuanto a las características de las reivindicaciones 7-12, relativas a los dispositivos y modos de tratamiento de los datos obtenidos, se trata de soluciones yuxtapuestas a problemas secundarios concomitantes con el esencial de la invención (portabilidad del dispositivo, identificación de fecha, hora, lugar geográfico o región anatómica en que se efectúa el análisis, distribución gráfica en un mapa de concentraciones, acotación de los resultados,...), que, o bien están ya recogidas en los documentos anteriores, o bien son generalmente conocidas y obvias para la resolución de tales problemas, de manera que un experto las añadirá de forma evidente al dispositivo de D01 o al de D02, sin que de esta adición se deduzcan efectos sorprendentes o inesperados. Estas reivindicaciones carecen también, por lo tanto, de actividad inventiva de acuerdo con el Art. 8 LP.