



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113795748 A

(43) 申请公布日 2021. 12. 14

(21) 申请号 202080033682.X

(22) 申请日 2020.04.03

(30) 优先权数据

FR1903613 2019.04.04 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.11.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2020/059507 2020.04.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/201484 FR 2020.10.08

(71) 申请人 格林特罗皮斯姆公司

地址 法国巴黎

(72) 发明人 A·拉博德 C·梅西埃 Y·科特

安东尼·布朗热

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

72003

代理人 石海霞 金鹏

(51) Int.Cl.

G01N 21/27 (2006.01)

G01J 3/28 (2006.01)

G01J 3/42 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图2页

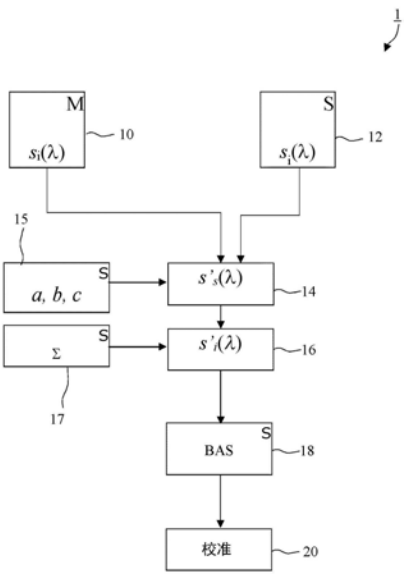
(54) 发明名称

用于配置光谱测定装置的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于借助于参考光谱测定装置来配置目标光谱测定装置的方法(1)，每个光谱仪包括光源和检测器，所述检测器适于检测由所述源发出并由对象反射或透射的光辐射，由此生成光谱测量结果，所述光谱测量结果包括针对每个对象的一系列n个光谱和针对每个系列的光谱所测量的平均光谱，所述方法包括以下步骤：-利用参考光谱仪获取(10)参考样品集合的参考光谱测量结果，并将所述光谱测量结果存储在参考数据库中；-利用目标光谱仪获取(12)参考样品的子集的目标光谱测量结果，并将所述光谱测量结果存储在目标数据库中；-从参考光谱测量结果和目标光谱测量结果确定(14)每个参考样品的平均光谱 $s_s(\lambda)$ ；-为每个平均光谱 $s_s(\lambda)$ 确定(16)一系列n个光谱 $s_i(\lambda)$ ($i=1\cdots n$)，这包括确定目标光谱仪的光学传递函数并将光学传递函数应用于由参考光谱仪测量的每个平均光谱的步骤；以及-将每个参考样品的平均光谱和所述一系列

n个光谱存储(18)在目标数据库中，其中，所述确定步骤(14、16)借助于计算模块来执行。本发明还涉及使用根据本发明的方法(1)配置的光谱测定装置(100)。



1. 一种用于借助于参考光谱测定装置来配置目标光谱测定装置的方法(1), 每个光谱测定装置包括光谱仪, 每个光谱仪包括光源和检测器, 所述检测器适于检测由所述源发射并由对象反射或透射的光辐射, 由此生成光谱测量结果, 所述光谱测量结果包括针对每个对象的一系列 n 个光谱和针对每个系列的光谱而测量的平均光谱, 所述方法包括以下步骤:

- 通过所述参考光谱仪获取(10)参考样品集合的参考光谱测量结果, 并将所述光谱测量结果存储在参考数据库中;

- 通过所述目标光谱仪获取(12)所述参考样品的子集的目标光谱测量结果, 并将所述光谱测量结果存储在目标数据库中;

- 从所述参考和所述目标光谱测量结果确定(14)每个参考样品的平均光谱 s_s , 包括用于确定所述目标光谱仪的光学传递函数的步骤、以及将所述光学传递函数应用于由所述参考光谱仪测量的每个平均光谱的步骤;

- 针对每个平均光谱 s_s 确定(16)一系列 n 个光谱 s_i ($i=1\cdots n$); 以及

- 将每个参考样品的所述平均光谱和该系列 n 个光谱存储(18)在所述目标数据库中, 其中, 所述确定步骤(14、16)借助于计算模块来实施。

2. 根据权利要求1所述的方法(1), 其特征在于, 所述方法(1)还包括以下步骤: 针对所述参考样品的子集中的每个样品, 使所确定的平均光谱 s_s 与由所述目标光谱仪测量的平均光谱之间的差最小化。

3. 根据权利要求1或2所述的方法(1), 其特征在于, 所述光学传递函数由所述目标光谱仪的至少一个技术特性确定。

4. 根据权利要求3所述的方法(1), 其特征在于, 所述至少一个技术特性选自灵敏度、光谱范围或分辨率。

5. 根据前述权利要求之一所述的方法(1), 其特征在于, 所述确定(16)一系列 n 个光谱的步骤包括以下步骤:

- 从由所述目标光谱仪测量的光谱来估计协方差矩阵; 以及

- 从每个参考样品的所述协方差矩阵确定 n 个高斯向量。

6. 根据权利要求5所述的方法(1), 其特征在于, 从由所述目标光谱仪测量的光谱和与这些测量相关联的噪声来估计所述协方差矩阵。

7. 一种光谱测定装置(100), 包括光谱仪(110)和电子模块(120), 所述光谱仪(110)包括光源和检测器, 所述检测器适于检测由所述光源发射并由对象反射或透射的光辐射, 所述光谱测定装置(100)根据基于前述权利要求中任一项所述的方法(1)来配置, 其中, 所述电子模块(120)适于存储所述数据库。

8. 根据前述权利要求所述的光谱测定装置(100), 其特征在于, 所述光谱仪(110)是小型化光谱仪。

9. 根据权利要求7或8所述的光谱测定装置(100), 其特征在于, 所述光谱仪(110)在介于400nm与2500nm之间的波长范围内操作。

用于配置光谱测定装置的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于借助于参考光谱测定装置来配置目标光谱测定装置的方法。本发明还涉及一种根据该方法配置的光谱测定装置。

[0002] 本发明的领域非限制性地是光谱测定方法的领域。

背景技术

[0003] 光谱测定法是识别、定量和表征物质、化合物或分子的必要工具。它用于许多科学领域中,诸如物理学、有机化学、制药领域或医学。光谱测定法在工业领域中也是非常重要的,例如用于生产质量控制、检查混合物、在线清洁或机械化中心中的监测。

[0004] 其主要优点之一是非常快速的检测时间。

[0005] 光谱测定装置的响应由电信号组成,所述电信号与朝向待分析的样品或对象发射并被该待分析的样品或对象吸收或反射的光束的吸收或反射的幅度成比例。待分析的样品的性质可以包括例如任何化学元素(糖、脂质、污染物等)的浓度、小麦基质中或小麦中蛋白质的湿度水平、碳水化合物、糖等的质地或温度。为了将该电信号与样品的性质相关联,必须在测量的信号与样品的性质之间建立关系。这些校准关系被直接存储在光谱测定装置中或者与光谱仪直接或间接连接的模块中。这样的数据库通常包括预期由光谱仪来分析的各种各样类型的样品的关系。

[0006] 为了能够进行光谱测定装置的校准,光谱测定装置必须预先在各种各样的样品上进行光谱测定测量。所有样品可以包括例如各种面粉、纺织品、液体等。这些样品是可清楚识别的并且可以被储存。

[0007] 存在用于将校准数据从参考测量装置传送到另一测量装置的技术,例如使用模拟来减少或消除参考装置的具体特性。然而,为此目的,有必要利用两个装置对校准样品进行测量。然后可以将针对参考装置而开发的校准模型应用于第二装置。

发明内容

[0008] 本发明的一个目的是改进现有技术。

[0009] 本发明的一个目的是提出一种用于借助于参考光谱测定装置来配置目标光谱测定装置的方法,使得可以仅选择参考样品的子集来实施目标光谱仪的配置,即,不需要使被参考装置测量的所有样品也都被目标装置测量。

[0010] 这些目的中的至少一个利用一种用于借助于参考光谱测定装置来配置目标光谱测定装置的方法来实现,每个光谱测定装置都包括光谱仪,每个光谱仪都包括光源和检测器,所述检测器适于检测由所述源发出并由对象反射或透射的光辐射,从而生成光谱测量结果,所述光谱测量结果包括针对每个对象的一系列n个光谱和针对每个光谱系列而测量的平均光谱,所述方法包括以下步骤:

-通过参考光谱仪获取参考样品集合的参考光谱测量结果,并将所述光谱测量结果存储在参考数据库中;

-通过目标光谱仪获取所述参考样品的子集的目标光谱测量结果,并将所述光谱测量结果存储在目标数据库中;

-从参考光谱测量结果和目标光谱测量结果确定每个参考样品的平均光谱,其包括确定目标光谱仪的光学传递函数并将光学传递函数应用于由参考光谱仪测量的每个平均光谱的步骤;

-针对每个平均光谱确定一系列n个光谱;以及

-将针对每个参考样品的平均光谱和所述一系列n个光谱存储在目标数据库中。

[0011] 所述确定步骤借助于计算模块来实施。

[0012] 根据本发明的方法使得可以省去在能够继续进行目标光谱仪的配置之前利用所述目标光谱仪来测量参考组的所有样品的需要。借助于根据本发明的方法,包含所有样品的所有光谱测量结果的光谱数据库可以被记录以用于使目标光谱仪的配置从少量测量开始并使用由参考光谱仪进行的测量。有利地,所述方法可以应用于任何类型的目标光谱仪。

[0013] 参考光谱仪(也被称为主光谱仪)可以例如是实验室光谱仪或用作参考光谱仪的任何其他类型的光谱仪。

[0014] 目标光谱仪(也被称为从属光谱仪)可以是与参考光谱仪相同类型的光谱仪。通常,目标光谱仪对应于参考光谱仪的产品版本。

[0015] 目标光谱仪也可以是具有与参考装置的技术特性不同的技术特性的装置。这两个光谱仪可以特别地通过它们的测量方法(反射率、透射率或透反射率(transflection))、通过它们的光谱范围、它们的分辨率、灵敏度或动态范围来彼此区分。第二光谱仪可以例如是小型化光谱仪。

[0016] 参考光谱仪优选地是其技术规格优于目标光谱仪的技术规格的装置。

[0017] 这两个光谱仪优选地在光谱的可见和/或红外范围(在近似400nm与2500nm之间)内是敏感的。

[0018] 一般而言,光谱仪的光学传递函数对应于其脉冲响应,即光谱仪在给定波长的响应。

[0019] 根据一个示例,通过计算光学传递函数与每个平均光谱之间的卷积(convolution product),将光学传递函数应用于参考光谱仪的每个平均光谱。

[0020] 根据一个实施例,所述方法还可以包括以下步骤:针对参考样品的子集中的每个样品,使所确定的平均光谱与由目标光谱仪测量的平均光谱之间的差最小化。

[0021] 根据一个实施例,光学传递函数由目标光谱仪的至少一个技术特性来确定。该技术特性选自灵敏度、光谱范围或分辨率。优选地,目标光谱仪的这三个技术特性被用于确定光学传递函数。

[0022] 目标光谱仪的这些技术特性可以由制造商供应。当这些技术特性不被供应时,它们可以被估计或测量。

[0023] 根据一个实施例,确定一系列n个光谱的步骤包括以下步骤:

-从由目标光谱仪测量的光谱来估计协方差矩阵(covariance matrix);

以及

-从每个参考样品的协方差矩阵确定n个高斯向量。

[0024] 优选地,从由目标光谱仪测量的光谱和与这些测量相关联的噪声来估计协方差矩

阵。

[0025] 这是因为在考虑存在于所有物理测量中的高频噪声或测量噪声的情况下,对协方差矩阵的估计会更可靠。测量的光学信号的强度对噪声的依赖性可以被建模并被用于完善协方差矩阵的估计。

[0026] 根据另一方面,本发明涉及一种光谱测定装置,所述光谱测定装置包括光谱仪,所述光谱仪包括光源、光辐射检测器和电子模块,所述光谱测定装置是根据基于本发明的方法来配置的。

[0027] 目标光谱数据库可以特别地被记录在形成光谱仪的一部分或与光谱仪连接的电子模块中。该电子模块可以例如包括光谱仪的内部存储器或嵌入式平台,诸如微计算机、智能电话和/或远程服务器。电子模块可以直接或间接地连接到光谱仪,例如经由云或任何其他通信装置。

[0028] 以类似的方式,执行根据本发明的方法的确定和估计的步骤的计算模块可以形成光谱仪的一部分或连接到光谱仪。

[0029] 这两个模块可以由单个模块或两个不同的模块组成。

[0030] 根据优选实施例,该光谱仪可以是小型化光谱仪。在这种情况下,它可以包括适于进行远程测量的光纤探头。

附图说明

[0031] 通过绝非限制性示例的详细描述和附图的检查,将出现其他优点和特征,其中:

- 图1是根据本发明的实施例的光谱测定装置的示意图,
- 图2是根据本发明的实施例的方法的示意图。

具体实施方式

[0032] 当然,下文将描述的实施例决不是限制性的。如果特征的选择足以赋予技术优点或将本发明相对于现有技术区分开,则特别地可以设想本发明的变型仅包括下文描述的与所描述的其他特征孤立的特征的选择。该选择包括至少一个优选的功能特征,而不具有结构细节,或者仅具有结构细节的一部分,如果仅该部分就足以赋予技术优点或足以将本发明相对于现有技术区分开的话。

[0033] 特别地,如果在技术层面上不存在对这样的组合的反对,则可以将所描述的所有变型和所有实施例组合在一起。

[0034] 本发明涉及一种用于借助于参考光谱测定装置来配置目标光谱测定装置的方法。

[0035] 图1示意性地示出了光谱测定装置100,所述光谱测定装置100包括光谱仪110和电子模块120。

[0036] 每个光谱仪110至少配备有光源和检测器。光被引导到待分析的对象或样品上,并且透射或反射的辐射由检测器来捕获。

[0037] 光谱测定装置100可以借助于外部控制单元130来控制。

[0038] 电子模块120被配置用于处理检测到的光学信号,并因此借助于数据库来分析样品,所述数据库被记录在电子模块120中并且特别地包括校准方程。每个光谱仪110可以通过光学传递函数或等效地通过其脉冲响应来表征。

[0039] 一般而言,光谱测量结果对应于光谱范围 Λ 中的每个波长 λ 的光的吸光度 (absorbance) 的测量结果。为了获得材料的吸光度,测量由样品反射或透射的强度 $I(\lambda)$, 并根据以下等式将该强度 $I(\lambda)$ 与参考强度 $I_0(\lambda)$ 进行比较:

[数学式1]

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

[0040] 参考强度 $I_0(\lambda)$ 是在由惰性材料制成的参考样品上测量的。该参考样品通常是用于测量光谱仪的光源的光谱分布的材料。

[0041] 图2示意性地示出了根据本发明的一个实施例的方法1的步骤。

[0042] 最初,在方法1的步骤10中,利用第一光谱仪M测量样品集合A的光谱 s_i 。该第一光谱仪M被称为主光谱仪或参考光谱仪。这些测量结果被存储或记录在所谓的参考光谱数据库BAM中。

[0043] 在步骤12中,利用被称为目标光谱仪或从属光谱仪的第二光谱仪S测量样品的子集B的光谱 s_i 。这些测量结果被存储或记录在所谓的目标光谱数据库BBS中。子集B形成样品集合A的一部分。

[0044] 集合A的参考样品优选地由惰性材料制成,例如木材、面粉、小麦、塑料材料或油。假设对于集合A的参考样品,从一个样品到另一个样品,化学性质几乎不变。事实上,参考样品优选地具有相似的化学性质,因为它们的光谱不会经历过大量数量的独立可变性源 (variability source)。例如,具有不同蛋白质水平的一组面粉可以具有作为蛋白质水平的可变性源。如果所有面粉都包含各种类型的面粉(例如T45、T55),则存在可变性的附加源。可变性源的数量越大,子集B的大小就必须越大。

[0045] 光谱的测量10、12在相同条件下进行。借助于光谱仪M和S通过在每个样品上的各个物理点处实施n次重复扫描来测量样品。对于两个光谱仪M和S,测量方法(反射率、透射率或透反射率)可以是不同的。

[0046] 通常,每个光谱测量结果是m列和n行的矩阵,其中m对应于被用于测量光谱的波长的数量,并且n是每个样品测量的光谱的数量。这是因为,由于许多因素,在同一样品上没有两个光谱测量结果(扫描)是相同的。这些因素包括例如样品的不均匀性、测量设备的电子噪声、设备的光学部件的缺陷、以及诸如湿度或空气温度的测量条件。样品集合的所有光谱测量结果可以被存储在单个文件中。替代地,可以每个光谱测量结果处理一个文件。

[0047] 可以从一个样品的n个光谱获得表示n个光谱的平均值的平均光谱。

[0048] 参照图2,在步骤14中,针对光谱仪S,确定集合A中每个样品的平均光谱 $s'_s(\lambda)$ 的形式。为此,从通过参考光谱仪的光谱测量结果获得的平均光谱(被称为参考平均光谱)被用于实施重采样(resampling)。

[0049] 对于该步骤14,需要知道每个光谱仪M和S的以下技术特性和参数:光谱范围 Λ_M 、 Λ_S ,分辨率 r_M 、 r_S 和灵敏度 s_M 、 s_S 。

[0050] 光谱范围 Λ 是用于进行光谱测量的所有波长的集合。可以例如在由制造商供应的光谱仪的测量文件中或技术注释上找到该信息。光谱范围可以以单位为纳米 (nm) 的波长 λ 或以单位为 cm^{-1} 的波数 σ 来表示。所使用的两个单位在两个光谱仪M和S之间必须相同。可以根据以下等式来转换单位:

[数学式2]

$$\lambda = \frac{10^7}{\sigma}。$$

[0051] 为了对参考平均光谱进行重采样,实施对目标光谱仪的光学传递函数或脉冲响应CMS的估计。这是因为目标光谱仪的分辨率是从参考平均光谱模拟的。为此,计算目标光谱仪的传递函数与参考平均光谱之间的卷积。以这种方式,获得要利用目标光谱仪而能够测量的目标平均光谱。根据以下一般等式,脉冲响应可以例如具有高斯形式:

[数学式3]

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

其中a是幅度,b是值a的横坐标,并且c是方差,即高斯钟形曲线的宽度。在该等式中,x表示波长。

[0052] 脉冲响应的形式由三个常数a、b和c来表征。这些常数随后将借助于光谱仪M和S的技术信息来确定。因此,参数a、b和c涉及确定平均光谱 $s'_S(\lambda)$ (图2的步骤15)。

[0053] 以以下方式来使用脉冲响应。对于光谱范围 Λ_S 中的每个波长 λ_S ,需要找到最接近光谱范围 Λ_M 中的波长 λ_M 的值。接下来,对于由此在范围 Λ_S 中识别的每个波长,计算常数a、b和c。最后,将函数CMS应用于参考平均光谱。

[0054] 应当注意的是,脉冲函数是针对光谱范围 Λ_S 中的每个波长 λ_S 而定义的,就像常数a、b和c一样。

[0055] 参数 a_λ 与目标光谱仪S的灵敏度成比例。参数 a_λ 可以使用以以下方式测量的光谱来计算:

[数学式4]

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

其中

[数学式5]

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

其中 $s_S(\lambda)$ 对应于由目标光谱仪测量的平均光谱,并且 $s_M(\lambda)$ 对应于由参考光谱仪测量的平均光谱,被称为参考平均光谱。这是因为这些等式中的第一个考虑了目标光谱仪的脉冲响应不一定在整个光谱范围内具有相同的增益的事实。例如,在光谱范围的末端处可能存在灵敏度的损失。

[0056] 参数 b_λ 表示参考光谱范围 Λ_M 中最接近所讨论的波长 λ_S 的波长:

[数学式6]

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

[0057] 参数 c_λ 借助于目标光谱仪在每个波长处的分辨率来确定。分辨率被定义为目标光谱仪的假定高斯脉冲响应的半高宽(FWHM)。其通常由制造商在光谱仪的技术注释上给出。分辨率也可以通过利用光谱仪测量单色光源来获得。FWHM可以在光谱范围内变化。参数 c_λ

可以通过进行以下计算来获得：

[数学式7]

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

[0058] 最后,借助于在光谱范围 Λ_s 的每个波长 λ_s 处的参考平均光谱 s_M 和目标光谱仪的脉冲响应CMS来获得为目标光谱仪S确定的平均光谱。因此,可以通过下式获得模拟平均光谱 $s'_s[\lambda]$ ：

[数学式8]

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

其中, $s_M(i)$ 表示参考平均光谱中的点。

[0059] 为了获得目标光谱仪的完整平均光谱,对目标光谱仪S的光谱范围 Λ_s 的每个波长重复计算数学式8。

[0060] 为了获得针对每个样品而计算的平均光谱 s'_s ,对集合A中的每个参考样品重复该计算。

[0061] 平均光谱的确定或模拟的质量取决于三个参数 a_{λ} 、 b_{λ} 和 c_{λ} 的值的确定或估计的质量。这是因为可能发生可用于目标光谱仪S的技术信息不足以令人满意的精度来确定这些值。于是需要使用参考数据库来定义光谱的良好建模的标准。

[0062] 根据本发明的有利实施例,所述方法包括以下步骤:针对子集B的每个样品,通过目标光谱仪在计算的平均光谱 s'_s 与测量的平均光谱 s_s 之间进行调整。这是可能的,因为参考数据库BAM和目标数据库BBS是两个相关数据库,即基于对相同样品进行的测量。

[0063] 对于该调整步骤,可以根据以下等式使用例如残差平方和 (RSS)：

[数学式9]

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

[0064] 通过详尽地验证对于每个参数的一组值,可以使用针对参数 a_{λ} 、 b_{λ} 和 c_{λ} 的强力策略来优化该函数。

[0065] 确定平均光谱 s'_s 的步骤14在调整步骤之后结束。因此,获得存储在目标装置的电子模块中的目标数据库BAS,所述目标数据库由集合A的每个样品的平均光谱来填充。

[0066] 然后,需要获得所有光谱测量结果 s'_i ,即,针对所计算的平均光谱 s'_s 中的每一个的一系列n个光谱。为此,在生成变量的步骤16中,从每个平均光谱 s'_s 生成n个光谱。

[0067] 对于该步骤16,假定相同样品的光谱测量结果的变化遵循多元正态定律 (multivariate normal law)。在这种情况下,概率密度函数是由下式定义的高斯函数：

[数学式10]

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

其中 μ 表示期望值, Σ 表示协方差矩阵,并且 $|\Sigma|$ 表示协方差矩阵的行列式。N是变

量的数量,即目标光谱仪S的光谱范围内的波长 λ_s 的数量 ($N = \text{card}(\Lambda_s)$)。T表示矩阵的转置。

[0068] 在当前情况下, μ 由根据数学式8计算的平均光谱 s'_s 来限定。协方差矩阵 Σ 是未知的。

[0069] 在方法1的步骤17中,估计协方差矩阵。为此,使用针对子集B的样品而测量的并存储在目标光谱仪S中的数据库BBS中的光谱。这是因为该数据库可以由具有i行和j列的矩阵X表示。光谱测量结果按照行来构成,使得变量(即波长 λ_s)按照列来构成。

[0070] 根据该记法,矩阵X的列i由 X_i 表示,并且 μ_i 根据以下等式表示矩阵X的列i的平均值:

[数学式11]

$$\mu_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N X_{i,j},$$

数学等式11表示在第i个波长处的平均光谱的吸光度。

[0071] 协方差矩阵 Σ 是大小为 $N \times N$ 的方形矩阵。它借助于矩阵X根据以下等式进行估计:

[数学式12]

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

[0072] 一旦已经估计了协方差矩阵 Σ ,就可以根据数学等式11来确定概率密度函数的值。例如,可以借助于合适的软件进行该确定。例如,可以使用能够生成正态(或高斯)多元分布的已知统计软件或诸如MATLAB或C的编程语言来实施值的该生成。

[0073] 借助于数学等式11和12,然后可以确定n个高斯向量。数字n的选择是任意的。这些高斯矢量表示模拟用目标光谱仪S测量的光谱的光谱 $s'_i(\lambda)$ 。

[0074] 总之,协方差矩阵 Σ 包含与样品从一次扫描到另一次扫描的光谱测量结果的可变性有关的所有信息。如在上述实施例中所描述的, Σ 的估计基于子集B的所有样品,以便其具有足够的质量。然而,取决于样品的性质,仅少数样品就可以足以获得对 Σ 的良好估计。此外,如果样品的完整集合A包含非常不同的化学材料或物质,则利用目标光谱仪测量更多样品以用于估计 Σ 可以是有用的。

[0075] 最后,还可以通过考虑高频噪声或测量噪声来获得协方差矩阵 Σ 的更可靠的估计。可以在由其高频信号测量的光谱数据中识别测量噪声,该高频信号是由频谱信号本身调制的。

[0076] 可以使用协方差矩阵的对角线项来计算该类型的噪声。噪声取决于所测量的吸光度水平。检测器所得的信号越小,吸光度越高,并且测量噪声的影响也越大。

[0077] 测量噪声可以通过其方差V来表征:

[数学式13]

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

其中E表示平均运算符,并且b是测量的噪声信号。

[0078] 可以找到测量噪声的方差与测量中的吸光度水平之间的关系。例如,可以通过使用具有各种吸光度水平的样品的集合来估计光谱仪的该关系。根据变型,具有各种漫反射

水平(例如10%、20%、30%...99%)的Spectralon®材料适合于该估计。也可以使用其他材料。

[0079] 利用光谱仪测量每种材料,并且以与先前提到的光谱测量相同的方式将数据存储在矩阵中,即存储在m列和n行的矩阵中,其中m对应于用于测量的波长的数量,并且n是每个样品测量的光谱的数量。接下来,对于每个频谱,必须使用适用于该目的的处理信号的技术将噪声信号与测量信号分离。该技术可以涉及例如低通滤波器、带通滤波器或Savitzsky-Golay滤波器。也可以使用能够降低高频噪声的任何其他滤波器。

[0080] 将这样的滤波器应用于光谱测量结果s导致光谱数据 s_0 不包含任何噪声。噪声br本身可以根据等式 $br = s_0 - s$ 来计算。

[0081] 对于每个吸光度水平,借助于数学等式13来确定噪声的方差。然后,获得第一列中包含噪声的方差且第二列中包含吸光度水平的数据表。为了获得等式 $V = f(A)$,借助于指数曲线对该表的两列之间的关系进行建模,其中A表示吸光度水平。指数曲线具有以下等式中描述的形式:

[数学式14]

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

其中,可以使用适用于优化 $V(A)$ 的建模的标准统计软件来计算参数 α 和 β ,以便将其更好地调整到测量数据。

[0082] 一旦已经获得噪声的方差与吸光度之间的关系,就可以通过将与所讨论的吸光度水平相对应的噪声的方差V添加到如上所述的协方差矩阵 Σ 的对角线项 Σ_{ii} 中来修改所述协方差矩阵的对角线项:

[数学式15]

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

对于 $1 \leq i \leq N$,并且其中 $\alpha(i)$ 和 $\beta(i)$ 表示吸光度与噪声的方差之间的指数数学等式14的优化参数。 N 是目标光谱仪的光谱范围的波长的数量,也是参数对 $(\alpha(i), \beta(i))$ 的数量。

[0083] 因此,在生成变量的步骤16结束时,对于所计算的每个平均光谱 s'_s , n 个光谱 s'_i 将完成数据库BAS。

[0084] 在记录步骤18中,然后将数据库BAS记录在目标装置的电子模块中。

[0085] 根据一个实施例,记录的数据库BAS然后可以用于配置目标光谱仪S的其他操作。例如,可以根据使用数据库中存在的所计算的光谱 $s'_i(\lambda)$ 的校准方法来实现校准光谱仪的步骤20。

[0086] 其他操作可以遵循数据库的记录,例如化学计量模型的配置,或数据库用于利用光谱的测量结果的统计工作的任何其他用途。

[0087] 通常,上述根据本发明的方法的所有确定、计算和/或估计步骤由计算模块来实施。该计算模块包括至少一个计算机(如图1中附图标记130所示)、中央或计算单元、模拟电子电路(优选地专用的)、数字电子电路(优选地专用的)和/或微处理器(优选地专用的)和/或软件装置。

[0088] 当然,本发明不限于刚刚描述的示例,并且在不脱离本发明的范围的情况下,可以对这些示例进行许多布置。

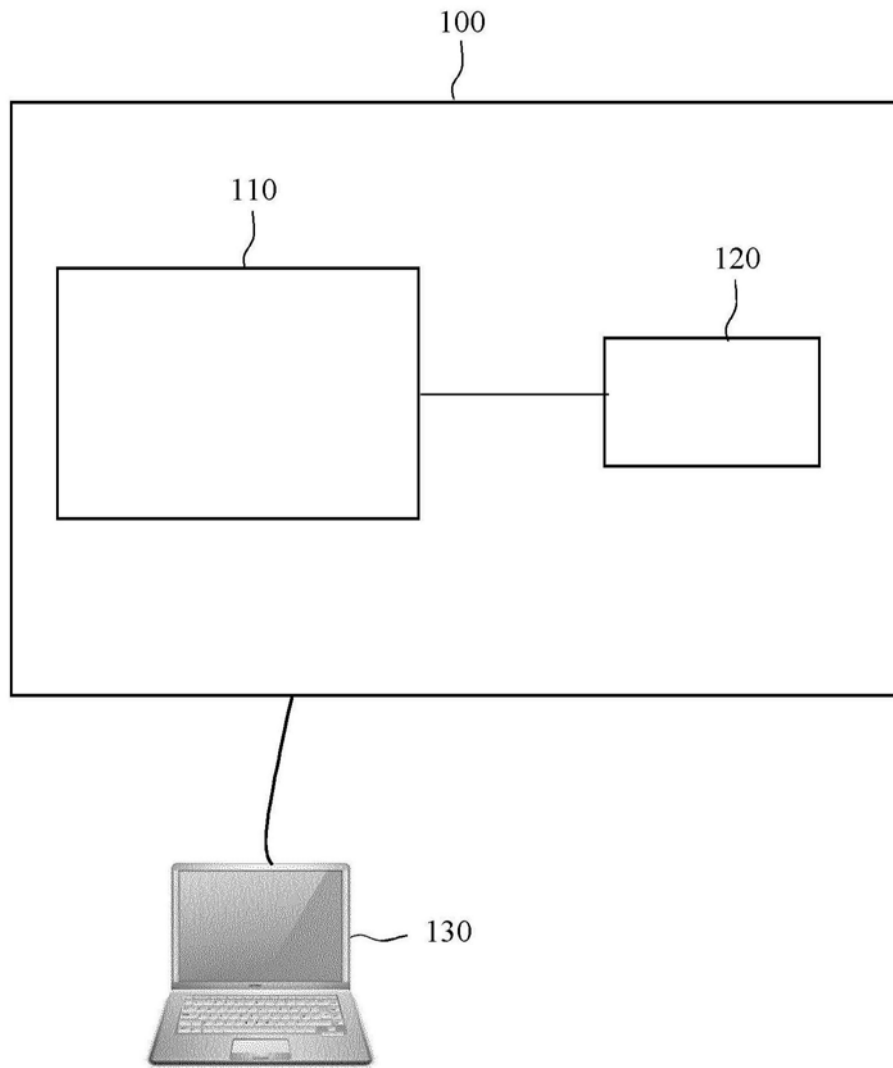


图1

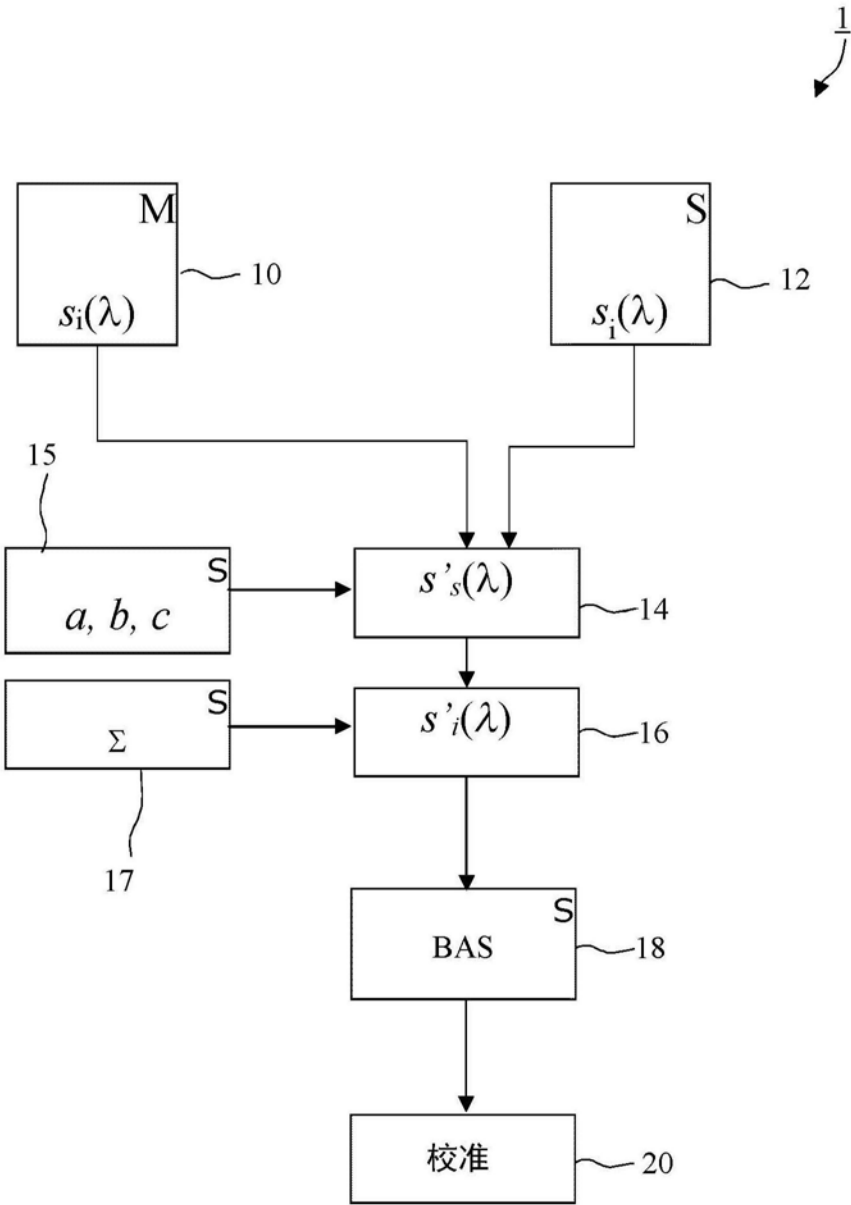


图2