

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 17667

(54) Dispositif pour l'interrogation d'une donnée de mesure avec traitement préalable des valeurs de signaux détectées.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). G 01 D 1/16; B 01 D 15/08 // G 01 N 23/00, 31/08.

(22) Date de dépôt..... 18 septembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Pays-Bas, 24 septembre 1980, n° 80 05 311.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 12 du 26-3-1982.

(71) Déposant : NV PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, société anonyme de droit néerlandais,
résidant aux Pays-Bas.

(72) Invention de : Geert Brouwer.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Jean de La Source, société civile SPID,
209, rue de l'Université, 75007 Paris.

"Dispositif pour l'interrogation d'une donnée de mesure avec traitement préalable des valeurs de signaux détectées"

L'invention concerne un dispositif pour produire à la machine et traiter à la machine, au moyen d'un organe de calcul fonctionnant de manière numérique, un spectre de pics à former lors d'une analyse quantitative d'un échantillon à plusieurs constituants, l'emplacement d'un pic fournissant l'identification du constituant associé et sa surface constituant une mesure de la quantité présente de ce constituant. Les différences entre les divers constituants sont d'ordre physique ou chimique. Certains constituants peuvent, dans certains procédés d'analyse, donner plusieurs pics ou bien des pics de structure complexe. Il est aussi possible que des pics de deux ou de plus de deux constituants coïncident en tout ou partie. A titre d'exemple de tels procédés d'analyse connus sont le procédé EDAX (spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie) et la chromatographie (en phase gazeuse). La surface précitée d'un pic isolé peut être obtenue avec approximation à partir de la combinaison de la largeur à mi-hauteur de ce pic et de sa hauteur. La précision d'une telle détermination est limitée, sous l'influence de la forme du spectre, par deux effets, en l'occurrence:

a) un phénomène de fond dont l'amplitude présente une relation d'allure fluide par rapport à l'emplacement dans le spectre et qui est habituellement à peu près linéaire sur la largeur d'un pic;

b) un chevauchement partiel possible de pics très proches l'un de l'autre.

Ces deux effets peuvent influencer tant la largeur à mi-hauteur que la hauteur d'un pic.

L'invention a pour but de procurer un dispositif tel que décrit plus haut offrant de meilleures possibilités pour supprimer le phénomène de fond et aussi pour améliorer, en formant à partir de chaque pic un pic plus

étroit construit au moyen d'une courbe normalisée, la possibilité de séparer des pics proches l'un de l'autre, de sorte qu'en général, l'amplitude d'un pic constitue directement une mesure de la quantité du constituant associé, et ce, sans perte d'information en raison d'une réduction des données. Ce but est atteint conformément à l'invention par le fait que le dispositif en question est propre à exécuter successivement les opérations suivantes, sous la commande des signaux respectivement d'un emplacement global dans le spectre et d'une largeur à mi-hauteur globale d'un pic standard à engendrer par un échantillon d'étalonnage à un seul constituant:

a) la détermination d'un intervalle d'interrogation, à l'endroit du pic standard, d'une dimension comprise entre 0,25 et 0,5 fois ladite largeur à mi-hauteur globale et la détermination à partir de celui-ci d'une série finie d'intervalles d'interrogation juxtaposés dont la longueur est proportionnelle à la dispersion spectrale locale du dispositif;

b) la détermination d'un spectre d'étalonnage d'une quantité connue de l'échantillon d'étalonnage précité, suivant ladite série d'intervalles d'interrogation;

c) la correction du pic standard obtenu ainsi pour un signal de fond linéaire sur la largeur de ce pic standard;

d) la détermination de la situation centrale du pic standard ainsi corrigé et d'une courbe normalisée centrée sur celui-ci et à pic coïncidant qui a une forme correspondant à une dérivée de second ordre négative d'une courbe de Gauss et dont la largeur à mi-hauteur est inférieure à la largeur à mi-hauteur du pic standard;

e) la déconvolution jusqu'à la courbe normalisée du pic standard corrigé au moyen d'une rangée de coefficients de convolution auxiliaires chaque fois associés à une valeur de mesure du pic standard jusqu'à ce que le maximum résiduel de la différence entre la courbe normalisée et la somme algébrique des pics standards cor-

rigés multipliés par les coefficients de convolution auxiliaires successifs tombe en dessous d'une valeur de tolérance déterminée au préalable;

05 f) la détermination des sommes de la série de coefficients de convolution auxiliaires associés à chaque point d'interrogation du pic standard, chaque fois pour former un seul coefficient de convolution, pour produire, après transformation de convolution totale du pic standard corrigé, une courbe normalisée qui y est adaptée;

10 g) l'interrogation du spectre dudit échantillon à plusieurs constituants sur des points qui correspondent chaque fois à des points d'interrogation de l'échantillon d'étalonnage et la convolution de ce spectre avec la série de coefficients de convolution déjà déterminée;

15 h) la détermination, dans ce résultat de convolution de l'échantillon à plusieurs constituants, de la position et de l'amplitude d'un pic isolé par la construction de la courbe normalisée décalée et adaptée en hauteur qui présente, en commun avec celui-ci, au moins les deux valeurs les plus élevées en amplitude d'un pic dans le résultat de convolution;

i) la détermination de la situation et de la hauteur de la courbe normalisée ainsi construite;

25 j) l'identification et la quantification du constituant associé audit pic isolé à partir de cette situation et de cette hauteur au moyen de la dispersion et de la sensibilité de mesure connues du dispositif. Etant donné que la dimension des intervalles d'interrogation est proportionnelle à la dispersion locale, la largeur à mi-hauteur d'un pic isolé devient, en principe, indépendante de l'emplacement dans le spectre. La dispersion est d'habitude une fonction connue de l'emplacement dans le spectre. La valeur optimale de l'intervalle d'interrogation précité est d'environ 0,4 fois la largeur à mi-hauteur du pic standard. Pour une valeur trop élevée, la convergence du calcul ultérieur devient problématique

et pour une valeur trop faible, le temps de calcul augmente fortement. Une telle courbe normalisée peut, elle-même, être une dérivée de second ordre négative d'une courbe de Gauss. D'autres courbes peuvent également être utilisées, pour autant qu'elles satisfassent aux exigences formulées ci-après. Si la valeur à mi-hauteur de la courbe normalisée est choisie faible, cela signifie ultérieurement un grand pouvoir séparateur, mais aussi un temps de calcul long et une plus grande sensibilité à l'influence de perturbations sur les pics dans l'échantillon à plusieurs constituants. Si la largeur à mi-hauteur de la courbe normalisée est plus élevée, le pouvoir séparateur devient plus faible, mais la sensibilité aux perturbations est améliorée. Il faut donc réaliser ici un compromis.

La courbe normalisée peut maintenant être utilisée partout dans le spectre, parce que la dispersion est devenue uniforme par une série adaptée de points d'interrogation. L'adaptation de la courbe normalisée à deux (ou de plus de deux, mais de préférence deux) points de mesure d'un pic de spectre fournit alors un résultat non équivoque.

Il est avantageux que, pour le traitement d'au moins un premier et un deuxième pic pour partie chevauchants, le dispositif permette, en outre:

k) de déterminer ledit premier pic dans le résultat de convolution de l'échantillon à plusieurs constituants, par construction, en négligeant ledit deuxième pic, de la courbe normalisée décalée et adaptée en hauteur qui a, en commun avec ce premier pic, au moins les deux valeurs les plus élevées en amplitude, et, chaque fois,

1) de corriger le résultat de convolution afin de construire pour les courbes normalisées déterminées chaque fois le plus récemment pour les pics respectifs à l'exception d'un dernier, la courbe normalisée décalée et adaptée en hauteur qui présente en commun avec ce dernier pic, au moins les deux valeurs les plus élevées en amplitude corrigée;

m) la production d'un signal d'arrêt lorsqu'un résultat convergent est atteint ou après exécution d'un nombre prédéterminé desdites corrections. Ainsi, on obtient même dans le cas de pics partiellement chevauchants le plus souvent encore un résultat fiable. En pratique, le résultat ne devient rapidement plus mauvais que lorsque la distance réciproque est inférieure à environ la largeur à mi-hauteur (cependant ici également le rapport entre les amplitudes des pics partiellement chevauchants est important, un pic relativement peu élevé sera ainsi plus facilement perturbé).

L'invention sera d'abord décrite ci-après, de façon succincte, point par point, pour l'application dans un chromatographe en phase gazeuse, puis elle sera décrite plus en détail, et ce, avec référence aux dessins annexés, dans lesquels:

- la figure 1 illustre très schématiquement un dispositif de chromatographie en phase gazeuse;
- les figures 2a et 2b illustrent respectivement un exemple d'un spectre d'étalonnage avec un pic standard et un spectre pour plusieurs constituants à plusieurs pics;
- les figures 3a, 3b et 3c illustrent à nouveau ce spectre à plusieurs constituants de même que des résultats d'opérations effectuées sur celui-ci;
- les figures 4a, 4b, 5a et 5b illustrent la formation des coefficients de convolution auxiliaires;
- les figures 6a et 6b illustrent l'adaptation de la courbe normalisée à un pic de spectre mesuré, et
- la figure 7 illustre le processus pour trois pics partiellement coïncidents.

L'invention est décrite avec référence à son application en chromatographie en phase gazeuse à des fins analytiques. A propos des aspects physiques de cette technique, il convient de se référer au chapitre "chromatographie" de l'ouvrage VAN NOSTRAND S. Scientific Encyclopedia 5ème Ed., D.M. Considine, éditeur 1976, Libr. Congress

Card 76-18158, pages 539-544. Il convient de noter que l'invention peut aussi être appliquée pour d'autres instruments de mesure analytique pour lesquels apparaissent des pics de mesure qui peuvent dépendre d'une manière compliquée d'une variable indépendante. Sous ce rapport, la figure 1 montre schématiquement la structure d'un dispositif de chromatographie en phase gazeuse. L'élément 20 est un dispositif débitant, à un moment déterminé, une quantité déterminée de l'échantillon à analyser. En outre, un courant d'un gaz véhiculaire est amené à partir de la bouteille à gaz 18 munie d'une valve. L'élément 22 est la colonne, ou le capillaire, où se produit le phénomène de transport. L'élément 26 est un dispositif collecteur destiné à la quantité de matière transportée dans la colonne. Cet élément fonctionne donc comme collecteur ("dump"). L'élément 24 est la cellule de mesure dans laquelle est déterminé, par exemple, le pouvoir calorifique d'un espace défini avec précision. La mesure peut être réalisée à température constante et ce cas est envisagé ci-après. D'autre part, la mesure peut également être réalisée à température croissante de manière réglée, auquel cas, contrairement à celui de l'exemple de réalisation décrit, des intervalles constants entre des points de mesure successifs sont désirables. Le signal de sortie de la cellule de mesure est fourni à un enregistreur sur papier 30 qui peut enregistrer une courbe de mesure en fonction du temps. De plus, le dispositif comprend encore un convertisseur analogique-numérique 28 ayant des propriétés adéquates et une calculatrice 32. Dans l'exemple de réalisation, cette dernière est du type APPLE II et est fabriquée par la Société APPLE Computer Inc., 10260 Bandley Dr, Cupertino CAL et est décrite dans le "Reference Manual" édité par le fabricant, daté de janvier 1978. Cette calculatrice se distingue entre autres par le fait que ses appareillages périphériques (comme ici l'élément 28) sont faciles à connecter. Le clavier de la calculatrice est indiqué symboliquement en 34. De plus, des ap-

pareils d'entrée et de sortie standards sont présents, comme il en est, par exemple, d'une imprimante et d'une mémoire à disque magnétique qui ne sont pas représentées pour plus de concision. La ligne 36 mène des signaux de commande au convertisseur analogique-numérique 28. Lorsque le convertisseur analogique-numérique reçoit un tel signal de commande, il produit sur la ligne multiple 38 un signal de données à 8 bits qui est transféré à la calculatrice. Par multiplexage du signal formé dans le convertisseur analogique-numérique 28, il est possible de réaliser une précision dépassant les 8 bits. La mémoire de travail de la calculatrice est suffisamment grande pour stocker des programmes pour l'exécution des opérations décrites plus en détail ci-après et des données intermédiaires.

La figure 2a illustre (en traits pleins) un exemple d'une courbe de mesure telle qu'elle apparaît sur l'enregistreur 30 de la figure 1. Il s'agit d'un spectre d'étalonnage d'un échantillon à un seul constituant pour la détermination de la forme de pic standard P 4. Avant le début de cette détermination, on connaît déjà globalement l'emplacement t_4 (dans ce cas environ 8,1 minutes) et la largeur à mi-hauteur b_4 (dans ce cas environ 1,4 minute) de ce pic. La détermination de ces valeurs peut être réalisée à la main avec une précision atteignant, par exemple, $\pm 5\%$. Au préalable, on a déterminé, éventuellement par expérience, des valeurs adéquates pour les paramètres de mesure tels que la température, la vitesse du flux de gaz et la sensibilité de la mesure. L'échantillon est choisi de manière convenable, par exemple sous forme de l'un des constituants de l'échantillon à plusieurs constituants devant être examiné ultérieurement. A partir des valeurs t_4 et b_4 , la calculatrice 34 de la figure 1 calcule une série d'intervalles d'interrogation. La dimension de ces intervalles est proportionnelle à la dispersion instantanée (locale dans le spectre). Pour un chromatogramme isotherme, ces intervalles sont alors également

proportionnels au temps de rétention instantané. A l'endroit du maximum du pic standard, la valeur de l'intervalle d'interrogation est choisie égale à $0,4 \times b_4$ (=33,6 secondes). Le pic standard est alors suffisamment décrit
05 par un nombre prédéterminé de points de mesure dont les valeurs de mesure restent stockées dans la mémoire de la calculatrice. Dans l'exemple de la figure 2a, ce nombre est choisi égal à 10, à savoir les deux valeurs de mesure les plus élevées, les quatre valeurs de mesure qui les
10 précèdent et les quatre valeurs de mesure qui les suivent. Les points de mesure sont indiqués sur la figure par des petits cercles, en l'occurrence à partir du point de mesure A16 jusqu'au point de mesure A31 inclus: le pic est alors déterminé par les points de mesure A19 à A28 inclus. Le
15 fond éventuel est supprimé par correction dans la figure selon la ligne droite interrompue représentée. L'hypothèse que l'intensité des effets de fond a une allure linéaire est, en général, justifiée.

Avant le début de la mesure selon la figure
20 2a, la calculatrice a calculé, en plus de la série d'intervalles, encore un temps d'attente séparant le moment de l'introduction d'une quantité dosée et le premier moment d'interrogation. Ce temps d'attente doit être suffisamment long pour que la longueur minimale d'un intervalle soit suffisante pour permettre à la calculatrice d'exé-
25 cuter les calculs exigés. En pratique, dans cet exemple de réalisation (voir aussi figure 2b), ce temps d'attente s'avère être d'environ 45 secondes. La période qui le précède s'avère aussi contenir peu d'informations signi-
30 ficatives.

La calculatrice multiplie, en outre, chaque fois la valeur de mesure détectée à un point de mesure déterminé par un facteur qui est proportionnel à la valeur instantanée dudit intervalle. Ceci présente l'avantage que les surfaces des pics restent inchangées si les
35 points de mesure sont reportés sur une échelle qui est linéaire dans l'ordre de succession des points de mesure.

La différence entre deux points de mesure successifs à la fin de la série représente alors, en effet, une différence de temps beaucoup plus grande qu'entre deux points au début de la série, mais la différence entre les numéros d'ordre est la même. On détermine maintenant, pour le pic standard P4, la valeur du point de mesure le plus élevé (A23), en l'occurrence la valeur $y(23)$. Le fond est supposé avoir été déterminé par les valeurs $y(19)$ et $y(28)$. Le pic standard corrigé est alors déterminé par les valeurs ci-après:

$$\begin{aligned} x(20) &= y(20) - \frac{8y(19)+y(28)}{9}; & x(21) &= y(21) - \frac{7y(19)+2y(28)}{9} \\ x(22) &= y(22) - \frac{6y(19)+3y(28)}{9}, & \text{et ainsi de suite, jusqu'à:} \\ 15 \quad x(27) &= y(27) - \frac{y(19)+8y(28)}{9} \end{aligned}$$

Il convient de noter encore que $x(19) = x(28)$ vaut zéro dans cet exemple. La correction décrite convient bien pour un pic standard correctement choisi: pas trop au début du spectre où le fond est fort, mais plutôt à peu près au milieu du spectre. Ensuite, on détermine la situation centrale du pic standard pour pouvoir ultérieurement centrer un pic normalisé sur celui-ci. Ceci peut être réalisé de diverses manières. La situation centrale peut, en premier lieu, être définie comme étant la situation du centre de gravité du pic standard corrigé: ceci est donc à déterminer à partir des valeurs $x(20)$ à $x(27)$ inclus. Il est également possible de reconstruire le maximum du pic standard à partir de la valeur la plus élevée (ici $x(23)$) et à partir d'un autre point de part et d'autre de celle-ci. L'emplacement de ce maximum peut être approché par construction d'une parabole $x = at^2 + bt + c$ passant par ces trois points et détermination de son sommet.

On calcule maintenant les coefficients de convolution qui forment une courbe normalisée à partir du pic

standard corrigé, en l'occurrence de préférence une dérivée de second ordre négative d'une courbe de Gauss ayant une valeur de paramètre $a = 1,6$ et une amplitude qui est proportionnelle à la masse totale (connue) M du constituant de calibrage. Une courbe de Gauss standard a la formule générale:

$$G(p) = (a \sqrt{2\pi})^{-1} \exp - \left\{ (\tau - \tau_0)^2 / 2a^2 \right\}$$

Dans cette formule, τ_0 représente le décalage du maximum par rapport à l'origine. La largeur à mi-hauteur du pic est donnée par $w = 2,355a$. La dérivée de second ordre négative de cette fonction est donnée par l'équation:

$$-G''(p) = \frac{1 - (\tau - \tau_0)^2 / a^2}{a^3 \sqrt{2\pi}} \exp - \left\{ (\tau - \tau_0)^2 / 2a^2 \right\}$$

où τ est à nouveau exprimé en intervalles unitaires entre deux valeurs de mesure immédiatement successives. Pour $\tau = \tau_0$, la valeur de la fonction est de $\frac{1}{a^3 \sqrt{2\pi}}$ et des

valeurs avantageuses pour a sont situées dans l'intervalle $1,2 \leq a \leq 2,0$. Il s'avère que le choix de a en dehors de cet intervalle rend le calcul ultérieur plus compliqué, en l'occurrence exige un plus grand nombre de pas d'approximation et un plus grand nombre de coefficients de convolution.

Il est également possible d'utiliser une autre fonction au lieu de la dérivée de second ordre négative d'une courbe de Gauss. Il faut alors répondre aux exigences suivantes:

- a) la valeur algébrique de la surface comprise entre la fonction et l'axe p est égale à zéro;
- b) la fonction est symétrique par rapport à une valeur d'abscisses déterminée;
- c) dans le domaine central, la fonction présente deux passages par zéro;
- d) pour une grande distance par rapport à la valeur d'abscisses de symétrie, la fonction tend vers zéro

avec une vitesse suffisante, au moins à peu près égale à celle de la fonction utilisée ici;

e) la largeur à mi-hauteur de la partie positive doit être inférieure à deux fois l'intervalle local
05 entre deux points d'interrogation successifs;

f) la fonction est partout continue et, de préférence aussi, partout différentiable.

Ensuite, on calcule la courbe
10 $-G''(\tau - \tau_z) = M \left\{ 1 - \frac{(\tau - \tau_z)^2}{a^2} \right\} \exp - \frac{(\tau - \tau_z)^2}{2a^2}$

pour un nombre choisi de points de mesure. Dans certains cas, un nombre de points de mesure différent de 10 est avantageux.

Dans l'équation ci-dessus, τ_z représente la
15 coordonnée du point central et τ la coordonnée des points de mesure exprimée en distances d'intervalle et a est choisi de la manière décrite ci-dessus. Le symbole M représente la masse totale connue du constituant de calibrage exprimé en kg. Le maximum absolu est déterminé et a
20 la valeur M .

On décrira ci-après le processus de convolution avec référence aux figures 4a et b et 5a et b. La figure 4a montre un pic asymétrique (à comparer au pic standard corrigé mentionné ci-dessus) f ; dix valeurs de mesure
25 sont indiquées par des petits cercles. Sur chaque rangée de la figure 4b, on peut placer une rangée de coefficients de convolution $c(0)$ à $c(9)$. La convolution est définie par la formule:

30
$$F(\tau) = \sum_n c(n) \cdot f(\tau + n)$$

où, dans le cas présent, les valeurs de (n) et de (τ) sont des valeurs entières pour des points de mesure distincts. $F(\tau)$ est alors le résultat de la convolution. Ce résultat de convolution est, dans ce cas, invariant
35 pour les positions en soi statistiques des points d'interrogation. Cette opération peut être formulée de la manière

re suivante. Chaque coefficient de convolution $c(n)$ est multiplié par la valeur de fonction (valeur de mesure) du point de mesure qui se trouve droit au-dessus. La somme de ces produits est reportée sous forme $f(\mathcal{V})$ à l'endroit de la flèche verticale, l'emplacement de cette flèche est fixe par rapport à l'emplacement des coefficients de convolution. En décalant la série de coefficients de convolution (et dès lors aussi la position de la flèche) d'un ou de plusieurs emplacements, on peut traiter chaque point individuel de la fonction $F(\mathcal{V})$ de manière correspondante. A la ligne A), seul $C(4)=1$ et les autres coefficients sont égaux à zéro. Il y a alors identité entre la fonction d'origine $f(\mathcal{V})$ et le résultat de la convolution $F(\mathcal{V})$. A la ligne B), à titre d'exemple, seule la valeur du coefficient $C(5) = 0,418 \neq 0$. Dans ce cas, le résultat de la convolution est un pic décalé d'un emplacement vers les valeurs inférieures de \mathcal{V} , la hauteur de ce pic étant diminuée par rapport à $f(\mathcal{V})$. A la ligne C), à titre de deuxième exemple, seul $C(8) \neq 0$, à savoir égal à $-0,132$. Dans ce cas, le résultat de la convolution est décalé d'en-
 core deux emplacements vers les valeurs inférieures de \mathcal{V} et est inversé. Lors de la formation d'un résultat de la convolution, plusieurs coefficients $C(0)$ à $C(9)$ peuvent être choisis différents de zéro, ce qui donne une superposition de pics tels qu'ils sont formés selon les lignes A à C. Ce résultat de superposition doit ici prendre la forme d'une courbe normalisée choisie, bien qu'elle puisse présenter des déviations qui tombent à l'intérieur de limites de tolérance prédéterminées. La convolution du pic standard corrigé fournit alors la courbe normalisée.

Ci-après on choisit comme courbe normalisée (à la figure 4 il s'agissait de $f(\mathcal{V})$), une dérivée de second ordre négative d'une courbe de Gauss. Le maximum est situé à $\mathcal{V} = \mathcal{V}(z)$ et ce maximum ne doit pas coïncider avec l'un des points de mesure. La situation centrale déjà calculée du pic standard corrigé ne doit pas non plus coïncider avec l'un des points de mesure. Il faut mainte-

nant que les différences entre la fonction normalisée et le résultat de la convolution de la courbe mesurée puissent être rendues plus petites que, par exemple, 0,3% de la valeur du maximum.

- 05 A la figure 5a, la courbe de mesure est indiquée par une ligne en tirets. Le maximum est situé à $\mathcal{V} = 5,6$ et la valeur de paramètre \mathcal{A} de la dérivée de second ordre de la courbe de Gauss est 1,6. L'approximation de la courbe normalisée par le résultat de la convolution
- 10 du pic standard corrigé peut être réalisée de diverses manières. Dans cet exemple, on part d'une dérivée de second ordre négative d'une fonction de Gauss ($-G''$) dont le sommet est centré sur le sommet du pic standard corrigé. Dans une autre forme de réalisation, la courbe $-G''$
- 15 pourrait également être centrée sur le centre de gravité déjà mentionné du pic standard corrigé. L'amplitude de la courbe $-G''$ peut alors être choisie quelconque en soi et, à la figure, les amplitudes des deux courbes utilisées coïncident également. Le point indiqué par 0 est le point
- 20 de la courbe $-G''$ où celle-ci présente la plus grande déviation par rapport à 0 à l'endroit d'un point de mesure. En choisissant à la figure 5b, comme premier coefficient de convolution auxiliaire, $C_1(4) = 0,961$ et en déterminant $E_1(\mathcal{V}) = -G''(\mathcal{V}) - F_0(\mathcal{V})$, on calcule une nouvelle fonction
- 25 A l'endroit associé à $C(4)$, cette fonction a la valeur 0 et se poursuit par les points indiqués par (1) et (2). En (1), cette nouvelle fonction $E_1(\mathcal{V})$ présente la plus grande déviation par rapport à 0 à l'endroit d'un point de mesure. En choisissant, comme deuxième coefficient
- 30 de convolution auxiliaire, $C(2) = -0,566$ et en déterminant $E_2(\mathcal{V}) = E_1(\mathcal{V}) - F_1(\mathcal{V})$, on calcule une nouvelle fonction $E_2(\mathcal{V})$. A l'endroit associé à $C_1(2)$, cette fonction a la valeur 0 et passe par le point (2) (avec une grande approximation). Ce dernier donne la plus grande déviation
- 35 à l'endroit d'un point de mesure: cette déviation est ramenée à zéro en choisissant comme troisième coefficient de convolution auxiliaire $C_1(7) = -0,468$. Les

déviations les plus grandes à l'endroit d'un point de mesure obtenues à chaque fois ultérieurement sont indiquées par la série de points "3", "4", "5" Les coefficients de convolution auxiliaires obtenus successivement sont:

$$\begin{aligned} 05 \quad C_1(5) &= 0,150 \\ C_1(1) &= -0,105 \\ C_1(3) &= 0,101 \\ C_2(4) &= -0,071 \\ C_1(9) &= -0,057 \end{aligned}$$

- 10 La fonction $E_8(\lambda)$ formée alors présente la plus grande déviation par rapport à 0 d'environ 6% de la valeur de pic (représentée en traits épaissis) et en déterminant plusieurs coefficients, on améliore l'approximation. Il convient encore de noter qu'il n'est pas nécessaire qu'il
- 15 y ait identité entre le nombre de points de mesure envisagés pour le pic standardisé et le nombre de coefficients de convolution.

Si l'approximation est suffisamment bonne, les coefficients de convolution auxiliaires correspondants

20 sont additionnés, ce qui, dans cet exemple, donne par exemple $C_1(4) + C_2(4) = +0,80$. De cette façon, on a achevé le traitement du pic standard. La série obtenue de coefficients de convolution est retenue pour une utilisation ultérieure.

25 On introduit ensuite l'échantillon inconnu représentant éventuellement plusieurs constituants dans le chromatographe. On suppose que cet échantillon ne fournira pas de pic de mesure tombant en dehors du domaine de mesure. On fait débiter la série de mesures sous la commande de la calculatrice. Chaque point de mesure correspond alors chaque fois dans le temps à un point de mesure du spectre d'étalonnage: le temps qui s'écoule après le début de la série de mesures est alors chaque fois exactement le même. La valeur de mesure associée est chaque

30 fois stockée dans la mémoire exactement comme il en était au préalable pour la mesure d'étalonnage. La figure 2b

35 donne un exemple de cette opération. Le pic P4 est à nou-

veau présent, bien que nettement plus faible (la concentration est donc inférieure à celle dans l'échantillon d'étalonnage, ou bien la mesure est effectuée avec une sensibilité limitée). La courbe présente encore des pics nets, P1, P3 et P5 et deux pics manquant de netteté, P2 et P6. Il est évident que sans un traitement préalable du spectre de pics, ces deux derniers pics conviennent mal pour une détermination quantitative. Aux figures 2 et 2b le temps est encore indiqué en minutes. La figure 3a correspond à la figure 2b. A la figure 3b les points de mesure du même spectre de pics sont reportés équidistants (avec les numéros d'ordre des points de mesure indiqués) et la valeur de chaque point de mesure est multipliée par la valeur instantanée de l'intervalle séparant deux points de mesure successifs. Ensuite, toutes les valeurs de mesure sont soumises à une convolution avec les coefficients de convolution tels qu'ils ont été trouvés au préalable au cours de la détermination de calibrage. Un pic isolé de la forme indiquée par le pic P4 à la figure 2a, passera alors à une dérivée de second ordre négative d'une courbe de Gauss. Au cas où ces pics ne sont pas suffisamment isolés comme c'est le cas en fait de tous les pics dans le spectre de la figure 3, la forme du résultat de la convolution est plus compliquée comme il ressort de la figure 3c. En tout cas, les pics résultants sont devenus plus étroits et sont le plus souvent flanqués d'un domaine dans lequel le signe de la valeur de fonction est inversé.

Lorsque le résultat de la convolution a été obtenu, tous les maxima locaux du spectre sont déterminés. Par "maximum local", on entend un point de mesure pour lequel la valeur du résultat de la convolution est supérieure à la valeur du résultat de la convolution pour les deux points de mesure voisins.

Ensuite, on calcule à partir du résultat de la convolution, la position et l'amplitude des pics isolés pour autant qu'ils soient présents. Les pics chevau-

chants seront traités ultérieurement. Pour chaque pic on utilise les deux valeurs de fonction les plus élevées, voisines l'une de l'autre, du résultat de la convolution: ces valeurs sont indiquées à la figure 3c par des cercles (au nombre de douze) les autres résultats de cette convolution ne sont pas utilisés. Les figures 6a et 6b illustrent le processus dans lequel la courbe normalisée, en l'occurrence la dérivée de second ordre négative de la courbe de Gauss, est amenée à coïncider avec le résultat de la convolution d'un pic de mesure. Etant donné que la forme de la courbe normalisée est choisie fixe, l'information de deux points est nécessaire et suffisante: ces valeurs de fonctions $F1$ et Fr sont représentées à la figure 6a. Sur la figure 6b, la courbe en traits pleins H montre le rapport des amplitudes de deux points de la courbe normalisée en fonction du déplacement de cette courbe normalisée. Si les deux points sont symétriques par rapport au sommet (celui-ci est alors situé à un intervalle $(\mathcal{U} + \frac{1}{2})$, si \mathcal{U} représente ici la position du point le plus précoce), cette valeur vaut 1. Pour d'autres valeurs, ce rapport diminue rapidement (sur la figure, le rapport est représenté de manière à toujours être plus petit ou égal à 1).

A partir du rapport constaté ($F1:Fr$), on détermine le décalage (la courbe H peut être stockée dans la calculatrice sous forme d'une série de points entre lesquels on exécute une interpolation linéaire).

Lorsqu'on a déterminé le décalage, on calcule l'amplitude de la courbe normalisée qui fait coïncider cette dernière avec un des points $F1$, Fr . Il ressort d'un essai simulé qu'on obtient de cette manière l'emplacement et l'amplitude qui correspondent bien à l'emplacement et à l'amplitude des pics du spectre de pics qui n'a pas été soumis à l'opération de convolution décrite. De plus, les effets de phénomène de fond sont nettement diminués. Les pics isolés sont alors les pics qui ne sont pas influencés par des pics voisins. Cette influence se tra-

duira par une modification du rapport entre les valeurs $F1$, F_r par rapport au rapport "exact". A La figure 3c, tous les pics sont plus ou moins chevauchants entre eux.

La figure 7 illustre le processus pour des pics
05 partiellement coïncidents $(n-1)$, n , $(n+1)$: la ligne épais-
sie indique le résultat de la convolution. On considère
d'abord le pic $(n-1)$ comme étant un pic isolé et on déter-
mine la courbe normalisée qui coïncide avec ce pic. En-
suite, on corrige partout le résultat de la convolution
10 pour la valeur en vigueur à cet endroit de la courbe nor-
malisée qui a été trouvée pour le pic $(n-1)$. Cette correc-
tion peut donner une valeur tant positive que négative.
Ensuite, on traite le pic (n) de la même manière (on peut
éventuellement même obtenir une courbe normalisée présen-
15 tant une amplitude de pic négative, mais cela ne doit pas
constituer un inconvénient à la moitié de ce calcul).
Lorsque finalement tous les pics ont été traités une fois,
en général, il subsistera un reste qui ne sera pas partout
égal à zéro. Ensuite, on détermine la combinaison de ce
20 reste et de la courbe normalisée trouvée pour le pic $(n-1)$
et, à partir de cette combinaison, on détermine une nou-
velle courbe normalisée pour le pic $(n-1)$. Cette courbe
peut être décalée tant en emplacement qu'en amplitude.
En corrigeant cette dernière combinaison pour la courbe
25 normalisée déterminée en dernier lieu, on obtient un nou-
veau reste qui n'est pas partout égal à zéro. On corrige
successivement les courbes normalisées pour tous les pics
et on détermine également le reste corrigé. On répète
chaque fois ce processus pour tous les pics jusqu'à ce
30 qu'une convergence se présente. On a constaté que cette
convergence se présente dans un délai d'environ quatre
cycles (dans un cycle la courbe normalisée est (re)calculée
une fois pour tous les pics) pour autant qu'un creux se
présente chaque fois entre deux pics voisins. Ce creux
35 ne doit pas être profond, voir, par exemple, celui pré-
sent entre les pics $P5$ et $P6$ (points 26, 29) de la figu-
re 3c. La figure 7 indique en traits épais le résultat

de la convolution initiale et en traits fins les courbes normalisées de pics qui s'influencent mutuellement et qui sont, dans ce cas, au nombre de trois. On a obtenu ainsi un bon pouvoir séparateur; même des pics dont le résultat de la convolution ne contient que des valeurs négatives, peuvent ainsi fournir un résultat de mesure significatif et précis.

Enfin, on multiplie les amplitudes obtenues par la sensibilité de mesure connue pour obtenir la quantité du constituant inconnu. A partir de la situation du pic, on peut alors à nouveau calculer le temps de rétention initial au moyen duquel on peut identifier le constituant. Cette dernière opération peut, par exemple, être réalisée au moyen d'une liste de calibrages qui donne, pour les composés chimiques envisagés, chaque fois le temps de rétention.

La description est donnée avec référence à la chromatographie en phase gazeuse; pour d'autres procédés d'analyse quantitative, la formation des données de départ (spectre d'étalonnage ou spectre de pics) peut être réalisée d'une manière tout à fait différente, mais les traitements des résultats, à partir de la détermination des points d'interrogation jusqu'à la détermination de la situation de pic et du milieu du résultat de la convolution du spectre de pics, correspondent.

REVENDICATIONS

1. Dispositif pour produire à la machine et traiter à la machine, au moyen d'un organe de calcul (32) fonctionnant de manière numérique, un spectre de pics à former lors d'une analyse quantitative (20, 22, 24, 26) d'un échantillon à plusieurs constituants, l'emplacement d'un pic fournissant une identification du constituant associé et sa surface donnant une mesure de la quantité du constituant, caractérisé en ce que le dispositif est propre à exécuter successivement les opérations suivantes, sous la commande des signaux respectivement d'un emplacement global dans le spectre et d'une largeur à mi-hauteur globale d'un pic standard à engendrer par un échantillon d'étalonnage à un seul constituant:
- a) la détermination d'un intervalle d'interrogation, à l'endroit du pic standard, d'une dimension comprise entre 0,25 et 0,5 fois ladite largeur à mi-hauteur globale et la détermination à partir de celui-ci d'une série finie d'intervalles d'interrogation juxtaposés dont la longueur est proportionnelle à la dispersion spectrale locale du dispositif;
 - b) la détermination d'un spectre d'étalonnage d'une quantité connue de l'échantillon d'étalonnage précité, suivant ladite série d'intervalles d'interrogation (figure 2a);
 - c) la correction du pic standard obtenu ainsi pour un signal de fond linéaire sur la largeur de ce pic standard;
 - d) la détermination de la situation centrale du pic standard ainsi corrigé et d'une courbe normalisée centrée sur celui-ci et à pic coïncidant qui a une forme correspondant à une dérivée de second ordre négative d'une courbe de Gauss et dont la largeur à mi-hauteur est inférieure à la largeur à mi-hauteur du pic standard;
 - e) la déconvolution jusqu'à la courbe normalisée du pic standard corrigé au moyen d'une rangée de coefficients de convolution auxiliaires chaque fois asso-

ciés à une valeur de mesure du pic standard jusqu'à ce que le maximum résiduel de la différence entre la courbe normalisée et la somme algébrique des pics standards corrigés multipliés par les coefficients de convolution auxiliaires successifs tombe en dessous d'une valeur de tolérance déterminée au préalable (figure 5a);

05 f) la détermination des sommes de la série de coefficients de convolution auxiliaires associés à chaque point d'interrogation du pic standard, chaque fois
10 pour former un seul coefficient de convolution, afin de produire après transformation de convolution totale du pic standard corrigé, une courbe normalisée qui y est adaptée;

g) l'interrogation du spectre dudit échantillon à plusieurs constituants sur des points qui correspondent chaque fois à des points d'interrogation de l'échantillon d'étalonnage et la convolution de ce spectre avec la série de coefficients de convolution déjà déterminée (figures 3b, 3c);

20 h) la détermination, dans ce résultat de convolution de l'échantillon à plusieurs constituants, de la position et de l'amplitude d'un pic isolé par la construction de la courbe normalisée décalée et adaptée en hauteur qui présente, en commun avec celui-ci, au moins
25 les deux valeurs les plus élevées en amplitude d'un pic dans le résultat de convolution (figures 6a, 6b);

i) la détermination de la situation et de la hauteur de la courbe normalisée ainsi construite;

j) l'identification et la quantification du
30 constituant associé audit pic isolé à partir de cette situation et de cette hauteur au moyen de la dispersion et de la sensibilité de mesure connues du dispositif.

2. Dispositif suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la grandeur de l'intervalle d'interrogation à l'endroit du pic standard précité vaut environ
35 0,4 fois ladite largeur à mi-hauteur.

3. Dispositif suivant l'une des revendications

1 ou 2, caractérisé en ce que pour le traitement d'au moins un premier et un deuxième pics pour partie chevauchants, il permet, en outre les opérations suivantes:

05 k) de déterminer le premier pic dans le résultat de convolution de l'échantillon à plusieurs constituants, par construction, en négligeant le deuxième pic, de la courbe normalisée décalée et adaptée en hauteur qui a, en commun avec ce premier pic, au moins les deux valeurs les plus élevées en amplitude et, chaque fois,

10 l) de corriger le résultat de convolution afin de construire pour les courbes normalisées déterminées chaque fois le plus récemment pour les pics respectifs à l'exception d'un dernier, la courbe normalisée décalée et adaptée en hauteur qui présente, en commun avec ce dernier pic, au moins les deux valeurs les plus élevées en
15 amplitude corrigée (figure 7);

m) la production d'un signal d'arrêt lorsqu'un résultat convergent est atteint ou après l'exécution d'un nombre prédéterminé desdites corrections.

PL. 1/5

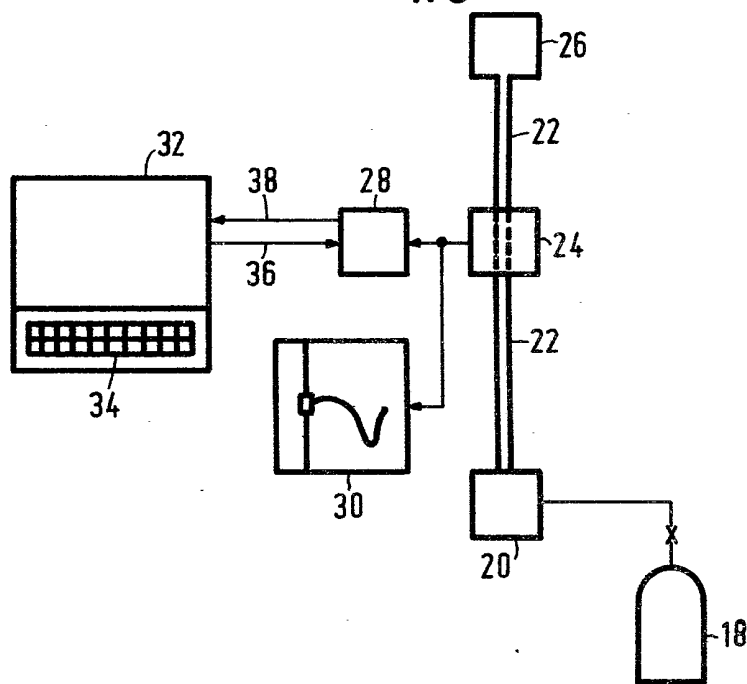


FIG. 1

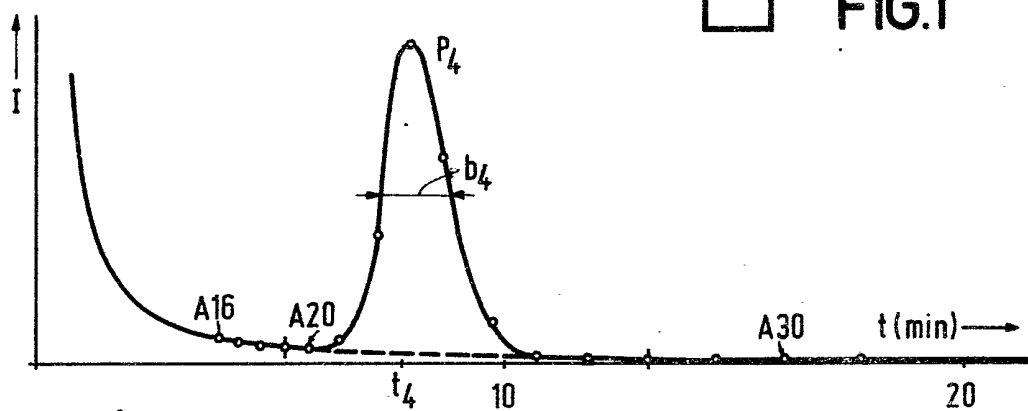


FIG. 2a

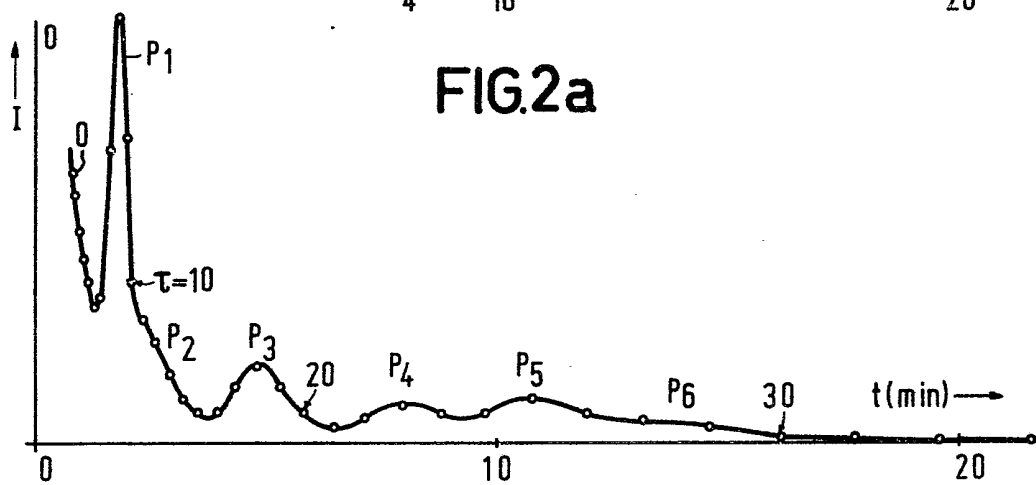


FIG. 2b

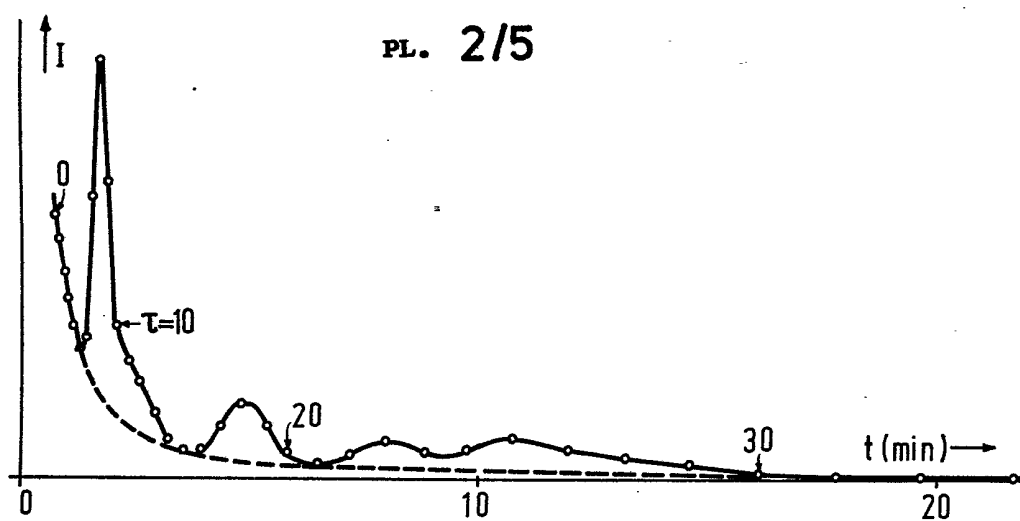


FIG.3a

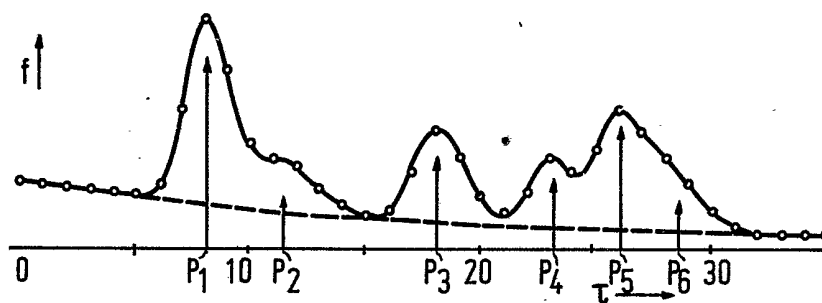


FIG.3b

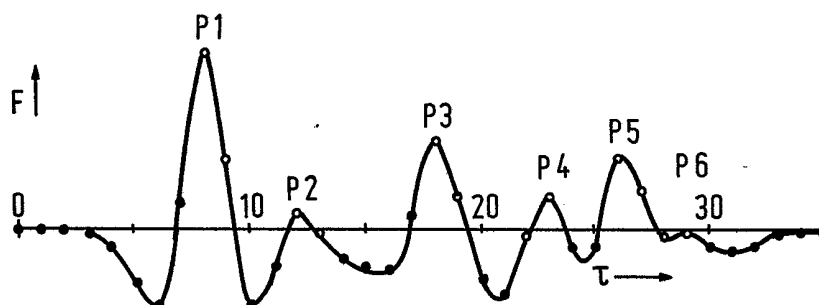


FIG.3c

PL. 3/5

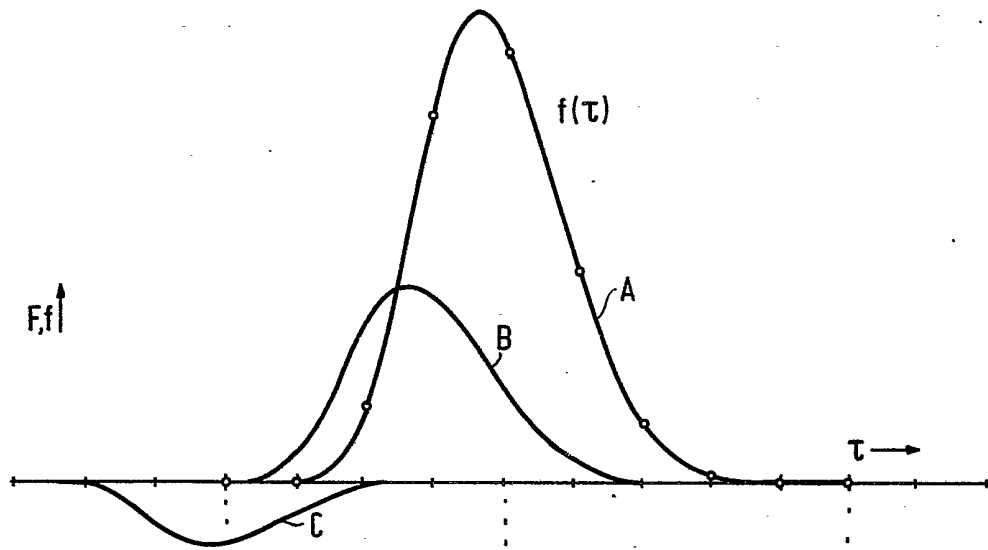


FIG.4a

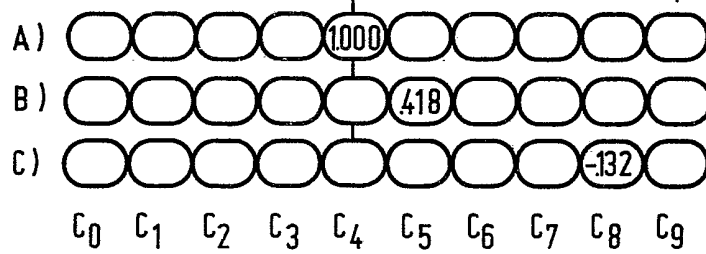


FIG.4b

PL. 4/5

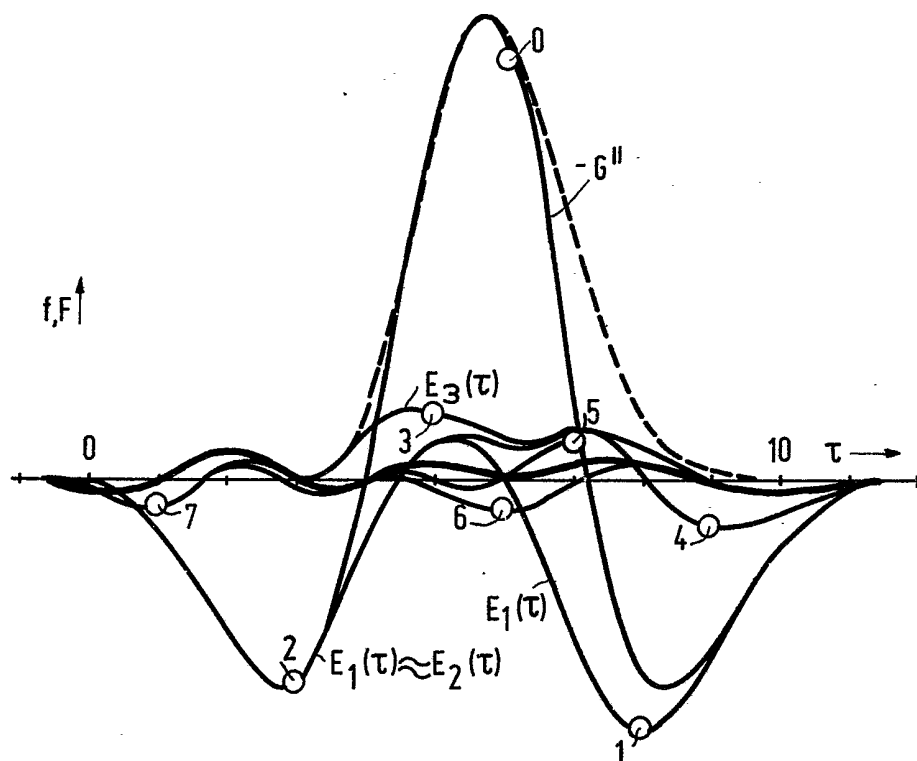


FIG. 5a

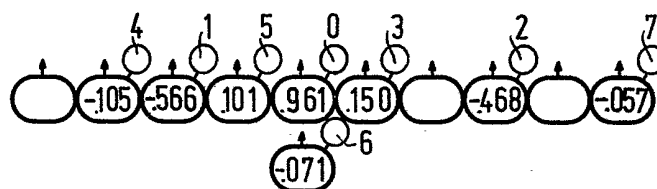


FIG. 5b

PL. 5/5

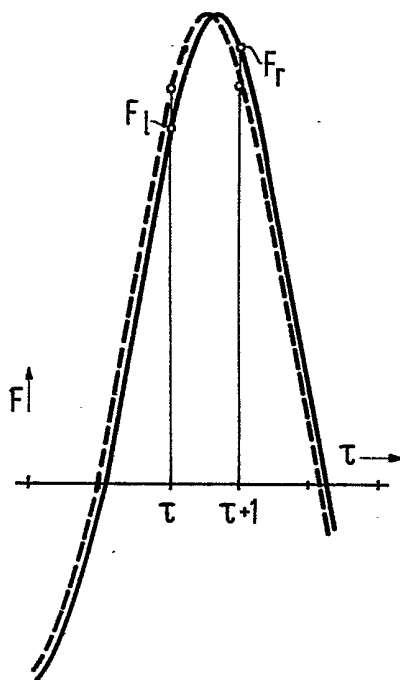


FIG. 6a

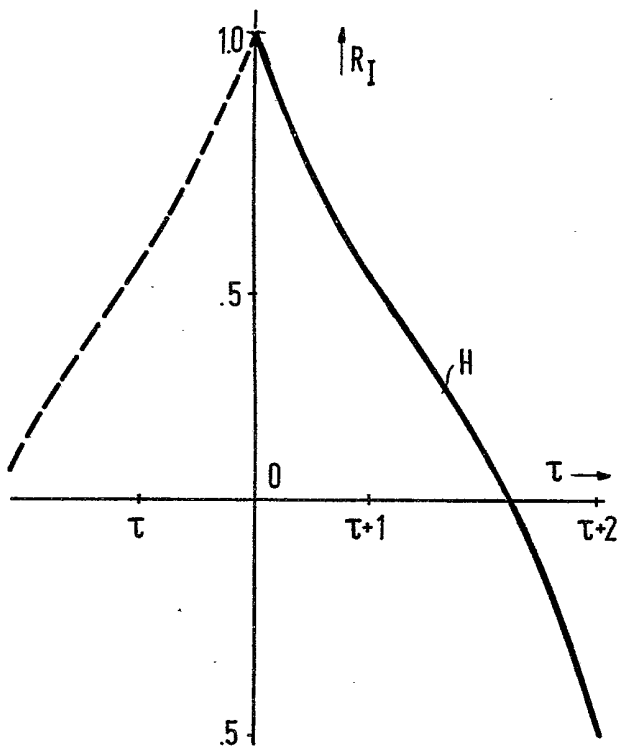


FIG. 6b

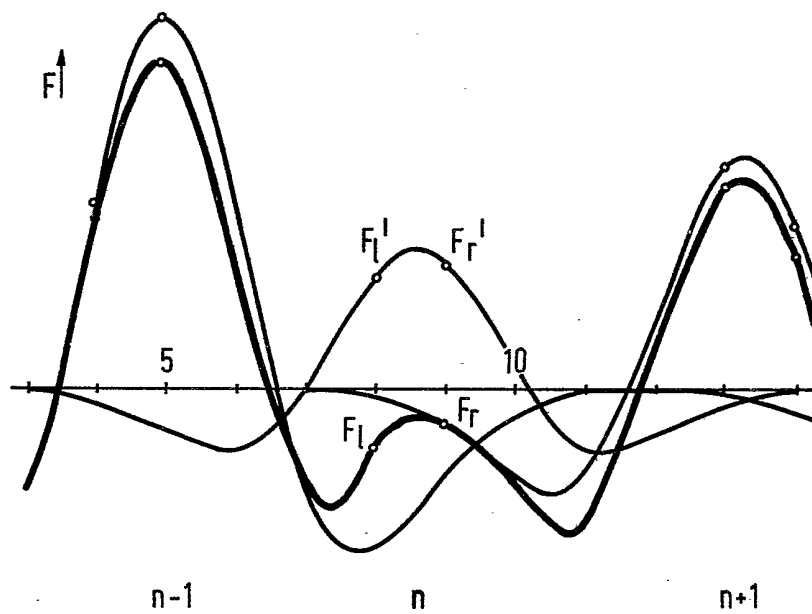


FIG. 7