



(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN**
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) **A1**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2020/04/03
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2020/10/08
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2021/10/01
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2020/059507
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2020/201484
(30) Priorité/Priority: 2019/04/04 (FRFR1903613)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *G01N 21/27* (2006.01),
G01J 3/28 (2006.01), *G01J 3/42* (2006.01)
(71) Demandeur/Applicant:
GREENTROPISM, FR
(72) Inventeurs/Inventors:
LABORDE, ANTOINE, FR;
MERCIER, CLEMENT, FR;
COTE, YOANN, FR;
BOULANGER, ANTHONY, FR
(74) Agent: BORDEN LADNER GERVAIS LLP

(54) Titre : PROCÉDE POUR CONFIGURER UN DISPOSITIF DE SPECTROMETRIE
(54) Title: METHOD FOR CONFIGURING A SPECTROMETRY DEVICE

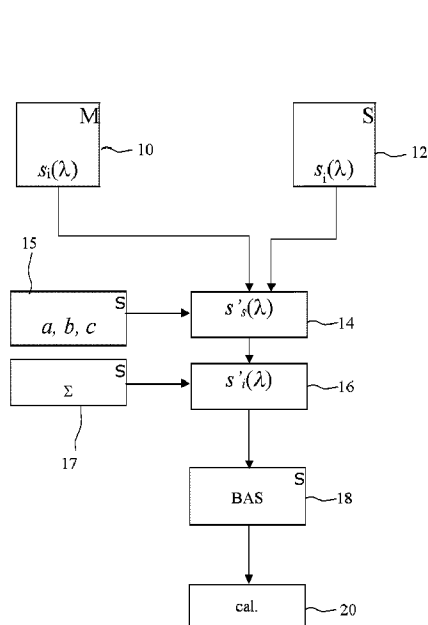


FIG. 2

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un procédé (1) pour configurer un dispositif de spectrométrie cible au moyen d'un dispositif de spectrométrie de référence, chaque spectromètre comprenant une source lumineuse et un détecteur adapté pour détecter de la radiation

(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):

lumineuse émise par la source et réfléchié ou transmise par un objet, générant ainsi des mesures spectrales, les mesures spectrales comprenant une série de n spectres pour chaque objet et un spectre moyen mesuré pour chaque série de spectres, le procédé comprenant les étapes de: - acquisition (10) de mesures spectrales de référence pour un ensemble d'échantillons de référence par le spectromètre de référence et stockage des mesures spectrales dans une base de données de référence; - acquisition (12) de mesures spectrales cible pour un sous-ensemble des échantillons de référence par le spectromètre cible et stockage des mesures spectrales dans une base de données cible; - détermination (14) d'un spectre moyen s_s pour chaque échantillon de référence à partir des mesures spectrales de référence et cible; - détermination (16) d'une série de n spectres s_i ($i = 1 \dots n$) pour chaque spectre moyen s_s , comprenant les étapes de détermination d'une fonction de transfert optique du spectromètre cible et d'application de la fonction de transfert optique à chaque spectre moyen mesuré par le spectromètre de référence; et - stockage (18) du spectre moyen et de la série de n spectres pour chaque échantillon de référence dans la base de données cible, dans lequel les étapes (14, 16) de détermination sont réalisées au moyen d'un module de calcul. L'invention concerne également un dispositif (100) de spectrométrie étant configuré selon le procédé (1) selon l'invention.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/201484 A1(43) Date de la publication internationale
08 octobre 2020 (08.10.2020)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :
G01N 21/27 (2006.01) G01J 3/42 (2006.01)
G01J 3/28 (2006.01)(71) Déposant : **GREENTROPISM** [FR/FR] ; 4 place de la Défense, La Défense 4, 92974 PARIS LA DEFENSE CEDEX (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2020/059507(72) Inventeurs : **LABORDE, Antoine** ; 48 rue de la Division du Général Leclerc, 94110 ARCUEIL (FR). **MERCIER, Clément** ; 3 allée Louis Breguet, 44260 SAVENAY (FR). **COTE, Yoann** ; 14 boulevard Henri Barbusse, 93100 MONTREUIL (FR). **BOULANGER, Anthony** ; 48 rue Copernic, 75116 Paris (FR).(22) Date de dépôt international :
03 avril 2020 (03.04.2020)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR1903613 04 avril 2019 (04.04.2019) FR(74) Mandataire : **IPAZ** ; Parc Les Algorithmes, Bâtiment Platon, CS 7003 Saint-Aubin, 91192 GIF-SUR-YVETTE Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,

(54) Title: METHOD FOR CONFIGURING A SPECTROMETRY DEVICE

(54) Titre : PROCÉDE POUR CONFIGURER UN DISPOSITIF DE SPECTROMETRIE

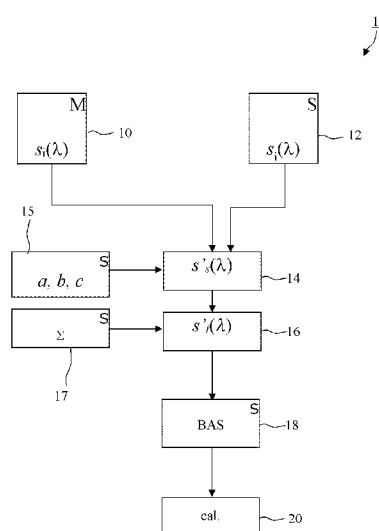


FIG. 2

(57) **Abstract:** The invention relates to a method (1) for configuring a target spectrometry device by means of a reference spectrometry device, each spectrometer comprising a light source and a detector that is suitable for detecting the light radiation emitted by the source and reflected or transmitted by an object, thus generating spectral measurements, the spectral measurements comprising a series of n spectra for each object and an average spectrum measured for each series of spectra, the method comprising the steps of: - acquiring (10) reference spectral measurements for a set of reference samples with the reference spectrometer and storing the spectral measurements in a reference database; - acquiring (12) target spectral measurements for a sub-set of reference samples with the target spectrometer and storing the spectral measurements in a target database; - determining (14) an average spectrum s_s for each reference sample from the reference and target spectral measurements; - determining (16) a series of n spectra s_i ($i = 1...n$) for each average spectrum s_s , this comprising steps of determining an optical transfer function of the target spectrometer and of applying the optical transfer function to each average spectrum measured by the reference spectrometer; and - storing (18) the average spectrum and the series of n spectra of each reference sample in the target database, wherein the determining steps (14, 16) are carried out by means of a computing module. The invention also relates to a spectrometry device (100) configured using the method (1) according to the invention.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un procédé (1) pour configurer un dispositif de spectrométrie cible au moyen d'un dispositif de spectrométrie de référence, chaque spectromètre comprenant une source lumineuse et un détecteur adapté pour détecter de la radiation lumineuse émise par la source et réfléchié ou transmise par un objet, générant ainsi des mesures spectrales, les mesures spectrales comprenant une série de n spectres pour chaque objet et un spectre moyen mesuré pour chaque série de spectres, le procédé comprenant les étapes de: - acquisition (10) de mesures spectrales de référence pour un ensemble d'échantillons de référence par le



WO 2020/201484 A1

WO 2020/201484 A1

CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
 EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
 HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
 KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
 MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
 PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
 SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
 TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

spectromètre de référence et stockage des mesures spectrales dans une base de données de référence; - acquisition (12) de mesures spectrales cible pour un sous-ensemble des échantillons de référence par le spectromètre cible et stockage des mesures spectrales dans une base de données cible; - détermination (14) d'un spectre moyen s_s pour chaque échantillon de référence à partir des mesures spectrales de référence et cible; - détermination (16) d'une série de n spectres s_i ($i = 1 \dots n$) pour chaque spectre moyen s_s , comprenant les étapes de détermination d'une fonction de transfert optique du spectromètre cible et d'application de la fonction de transfert optique à chaque spectre moyen mesuré par le spectromètre de référence; et - stockage (18) du spectre moyen et de la série de n spectres pour chaque échantillon de référence dans la base de données cible, dans lequel les étapes (14, 16) de détermination sont réalisées au moyen d'un module de calcul. L'invention concerne également un dispositif (100) de spectrométrie étant configuré selon le procédé (1) selon l'invention.

Procédé pour configurer un dispositif de spectrométrie

Domaine technique

La présente invention concerne un procédé pour configurer un dispositif
5 de spectrométrie cible au moyen d'un dispositif de spectrométrie de référence.
Elle concerne également un dispositif de spectrométrie configuré selon ce
procédé.

Le domaine de l'invention est, de manière non limitative, celui du domaine
des méthodes spectrométriques.

10

État de la technique

La spectrométrie est un outil incontournable dans l'identification, la
quantification et la caractérisation de substances, composés ou molécules. Elle
est utilisée dans de nombreux domaines scientifiques, tels que la physique, la
15 chimie organique, le domaine pharmaceutique ou la médecine. La spectrométrie
est également très importante dans le domaine industriel, par exemple pour le
contrôle de qualité en production, le contrôle de mélanges, de nettoyage en
ligne ou la surveillance dans des centres de méthanisation.

L'un de ses avantages majeurs est le temps de détection très rapide.

20 La réponse d'un dispositif spectrométrique consiste en un signal électrique
proportionnel à l'amplitude d'absorption ou de réflexion d'un faisceau lumineux
émis vers l'échantillon ou l'objet à analyser et absorbé ou réfléchi par celui-ci.
Les propriétés des échantillons à analyser peuvent inclure, par exemple, la
concentration d'éléments chimiques quelconques (sucre, lipide, contaminant,
25 etc.), le taux d'humidité dans une matrice ou de protéine dans le blé, la texture,
la température de carbohydrates, de sucres, etc. Pour associer ce signal
électrique à une propriété de l'échantillon, une relation doit être établie entre le
signal mesuré et la propriété de l'échantillon. Ces relations de calibration sont
stockées directement dans le dispositif spectrométrique ou dans un module relié
30 de manière directe ou indirecte au spectromètre. Une telle base de données
comprend typiquement des relations pour une large gamme de types
d'échantillons pour l'analyse desquels le spectromètre est destiné.

Pour pouvoir procéder à la calibration d'un appareil spectrométrique, celui-
ci doit effectuer, au préalable, des mesures spectrométriques sur une large
35 gamme d'échantillons. L'ensemble des échantillons peut inclure, par exemple,

une gamme de différentes farines, de textiles, de liquides, etc. Ces échantillons sont clairement identifiables et peuvent être stockés.

Il existe des techniques pour transférer des données de calibration d'un dispositif de mesure de référence à un autre dispositif de mesure, par exemple, en utilisant des simulations pour réduire ou éliminer des caractéristiques spécifiques du dispositif de référence. Cependant, pour cela il est nécessaire d'effectuer les mesures sur les échantillons de calibration avec les deux dispositifs. Un modèle de calibration développé pour le dispositif de référence peut ensuite être appliqué pour le deuxième dispositif.

10

Exposé de l'invention

Un but de la présente invention est d'améliorer les techniques existantes.

Un but de la présente invention est de proposer un procédé pour configurer un dispositif de spectrométrie cible au moyen d'un dispositif de spectrométrie de référence permettant de ne choisir qu'un sous-ensemble des échantillons de référence pour réaliser la configuration du spectromètre cible, c'est-à-dire, sans qu'il soit nécessaire que l'ensemble des échantillons mesurés par le dispositif de référence est également mesuré par le dispositif cible.

Au moins un de ces buts est atteint avec un procédé pour configurer un dispositif de spectrométrie cible au moyen d'un dispositif spectrométrique de référence, chaque dispositif de spectrométrie comprenant un spectromètre, chaque spectromètre comprenant une source lumineuse et un détecteur adapté pour détecter de la radiation lumineuse émise par la source et réfléchi ou transmise par un objet, générant ainsi des mesures spectrales, les mesures spectrales comprenant une série de n spectres pour chaque objet et un spectre moyen mesuré pour chaque série de spectres. Le procédé comprend les étapes de :

- acquisition de mesures spectrales de référence pour un ensemble d'échantillons de référence par le spectromètre de référence et stockage des mesures spectrales dans une base de données de référence ;
- acquisition de mesures spectrales cible pour un sous-ensemble des échantillons de référence par le spectromètre cible et stockage des mesures spectrales dans une base de données cible ;

- détermination d'un spectre moyen pour chaque échantillon de référence à partir des mesures spectrales de référence et cible, comprenant les étapes de détermination d'une fonction de transfert optique du spectromètre cible et d'application de la fonction de transfert optique à chaque spectre moyen mesuré par le spectromètre de référence ;
 - détermination d'une série de n spectres pour chaque spectre moyen ; et
 - stockage du spectre moyen et de la série de n spectres pour chaque échantillon de référence dans la base de données cible.
- 10 Les étapes de détermination sont réalisées au moyen d'un module de calcul.

Le procédé selon la présente invention permet de s'affranchir de la nécessité de mesurer tous les échantillons d'un ensemble de référence avec un spectromètre cible avant de pouvoir procéder à la configuration dudit spectromètre. Grâce au procédé selon l'invention, une base de données spectrales contenant toutes les mesures spectrales de l'ensemble des échantillons peut être enregistrée pour le spectromètre cible, en partant d'un volume restreint de mesures et en utilisant les mesures effectuées par un spectromètre de référence. De manière avantageuse, le procédé peut être appliqué à tout type de spectromètre cible.

Le spectromètre de référence, aussi appelé spectromètre maître, peut être, par exemple, un spectromètre de laboratoire, ou tout autre type de spectromètre qui sert de spectromètre de référence.

Le spectromètre cible, aussi appelé spectromètre esclave, peut être un spectromètre du même type que le spectromètre de référence. Typiquement, le spectromètre cible correspond à une version de production du spectromètre de référence.

Le spectromètre cible peut aussi être un dispositif ayant des caractéristiques techniques différentes de celles du dispositif de référence. Les deux spectromètres peuvent se distinguer, notamment, par leur méthode de mesure (réflexion, transmission ou transflexion), par leur gamme spectrale, leur résolution, la sensibilité ou la gamme dynamique. Le deuxième spectromètre peut être, par exemple, un spectromètre miniaturisé.

De préférence, le spectromètre de référence est un dispositif dont les spécifications techniques sont meilleures que celles du spectromètre cible.

De manière préférée, les deux spectromètres sont sensibles dans la gamme visible et/ou infrarouge du spectre lumineux, entre environ 400 nm et 5 2500 nm.

De manière générale, la fonction de transfert optique d'un spectromètre correspond à sa réponse impulsionnelle, c'est-à-dire, la réponse d'un spectromètre à une longueur d'onde donnée.

10 Selon un exemple, l'application de la fonction de transfert optique à chaque spectre moyen du spectromètre de référence est réalisée par le calcul d'un produit de convolution entre la fonction de transfert optique et chaque spectre moyen.

15 Selon un mode de réalisation, le procédé peut comprendre en outre une étape de minimisation de l'écart entre le spectre moyen déterminé et le spectre moyen mesuré par le spectromètre cible pour chaque échantillon du sous-ensemble d'échantillons de référence.

20 Selon un mode de réalisation, la fonction de transfert optique est déterminée par au moins une caractéristique technique du spectromètre cible. Cette caractéristique technique est choisie parmi la sensibilité, la gamme spectrale ou la résolution. De préférence, ces trois caractéristiques techniques du spectromètre cible sont utilisées pour déterminer la fonction de transfert
25 optique.

Ces caractéristiques techniques des spectromètres cible peuvent être fournies par le fabricant. Lorsqu'elles ne sont pas fournies, elles peuvent être estimées ou mesurées.

30 Selon un mode de réalisation, l'étape de détermination d'une série de n spectres comprend les étapes de :

- estimation d'une matrice de covariance à partir des spectres mesurés par le spectromètre cible ; et
- détermination de n vecteurs Gaussiens à partir de la matrice de
35 covariance pour chaque échantillon de référence.

De manière préférentielle, la matrice de covariance est estimée à partir des spectres mesurés par le spectromètre cible et le bruit associé à ces mesures.

En effet, l'estimation de la matrice de covariance est plus fiable en prenant
5 en considération le bruit haute fréquence, ou bruit de mesure, présent dans toutes les mesures physiques. La dépendance du bruit de l'intensité du signal optique mesuré peut être modélisée et utilisée pour affiner l'estimation de la matrice de covariance.

10 Selon un autre aspect, l'invention concerne un dispositif de spectrométrie comprenant un spectromètre comprenant une source lumineuse, un détecteur de radiation lumineuse et un module électronique, le dispositif de spectrométrie étant configuré selon le procédé selon l'invention.

15 La base de données spectrales cible peut notamment être enregistrée dans un module électronique faisant partie du spectromètre ou étant relié à celui-ci. Ce module électronique peut comprendre, par exemple, une mémoire interne du spectromètre ou une plateforme embarquée, telle qu'un micro-ordinateur, un smartphone, et/ou un serveur distant. Le module électronique peut être relié
20 de manière directe ou indirecte au spectromètre, par exemple via un cloud ou tout autre dispositif de communication.

De manière analogue, le module de calcul réalisant les étapes de détermination et d'estimation du procédé selon l'invention peut faire partie du spectromètre ou être relié à celui-ci.

25 Ces deux modules peuvent être constitués soit par un seul et unique module, soit par deux modules distincts.

Selon un mode de réalisation préféré, le spectromètre peut être un spectromètre miniaturisé. Dans ce cas, il peut comprendre une sonde fibrée adaptée pour
30 effectuer des mesures à distance.

Description des figures et modes de réalisation

D'autres avantages et caractéristiques apparaîtront à l'examen de la description détaillée d'exemples nullement limitatifs, et du dessin annexé sur
35 lequel :

- la Figure 1 est une représentation schématique d'un dispositif de spectrométrie selon un mode de réalisation de l'invention,
- la Figure 2 est une représentation schématique d'un procédé selon un mode de réalisation de l'invention.

5

Il est bien entendu que les modes de réalisation qui seront décrits dans la suite ne sont nullement limitatifs. On pourra notamment imaginer des variantes de l'invention ne comprenant qu'une sélection de caractéristiques décrites par la suite isolées des autres caractéristiques décrites, si cette
10 sélection de caractéristiques est suffisante pour conférer un avantage technique ou pour différencier l'invention par rapport à l'état de la technique antérieure. Cette sélection comprend au moins une caractéristique de préférence fonctionnelle sans détails structurels, ou avec seulement une partie des détails structurels si cette partie uniquement est suffisante pour conférer un avantage
15 technique ou pour différencier l'invention par rapport à l'état de la technique antérieure.

20

En particulier toutes les variantes et tous les modes de réalisation décrits sont combinables entre eux si rien ne s'oppose à cette combinaison sur le plan technique.

L'invention concerne un procédé pour configurer un dispositif de spectrométrie cible au moyen d'un dispositif de spectrométrie de référence.

La Figure 1 montre schématiquement un dispositif 100 de spectrométrie, comprenant un spectromètre 110 et un module électronique 120.

25 Chaque spectromètre 110 est équipé, au moins, d'une source de lumière et d'un détecteur. De la lumière est dirigée sur un objet ou échantillon à analyser, et la radiation transmise ou réfléchi est captée par le détecteur.

Le dispositif 100 de spectrométrie peut être piloté au moyen d'une unité de contrôle externe 130.

30 Le module électronique 120 est configuré pour traiter les signaux optiques détectés et ainsi analyser l'échantillon au moyen d'une base de données enregistrée dans celui-ci et comprenant notamment des relations de calibration. Chaque spectromètre 110 peut être caractérisé par une fonction de transfert optique ou, de manière équivalente, par sa réponse impulsionnelle.

De manière générale, une mesure spectrale correspond à la mesure de l'absorbance de la lumière pour chaque longueur d'onde λ dans une gamme spectrale Λ . Pour obtenir l'absorbance d'un matériau, on mesure l'intensité $I(\lambda)$ réfléchie ou transmise par l'échantillon et la compare à une intensité de référence $I_0(\lambda)$ selon l'équation suivante :

[Math 1]

$$A(\lambda) = \log_{10} \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right).$$

L'intensité de référence $I_0(\lambda)$ est mesurée sur un échantillon de référence en matériau inerte. Cet échantillon de référence est en général un matériau utilisé pour mesurer la distribution spectrale de la source lumineuse du spectromètre.

La Figure 2 illustre schématiquement les étapes d'un procédé 1 selon un mode de réalisation de l'invention.

Dans un premier temps, lors d'une étape 10 du procédé 1, avec un premier spectromètre M, les spectres s_i d'un ensemble A d'échantillons sont mesurés. Ce premier spectromètre M est appelé spectromètre maître ou spectromètre de référence. Ces mesures sont stockées ou enregistrées dans une base de données spectrales, dite de référence, BAM.

Lors d'une étape 12, les spectres s_i pour un sous-ensemble B d'échantillons sont mesurés avec un deuxième spectromètre S, dit spectromètre cible ou esclave. Ces mesures sont stockées ou enregistrées dans une base de données spectrales, dite cible, BBS. Le sous-ensemble B fait partie de l'ensemble A d'échantillons.

Les échantillons de référence de l'ensemble A sont, de préférence, en un matériau inerte, par exemple du bois, des farines, des blés, des plastiques ou des huiles. On présume que pour les échantillons de référence de l'ensemble A, seulement peu de propriétés chimiques varient d'un échantillon à l'autre. Il est en effet préférable que les échantillons de référence aient des propriétés chimiques proches pour que leurs spectres ne soient soumis à un trop grand nombre de sources de variabilité indépendantes. Par exemple, un ensemble de farines avec des niveaux protéiques différents peut présenter une source de variabilité qui est le taux protéique. Si l'ensemble des farines contient différents types de farines (par exemple, T45, T55), il y a une source de variabilité

supplémentaire. Plus le nombre de sources de variabilité est important, plus la taille du sous-ensemble B doit être importante.

Les mesures 10, 12 des spectres sont effectuées dans les mêmes conditions. Les échantillons sont mesurés à l'aide des spectromètres M et S en effectuant n balayages répétés à différents points physiques de chaque échantillon. La méthode de mesure (réflectance, transmittance ou transflectance) peut être différente pour les deux spectromètres M et S.

Typiquement, chaque mesure spectrale est une matrice de m colonnes et lignes, où m correspond au nombre de longueurs d'onde utilisées pour la mesure d'un spectre et n est le nombre de spectres mesurés par échantillon. En effet, à cause d'un nombre de facteurs, deux mesures de spectre (balayages) sur un même échantillon ne sont pas identiques. Ces facteurs incluent, par exemple, l'hétérogénéité de l'échantillon, le bruit électronique de l'appareil de mesure, l'imperfection des composants optiques de l'appareil, et les conditions de mesure comme l'humidité ou la température de l'air. Toutes les mesures spectrales d'un ensemble d'échantillons peuvent être stockées dans un seul fichier. Alternativement, il est possible de traiter un fichier par mesure spectrale.

A partir des n spectres pour un échantillon, il est possible d'obtenir un spectre moyen représentant la moyenne des n spectres.

En référence à la Figure 2, lors d'une étape 14, la forme d'un spectre moyen $s_s(\lambda)$ pour chaque échantillon dans l'ensemble A est déterminée pour le spectromètre S. Pour ce faire, on utilise les spectres moyens obtenus à partir des mesures spectrales par le spectromètre de référence, dits spectres moyens de référence, pour en effectuer un ré-échantillonnage.

Pour cette étape 14, il est nécessaire de connaître les caractéristiques techniques et paramètres suivants de chaque spectromètre M et S : la gamme spectrale Λ_M , Λ_S , la résolution r_M , r_S et la sensibilité s_M , s_S .

La gamme spectrale Λ est l'ensemble de toutes les longueurs d'onde utilisées pour effectuer une mesure spectrale. Cette information peut être trouvée, par exemple, dans des fichiers de mesure ou sur une fiche technique du spectromètre, fournie par le fabricant. La gamme spectrale peut être exprimée en longueurs d'onde λ avec pour unité le nanomètre (nm) ou en nombres d'onde σ avec pour unité le cm^{-1} . Les deux unités utilisées doivent être identiques entre les deux spectromètres M et S. Les unités peuvent être converties selon la relation suivante :

[Math 2]

$$\lambda = \frac{10^7}{\sigma}.$$

Pour ré-échantillonner les spectres moyens de référence, une estimation de la fonction de transfert optique, ou de la réponse impulsionnelle, CMS du spectromètre cible est réalisée. En effet, la résolution du spectromètre cible est simulée à partir des spectres moyens de référence. Pour ce faire, un produit de convolution entre la fonction de transfert du spectromètre cible et les spectres moyens de référence est calculé. On obtient ainsi des spectres moyens cible susceptibles d'être mesurés avec le spectromètre cible. La réponse impulsionnelle peut, par exemple, avoir une forme Gaussienne, selon l'équation générale suivante :

[Math 3]

$$C_{M \rightarrow S}(x) = ae^{-\frac{(x-b)^2}{2c^2}},$$

dans laquelle a est l'amplitude, b est l'abscisse pour la valeur a , et c la variance, c'est-à-dire, la largeur de la courbe de cloche Gaussienne. Dans cette équation, x représente une longueur d'onde.

La forme de la réponse impulsionnelle est caractérisée par les trois constantes a , b et c . Ces constantes seront déterminées ultérieurement à l'aide des informations techniques des spectromètres M et S. Les paramètres a , b et c interviennent alors dans la détermination du spectre moyen $s'_s(\lambda)$ (étape 15 de la Figure 2).

La réponse impulsionnelle est utilisée de la manière suivante. Pour chaque longueur d'onde λ_s dans la gamme spectrale Λ_s , il convient de trouver la valeur la plus proche de la longueur d'onde λ_m dans la gamme spectrale Λ_m . Les constantes a , b et c sont ensuite calculées pour chaque longueur d'onde ainsi identifiée dans la gamme Λ_s . Enfin, la fonction CMS est appliquée sur les spectres moyens de référence.

Il est à noter que la fonction impulsionnelle est définie pour chaque longueur d'onde λ_s dans la gamme spectrale Λ_s , tout comme les constantes a , b et c .

Le paramètre a_λ est proportionnel à la sensibilité du spectromètre cible S. Le paramètre a_λ peut se calculer en utilisant des spectres mesurés de la façon suivante :

[Math 4]

- 10 -

$$a_{\lambda} = \frac{s_S(\lambda)}{s_M(\lambda)}$$

ou

[Math 5]

$$a_{\lambda} = s_S(\lambda),$$

- 5 où $s_S(\lambda)$ correspond à un spectre moyen mesuré par le spectromètre cible et $s_M(\lambda)$ correspond à un spectre moyen mesuré par le spectromètre de référence, dit spectre moyen de référence. En effet, la première de ces relations tient compte du fait que la réponse impulsionnelle du spectromètre cible n'a pas forcément un gain identique sur toute la gamme spectrale. Il peut, par exemple,
- 10 y avoir une perte de sensibilité en fin de gamme spectrale.

Le paramètre b_{λ} représente la longueur d'onde dans la gamme spectrale de référence Λ_M qui est la plus proche de la longueur d'onde λ_S considérée :

[Math 6]

$$b_{\lambda} = \underset{\lambda \in \Lambda_M}{\operatorname{argmin}} |\lambda - \lambda_S|.$$

- 15 Le paramètre c_{λ} est déterminé à l'aide à la résolution du spectromètre cible à chaque longueur d'onde. La résolution est définie comme la largeur à mi-hauteur (FWHM) d'une réponse impulsionnelle supposée Gaussienne du spectromètre cible. Elle est souvent donnée par le fabricant sur la fiche technique du spectromètre. Elle peut également être obtenue en mesurant une
- 20 source de lumière monochromatique avec le spectromètre. La FWHM peut varier dans la gamme spectrale. Le paramètre c_{λ} peut être obtenu en effectuant le calcul suivant :

[Math 7]

$$c_{\lambda} = \frac{FWHM}{2\sqrt{2\ln(2)}}.$$

- 25 Enfin, le spectre moyen déterminé pour le spectromètre cible S est obtenu à l'aide de la réponse impulsionnelle CMS du spectromètre cible et du spectre moyen de référence s_M à chaque longueur d'onde λ_S de la gamme spectrale Λ_S . Ainsi, un spectre moyen simulé $s'_S[\lambda]$ peut être obtenu par :

[Math 8]

- 30
$$s'_S[\lambda] = \sum_{i \in \Lambda_M} C_{M \rightarrow S}^{\lambda}(i) \cdot s_M(i),$$

où $s_M(i)$ représente un point dans le spectre moyen de référence.

Le calcul Math 8 est répété pour chaque longueur d'onde de la plage spectrale Λ_S du spectromètre cible S afin d'obtenir le spectre moyen complet pour le spectromètre cible.

Le calcul est répété pour chaque échantillon de référence dans l'ensemble
5 A, afin d'obtenir un spectre moyen calculé s'_s pour chaque échantillon.

La qualité de la détermination ou simulation des spectres moyens dépend de la qualité de la détermination ou de l'estimation des valeurs des trois paramètres a_λ , b_λ et c_λ . En effet, il peut arriver que les informations techniques disponibles pour le spectromètre cible S sont insuffisantes pour déterminer ces
10 valeurs avec une précision satisfaisante. Il convient alors de définir un critère de bonne modélisation des spectres à partir de la base de données de référence.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le procédé comprend une étape d'ajustement, pour chaque échantillon du sous-ensemble B, entre le spectre moyen calculé s'_s et le spectre moyen mesuré s_s par le
15 spectromètre cible. Ceci est possible du fait que les bases de données de référence et cible BAM et BBS sont deux bases de données cohérentes, c'est-à-dire, se basant sur des mesures faites sur les mêmes échantillons.

Pour cet étape d'ajustement, on peut utiliser, par exemple, la somme des carrés résiduels (RSS), selon l'équation suivante :

20 [Math 9]

$$RSS = \sum_{\lambda \in \Lambda_S} (s'_s[\lambda] - s_s[\lambda])^2.$$

Cette fonction peut être optimisée en utilisant une stratégie de force brute pour les paramètres a_λ , b_λ et c_λ , en vérifiant de manière exhaustive un ensemble de valeurs pour chaque paramètre.

25 L'étape 14 de détermination des spectres moyens s'_s se termine après l'étape d'ajustement. Ainsi, on obtient une base de données cible, BAS, stockée dans le module électronique du dispositif cible, qui est peuplée par un spectre moyen pour chaque échantillon de l'ensemble A.

Il convient alors d'obtenir toutes les mesures spectrales s'_i , c'est-à-dire
30 une série de n spectres pour chacun des spectres moyens s'_s calculés. Pour ce faire, lors d'une étape 16 de génération de variables, n spectres sont générés à partir de chaque spectre moyen s'_s .

Pour cette étape 16, on présume que les variations des mesures spectrales pour un même échantillon suivent une loi normale multivariée. Dans

ce cas, la fonction de densité de probabilité est une fonction Gaussienne définie par :

[Math 10]

$$f_{\mu,\Sigma}(x) = \frac{1}{(2\pi)^{N/2} |\Sigma|^{1/2}} e^{\frac{-1}{2}(x-\mu)^T \Sigma^{-1} (x-\mu)},$$

- 5 où μ représente l'espérance, Σ représente la matrice de covariance et $|\Sigma|$ le déterminant de la matrice de covariance. N est le nombre de variables, c'est-à-dire le nombre de longueurs d'onde λ_s dans la gamme spectrale du spectromètre cible S ($N = \text{card}(\Lambda_S)$). T signifie la transposée d'une matrice.

Dans le cas présent, μ est défini par le spectre moyen s_s calculé selon
10 Math 8. La matrice de covariance Σ est inconnue.

Dans une étape 17 du procédé 1, la matrice de covariance est estimée. Pour ce faire, on utilise les spectres mesurés pour les échantillons du sous-ensemble B et stockés dans la base de données BBS dans le spectromètre cible S. En effet, cette base de données peut être représentée par une matrice X
15 ayant i lignes et j colonnes. Les mesures spectrales sont organisées en rangées de sorte que les variables (c'est-à-dire, la longueur d'onde λ_s) soient en colonnes.

Selon cette notation, la colonne i de la matrice X est dénotée par X_i , et μ_i exprime la moyenne de la colonne i de la matrice X selon la relation suivante :

20 [Math 11]

$$\hat{\mu}_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N X_{i,j},$$

L'équation Math 11 représente l'absorbance du spectre moyen à la $i^{\text{ème}}$ longueur d'onde.

La matrice de covariance Σ est une matrice carrée de taille $N \times N$. Elle est
25 estimée à l'aide de la matrice X selon la relation suivante :

[Math 12]

$$\Sigma = \frac{1}{N} X^T X.$$

Une fois la matrice de covariance Σ estimée, les valeurs de la fonction de densité de probabilité peuvent être déterminées selon l'équation Math 11. Cette
30 détermination peut être réalisée, par exemple, au moyen d'un logiciel adapté. A titre d'exemple, des logiciels de statistique connus capables de générer une distribution multivariée normale (ou gaussienne) ou des langages de

programmation tels que Matlab ou C peuvent être utilisés pour effectuer cette génération de valeurs.

A l'aide des relations Math 11 et 12, il est alors possible de déterminer n vecteurs Gaussiens. Le choix du nombre n est arbitraire. Ces vecteurs Gaussiens
 5 représentent les spectres $s'_i(\lambda)$ simulant des spectres mesurés avec le spectromètre cible S .

En résumé, la matrice de covariance Σ contient toutes les informations concernant la variabilité des mesures spectrométriques d'un balayage à l'autre pour un échantillon. Comme décrit dans le mode de réalisation ci-dessus,
 10 l'estimation de Σ est basée sur tous les échantillons du sous-ensemble B pour qu'elle soit de qualité suffisante. Selon la nature des échantillons, seulement peu d'échantillons peuvent cependant suffire pour obtenir une bonne estimation de Σ . D'autre part, si l'ensemble complet A d'échantillons contient des matériaux ou substances chimiques très différents, il peut être utile de mesurer plus
 15 d'échantillons avec le spectromètre cible pour l'estimation de Σ .

Enfin, il est également possible d'obtenir une estimation plus fiable de la matrice de covariance Σ en prenant en considération le bruit haute fréquence, ou bruit de mesure. Le bruit de mesure peut être reconnu dans les données spectrales mesurées par son signal de haute fréquence qui est modulé par le
 20 signal spectral proprement dit.

Ce type de bruit peut être calculé en utilisant les termes diagonaux de la matrice de covariance. Le bruit dépend du niveau d'absorbance mesuré. Plus le signal par le détecteur est petit, plus l'absorbance est élevée et plus l'influence du bruit de mesure est élevée également.

25 Le bruit de mesure peut être caractérisé par sa variance V :
 [Math 13]

$$V = E[(b - E[b])^2],$$

où E représente l'opérateur moyen et b est le signal de bruit mesuré.

Il est possible de trouver une relation entre la variance du bruit de mesure
 30 et le niveau d'absorbance dans la mesure. Par exemple, cette relation peut être estimée pour un spectromètre en utilisant une collection d'échantillons avec différents niveaux d'absorbance. Selon une variante, des matériaux Spectralon® avec différents taux de réflexion diffuse (par exemple, 10%, 20%, 30% ... 99%) conviennent pour cette estimation. D'autres matériaux peuvent
 35 également être utilisés.

Chaque matériau est mesuré avec le spectromètre et les données sont stockées dans une matrice, de la même manière que les mesures spectrales évoquées précédemment, c'est-à-dire, dans une matrice de m colonnes et n lignes, où m correspond au nombre de longueurs d'onde utilisées pour la mesure et n est le nombre de spectres mesurés par échantillon. Ensuite, pour chaque spectre, le signal de bruit doit être séparé du signal de mesure en utilisant une technique de traitement du signal adaptée à cet effet. La technique peut impliquer, par exemple, un filtre passe-bas, un filtre passe-bande ou un filtre de Savitsky-Golay. Tout autre filtre capable de réduire le bruit haute fréquence peut être également utilisé.

L'application d'un tel filtre sur une mesure spectrale s résulte en des données spectrales s_0 ne contenant pas de bruit. Le bruit br lui-même peut être calculé selon la relation $br = s_0 - s$.

La variance du bruit est déterminée à l'aide de l'équation Math 13 pour chaque niveau d'absorbance. On obtient alors un tableau de données contenant la variance du bruit dans la première colonne et le niveau d'absorbance dans la deuxième colonne. La relation entre les deux colonnes de ce tableau est modélisée à l'aide d'une courbe exponentielle afin d'obtenir la relation $V = f(A)$, où A représente le niveau d'absorbance. La courbe exponentielle a la forme décrite dans l'équation suivante :

[Math 14]

$$f(x) = \alpha e^{\beta x},$$

où les paramètres α et β peuvent être calculés à l'aide d'un logiciel de statistique standard adapté pour optimiser la modélisation de $V(A)$ afin de l'ajuster au mieux aux données de mesure.

Une fois la relation entre la variance du bruit et l'absorbance obtenue, les termes diagonaux Σ_{ii} de la matrice de covariance Σ telle que décrite ci-dessus sont modifiés en y additionnant la variance V du bruit correspondant au niveau d'absorbance considéré :

[Math 15]

$$\Sigma'_{ii} = \Sigma_{ii} + \alpha(i)e^{\beta(i)\mu(i)},$$

pour $1 \leq i \leq N$, et où $\alpha(i)$ et $\beta(i)$ représentent les paramètres optimisés de la relation exponentielle Math 14 entre l'absorbance et la variance du bruit. N est le nombre de longueurs d'onde de la gamme spectrale du spectromètre cible, et également le nombre de couples de paramètres $(\alpha(i), \beta(i))$.

Ainsi, à la fin de l'étape 16 de génération de variables, pour chaque spectre moyen $s's$ calculé, n spectres $s'i$ viendront compléter la base de données BAS.

5 Dans une étape 18 d'enregistrement, la base de données BAS est alors enregistrée dans le module électronique du dispositif cible.

Selon un mode de réalisation, la base de données BAS enregistrée peut ensuite être utilisée pour d'autres opérations de configuration du spectromètre cible S. Par exemple, une étape 20 de calibration du spectromètre peut être réalisée, selon une méthode de calibration utilisant les spectres calculés $s'i(\lambda)$
10 présents dans la base de données.

D'autres opérations peuvent suivre l'enregistrement de la base de données, par exemple, la configuration d'un modèle chimiométrique, ou toute autre utilisation de la base de données pour des travaux statistiques permettant de valoriser des mesures de spectres.

15

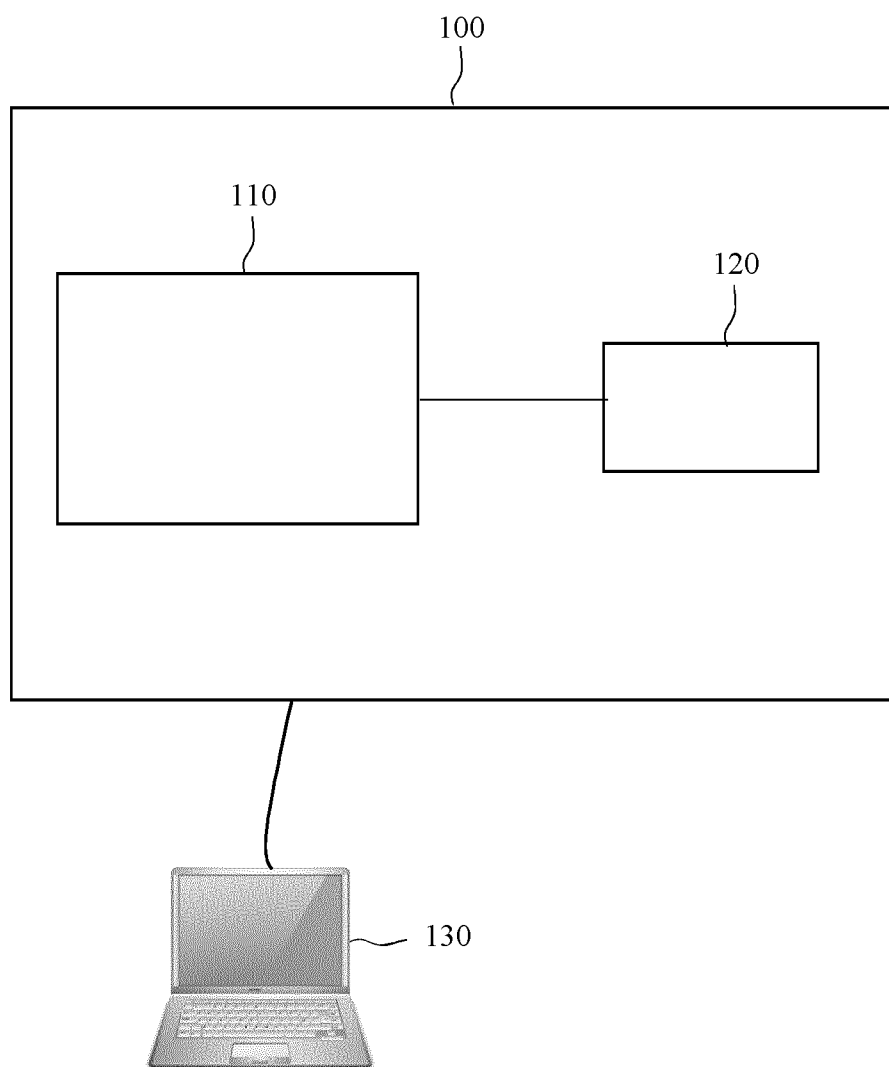
Typiquement, toutes les étapes de détermination, de calcul et/ou d'estimation du procédé selon l'invention, décrites ci-dessus, sont réalisées par un module de calcul. Ce module de calcul comprend au moins un ordinateur (tel qu'illustré sur la Figure 1 à la référence 130), une unité centrale ou de calcul,
20 un circuit électronique analogique (de préférence dédié), un circuit électronique numérique (de préférence dédié), et/ou un microprocesseur (de préférence dédié), et/ou des moyens logiciels.

Bien sûr, l'invention n'est pas limitée aux exemples qui viennent d'être
25 décrits et de nombreux aménagements peuvent être apportés à ces exemples sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Procédé (1) pour configurer un dispositif de spectrométrie cible au moyen d'un dispositif de spectrométrie de référence, chaque dispositif de spectrométrie comprenant un spectromètre, chaque spectromètre comprenant une source lumineuse et un détecteur adapté pour détecter de la radiation lumineuse émise par la source et réfléchie ou transmise par un objet, générant ainsi des mesures spectrales, les mesures spectrales comprenant une série de n spectres pour chaque objet et un spectre moyen mesuré pour chaque série de spectres, le procédé comprenant les étapes de :
- 10 - acquisition (10) de mesures spectrales de référence pour un ensemble d'échantillons de référence par le spectromètre de référence et stockage des mesures spectrales dans une base de données de référence ;
 - acquisition (12) de mesures spectrales cible pour un sous-ensemble des échantillons de référence par le spectromètre cible et stockage des mesures spectrales dans une base de données cible ;
 - 15 - détermination (14) d'un spectre moyen s_s pour chaque échantillon de référence à partir des mesures spectrales de référence et cible, comprenant les étapes de détermination d'une fonction de transfert optique du spectromètre cible et d'application de la fonction de transfert optique à chaque spectre moyen mesuré par le spectromètre de référence ;
 - 20 - détermination (16) d'une série de n spectres s_i ($i = 1...n$) pour chaque spectre moyen s_s ; et
 - stockage (18) du spectre moyen et de la série de n spectres pour chaque échantillon de référence dans la base de données cible,
 - 25 dans lequel les étapes (14, 16) de détermination sont réalisées au moyen d'un module de calcul.
2. Procédé (1) selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape de minimisation de l'écart entre le spectre moyen s_s déterminé et le spectre moyen mesuré par le spectromètre cible pour chaque échantillon du sous-ensemble d'échantillons de référence.

3. Procédé (1) selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la fonction de transfert optique est déterminée par au moins une caractéristique technique du spectromètre cible.
- 5 4. Procédé (1) selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'au moins une caractéristique technique est choisie parmi la sensibilité, la gamme spectrale ou la résolution.
- 10 5. Procédé (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape (16) de détermination d'une série de n spectres comprend les étapes de :
- estimation d'une matrice de covariance à partir des spectres mesurés par le spectromètre cible ; et
 - détermination de n vecteurs Gaussiens à partir de la matrice de covariance pour chaque échantillon de référence.
- 15 6. Procédé (1) selon la revendication 5, caractérisé en ce que la matrice de covariance est estimée à partir des spectres mesurés par le spectromètre cible et le bruit associé à ces mesures.
- 20 7. Dispositif (100) de spectrométrie comprenant un spectromètre (110) et un module électronique (120), le spectromètre (110) comprenant une source lumineuse et un détecteur adapté pour détecter de la radiation lumineuse émise par la source et réfléchie ou transmise par un objet, le dispositif (100) de spectrométrie étant configuré selon le procédé (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le module électronique (120) est adapté pour stocker la base de données.
- 25 8. Dispositif (100) de spectrométrie selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le spectromètre (110) est un spectromètre miniaturisé.
- 30 9. Dispositif (100) de spectrométrie selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que le spectromètre (110) fonctionne dans une gamme de longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 2500 nm.

**FIG. 1**

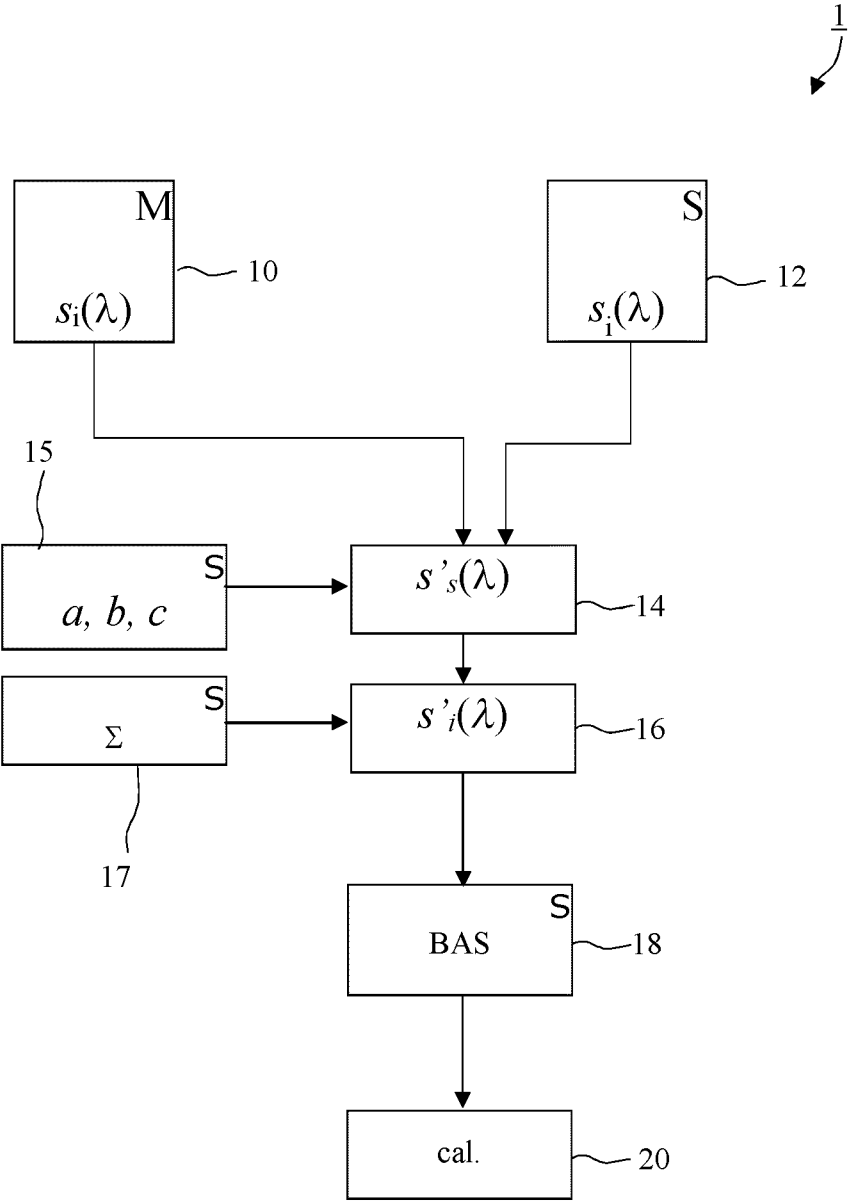


FIG. 2

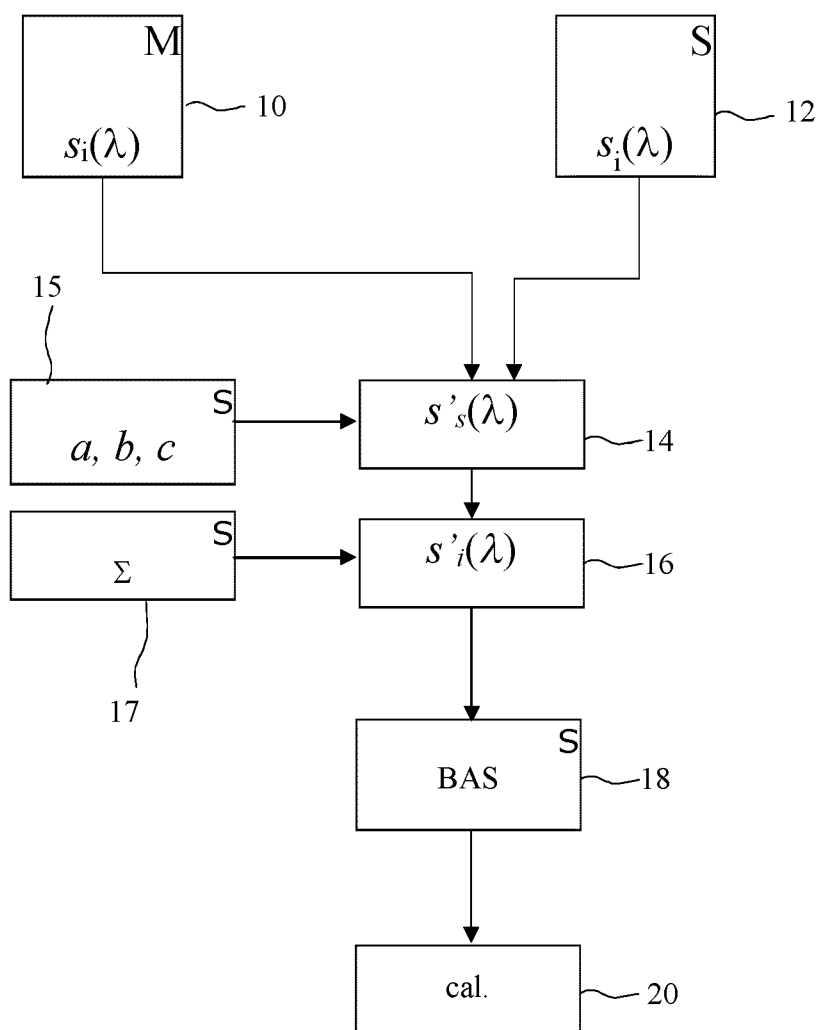


FIG. 2