



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

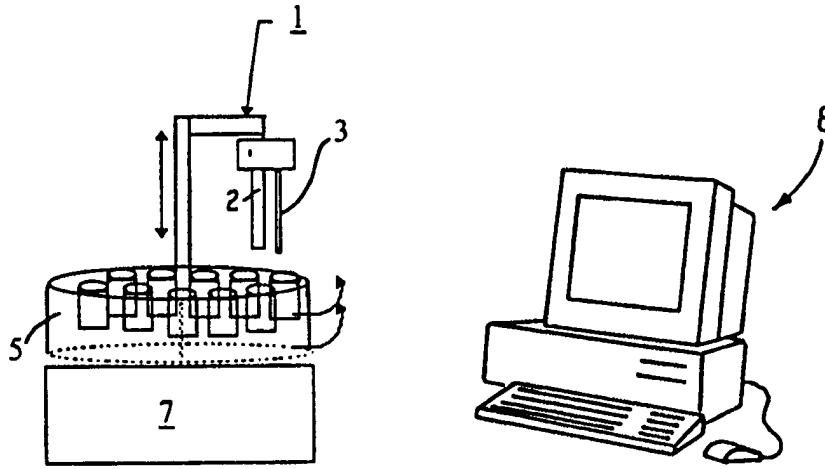
(51) Classification internationale des brevets ⁶ : G01N 33/14, 33/02	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/39648 (43) Date de publication internationale: 11 septembre 1998 (11.09.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00449		(81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Date de dépôt international: 6 mars 1998 (06.03.98)		
(30) Données relatives à la priorité: 97/02668 6 mars 1997 (06.03.97) FR		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): ALPHA M.O.S. [FR/FR]; 20, avenue Didier Daurat, F-31400 Toulouse (FR).		
(72) Inventeurs; et		
(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): MIFSUD, Jean-Christophe [FR/FR]; 12, rue de Tananarive, F-31000 Toulouse (FR). LUCAS, Quitterie [FR/FR]; 8, rue du Pont de Tunis, F-31000 Toulouse (FR).		
(74) Mandataires: JOLY, Jean-Jacques etc.; Cabinet Beau de Loménie, 158, rue de l'Université, F-75340 Paris Cedex 07 (FR).		

(54) Title: APPARATUS AND METHOD FOR CHARACTERISING LIQUIDS

(54) Titre: APPAREIL ET PROCEDE DE CARACTERISATION DE LIQUIDES

(57) Abstract

The invention concerns an apparatus and a method for characterising liquids using liquid sensors of different types of technology, to produce characterising data based on the set of output signals derived from these sensors when they are soaked in a sample of the liquid. The set of sensors can include: lipid sensors, quartz microbalance sensors, ion-selective electrodes, biosensors, chemical microelectrodes or, in certain particular applications, optical fibre base sensors. The output signals derived from the different sensors are standardised with reference to values predetermined by previous standardisation during which the sensors have been soaked in at least one reference liquid sample.



(57) Abrégé

Un appareil et un procédé de caractérisation de liquides emploient des capteurs liquides de types de technologies différentes, afin de générer des données de caractérisation à partir de l'ensemble des signaux de sortie provenant de ces capteurs lorsqu'ils sont trempés dans un échantillon du liquide. Le jeu de capteurs peut comprendre: des capteurs lipidiques, des capteurs microbalance à quartz, des électrodes sélectives d'ions, des biocapteurs, microélectrodes chimiques ou alors, dans certaines applications particulières, des capteurs à base de fibre optique. Les signaux de sortie provenant des capteurs différents sont normalisés par rapport à des valeurs déterminées dans une opération préalable d'étalonnage au cours de laquelle les capteurs ont été trempés dans au moins un échantillon liquide de référence.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lithuanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

APPAREIL ET PROCEDE DE CARACTERISATION DE LIQUIDES

La présente invention concerne des procédés et des appareils destinés à caractériser des liquides, c'est-à-dire des procédés et des appareils capables de générer des données caractérisant un échantillon de liquide qui leur est présenté. Elle concerne, notamment, des procédés et des appareils visant à distinguer des produits liquides les uns des autres et/ou à identifier des liquides. Elle permet, entre autres, un contrôle qualité de matrices liquides ultra rapide.

Il est souvent nécessaire de caractériser des échantillons de liquide, par exemple, pour le contrôle qualité de matrices liquides telles que l'eau, le lait, les vins, etc., et dans des domaines aussi variés que l'agro-alimentaire, la cosmétique, l'environnement et le domaine médical. Les techniques classiques employés à cette fin sont la chromatographie liquide, GC/MS (chromatographie gazeuse + spectrométrie de masse) ou de l'électrophorèse capillaire ou l'analyse effectuée utilisant des électrodes sélectives d'ions. De tels procédés caractérisent les échantillons tout en déterminant la composition chimique de celles-ci ou, au moins, la teneur de l'échantillon en un composé particulier.

De tels méthodes sont longues et coûteuses à mettre en oeuvre. Le temps d'analyse moyen en chromatographie liquide, par exemple, se situe entre 10 et 20 minutes. Par ailleurs, la plupart du temps une préparation de l'échantillon est nécessaire.

Dans le but de réduire le temps nécessaire à la caractérisation de liquides, certains chercheurs ont proposé d'adopter une approche basée non pas sur l'identification des composants faisant partie du liquide mais sur une caractérisation globale du liquide. Cette approche consiste en l'utilisation de capteurs sensibles à de multiples composants à la fois, qui génèrent des signaux représentatifs du liquide, et en l'emploi de techniques de reconnaissance de motifs pour créer à partir de ces signaux "une empreinte" du liquide (c'est-à-dire des données caractérisant le liquide).

Par exemple, dans l'article "Tasting of beverages using an electronic tongue based on potentiometric sensor array" par Legin et al (Eurosensors X, Leuven, Belgique, 8-11 septembre 1996), il est décrit un appareil destiné à une utilisation dans le contrôle qualité de boissons, cet appareil comportant un groupe de capteurs chimiques à l'état solide. La caractérisation d'aliments est traitée dans le livre "Characterisation of Food:

emerging methods" (ed. A.G.Gaonkar, Elsevier Science, 1995), dans le seizième chapitre duquel on propose des capteurs lipidiques dont le changement de tension varie en présence de liquides possédant des caractéristiques gustatives différentes.

Cependant, jusqu'à ce jour aucun appareil de détection par empreinte dans des matrices liquides n'a résulté des différentes propositions théoriques. Une des raisons qui expliquerait ce manque consiste en ce fait que, dans la pratique, tout appareil de caractérisation de liquides doit posséder une capacité de discrimination élevée d'où une capacité assez grande de différencier des liquides différentes. On a découvert que les capteurs doivent être non ou peu spécifiques, la détection d'un composé donné provient donc de facteurs croisés de capteurs. Dans les dispositifs qui ont été proposés jusqu'à maintenant, les capteurs sont trop sélectifs et spécifiques pour permettre la détection rapide d'un composé donné.

La présente invention à pour objet un procédé et un appareil de caractérisation de liquides possédant une haute résolution et capables d'arriver rapidement à une caractérisation fiable d'un échantillon de liquide, cela par la mise au point de capteurs non sélectifs, à la spécificité large, et le croisement de capteurs de différents types de technologies. Dans le cas où parmi le groupe de capteurs employés il existe une pluralité de capteurs d'un même type de technologie, il peut s'avérer avantageux de fabriquer ces derniers en utilisant des modes de déposition différents afin d'obtenir différentes épaisseurs de revêtement ou d'élément sensible et, donc, des capteurs dont la spécificité varie.

Plus particulièrement, la présente invention prévoit un procédé et un appareil selon lesquels au moins une électrode de mesure destinée(s) à être trempée(s) dans un échantillon de liquide à caractériser est doté (ou sont dotées) de capteurs d'au moins deux types de technologies différents, c'est-à-dire, des capteurs possédant des réactions physique ou chimique respectives de natures différentes lors de l'immersion du capteur concerné dans un liquide. Les signaux de sortie de ces capteurs utilisés dans l'appareil selon l'invention sont saisies et traitées afin de déterminer une empreinte pour le liquide concerné.

Un des avantages principaux de la présente invention consiste en ses capacités de résolution et de discrimination élevées obtenues grâce à l'utilisation de signaux provenant de capteurs liquides de plusieurs types de technologies.

De préférence, les capteurs de types de technologie différents sont choisis dans le groupe consistant en des capteurs lipidiques, des quartz microbalances, des capteurs à dispositif à onde acoustique de surface, aussi connus sous le nom de dispositifs SAW, des capteurs sélectifs d'ions, des biocapteurs, et des microcapteurs chimiques. Les capteurs des technologies de ce groupe sont non ou peu sélectifs, c'est-à-dire qu'au lieu de réagir à un seul composant de l'échantillon ou à une seule qualité gustative principale (sucré, salé etc.) ils réagissent de façon plus globale au "goût" du liquide. En d'autres termes, chaque capteur réagit à plusieurs des qualités gustatives principales. (Ce groupe pourrait être agrandi en cas de développement de capteurs selon un nouveau type de technologie.) Quand ces capteurs sont trempés dans un liquide leurs propriétés électriques ou piézoélectrique changent, par exemple, la tension, la résistance électrique, la fréquence d'oscillation, etc.

Les échantillons de liquides interagissent avec des capteurs de types de technologies différentes selon des procédés chimiques ou physiques de nature différente. Les signaux de sortie des capteurs respectifs de technologies différentes reflètent, donc, des propriétés différentes des échantillons de liquides et/ou des composants de celles-ci. L'utilisation de plusieurs technologies entraîne, lors de l'analyse de liquides différents, une augmentation de la variabilité des signaux et augmente donc la capacité de discrimination de l'appareil.

Dans certaines applications il peut s'avérer utile d'associer des capteurs de types de technologie différents à des capteurs d'un seul type de technologie comportant des couches déposées selon des procédés différents. Dans ces capteurs du même type de technologie, de préférence l'épaisseur ou la composition d'au moins une couche sensible respective de ces capteurs varie. Ceci permet d'augmenter encore davantage la capacité de discrimination du système.

Il peut également s'avérer intéressant d'associer, aux signaux provenant des capteurs principaux, des données complémentaires de l'analyse chimique classique telles

que le pH, le taux d'oxygène, le taux de CO₂, le taux de chlore, la mesure d'un composé précis ou enfin la couleur.

Le procédé et l'appareil selon la présente invention donnent en quelques secondes un résultat équivalent à celui fourni après 10 à 20 minutes par un système de chromatographie. En outre, selon la présente invention aucune préparation de l'échantillon n'est nécessaire.

Les instruments selon les modes de réalisation préférés de l'invention permettent d'avoir une empreinte caractérisant un échantillon de liquide et de le comparer à une base d'apprentissage ou banque de données afin de détecter ou identifier le liquide concerné. Cette base d'apprentissage ou banque de données est établi au cours d'une phase d'apprentissage du système. Une fois la phase d'apprentissage du système accompli, celui-ci peut être utilisé par une personne n'ayant aucune formation dans le domaine de l'analyse.

Les instruments selon les modes de réalisation préférés de l'invention permettent une caractérisation ultra rapide de liquides. Ils offrent une variété très étendue d'applications dans des domaines tels que le contrôle qualité de matrices liquides ainsi que dans beaucoup d'autres domaines dont quelques exemples sont énumérés à la fin de la description. Ces instruments permettent des mesures quantitatives et qualitatives en associant des capteurs liquides non spécifiques, de plusieurs types de technologies ou de procédés de dépôt, et préférentiellement de l'intelligence artificielle type réseau de neurones ou logique floue ou encore de procédés dits "chémometriques" permettant la reconnaissance des empreintes de chaque échantillon et, donc, de chaque qualité.

Ces instruments permettent aussi de faire des corrélations très rapides entre des mesures effectuées par l'appareil et des goûts détectés par des panels sensoriels - une indication de l'évaluation des goûts par le panel sensoriel étant fourni à l'instrument au cours de la phase d'apprentissage.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, il y a une phase d'étalonnage préalable du système. Ceci consiste en la saisie des valeurs des signaux de sortie provenant des capteurs différents lorsque ceux-ci sont trempés dans un ou plusieurs échantillons de référence. Ces produits servent à encadrer les produits à analyser de manière à suivre et corriger la dérive des capteurs au cours du temps.

Les échantillons de référence sont constituées de manière avantageuse de produits composant la matrice qui sera analysée par la suite. Par exemple, dans le cas d'une analyse effectuée sur un vin, les produits de référence peuvent consister en l'acide succinique, l'acide citramalique et l'acide galacturonique. Dans le cas d'analyse 5 d'aliments, les échantillons de référence peuvent correspondre à des qualités gustatives particulières telle que l'amer, le sucré, le salé, et l'acide, ou à d'autres qualités chimiques ou qualitatives. Dans d'autres applications il convient d'utiliser en tant qu'échantillon de référence des sels ou bien des produits naturels constituant le produit à analyser.

L'intensité des signaux de sortie provenant des capteurs dépend de la 10 concentration du liquide objet de l'analyse. Des effets dus à une variation de la concentration du liquide peuvent être compensés, si désiré, en normalisant les signaux de sortie obtenus pour chacun des échantillons.

Par ailleurs, à la suite de mesures, notamment en des matrices grasses telles que 15 des beurres et des huiles, les surfaces des capteurs deviennent moins réactives. Il est ainsi préférable de régénérer les capteurs entre chaque mesure, ou toutes les "x" 20 mesures, en trempant les électrodes de mesure, et éventuellement l'électrode de référence, dans des échantillons de liquides nettoyants appropriés.

On va maintenant décrire des modes de réalisation particuliers de la présente invention, à titre d'exemples non limitatifs, en liaison avec les dessins annexés dans 25 lesquels:

les figures 1A à 1B sont des schémas illustrant la constitution d'un appareil de mesure automatique selon un mode de réalisation préféré de la présente invention, dans lesquels :

- la figure 1A est un schéma fonctionnel, et
- 25 la figure 1B est un schéma illustrant l'appareillage ;
- la figure 2 est un schéma illustrant la disposition des capteurs sur une électrode de mesure selon le mode de réalisation préféré de la présente invention ;
- la figure 3 est un schéma indiquant les signaux de sortie provenant d'un groupe de capteurs en cas d'analyse d'un échantillon de vin ;

les figures 4A et 4B sont des graphes qui illustrent la capacité accrue de l'appareil selon la présente invention de distinguer entre des échantillons de lait à des stades différents de dégradation, dans lesquelles :

5 la figure 4A est un graphe préparé selon une analyse en composantes principales et illustrant des résultats obtenus en employant une électrode de mesure selon un mode de réalisation de l'invention, et

la figure 4B illustre des résultats comparatifs obtenus en employant une électrode de mesure portant des capteurs d'un seul type de technologie ;

10 la figure 5 est un graphe, préparé selon une analyse de composants principaux, qui illustre la capacité de l'appareil selon la présente invention de distinguer entre des échantillons d'huile à des stades différents de dégradation ; et

les figures 6A et 6B sont des graphes qui illustrent la capacité accrue de l'appareil selon la présente invention de distinguer entre des échantillons de déchets liquides de genres différents, dans lesquelles :

15 la figure 6A est un graphe préparé selon une analyse en composantes principales et illustrant des résultats obtenus en employant une électrode de mesure selon un mode de réalisation de l'invention, et

la figure 6B illustre des résultats comparatifs obtenus en employant une électrode de mesure portant des capteurs d'un seul type de technologie.

20 Le procédé et l'appareil prévus par la présente invention seront maintenant décrits dans leur ensemble à l'aide de la figure 1 qui montre un mode de réalisation d'un appareil automatique de caractérisation de liquides selon l'invention. Plusieurs opérations effectuées par l'appareil automatique pourrait être réalisées de façon manuelle. Cependant, le fonctionnement automatique permet d'assurer une meilleure 25 répétabilité des conditions de mesure et il en résulte des meilleures capacités de discrimination et de résolution pour le système.

Comme on peut le voir sur le schéma fonctionnel de la figure 1A, l'appareil automatique selon ce mode de réalisation est constituée de trois parties principales, une première partie de détection ou d'analyse d'un échantillon de liquide, une deuxième partie de détection et d'amplification des signaux provenant de la première partie du système, et une troisième partie de traitement des signaux acquis par la deuxième partie.

Sur la figure 1B on voit comment ces trois parties du système peuvent se présenter dans la pratique. Plus particulièrement, la première partie du système comprend une tête de mesure 1 dotée d'une (au moins) électrode de mesure 2 et éventuellement d'une électrode de référence 3. Des capteurs liquides 10 de plusieurs types de technologies différentes sont disposés sur l'électrode de mesure 2. Des échantillons de liquides différents sont chargés dans un carrousel 5, doté d'un système chauffant, destiné à tourner afin de positionner chaque échantillon à son tour à côté de la tête de mesure 1. La tête de mesure 1 est disposée à l'extrémité d'un bras motorisé à moyen duquel la tête est déplacée afin d'insérer dans, et d'enlever de, l'échantillon de liquide, les électrodes de mesure et de référence 2, 3. La deuxième partie du système comprend des circuits électroniques 7 de détection et d'amplification des signaux provenant des capteurs 10, de types connus. La troisième partie du système est constituée, normalement, par un ordinateur ou système informatique 8 dont le mode de fonctionnement est commandé par un logiciel approprié. Ce système informatique 8 réalise le traitement des signaux émanant des capteurs 10 afin de générer des données caractérisant l'échantillon à tester.

Avant de considérer des caractéristiques préférées du système dans son ensemble, on va tout d'abord décrire la tête de mesure 1 plus en détails, en se référant à la figure 2.

Comme on peut le voir sur la figure 2, la tête de mesure 1 consiste en un cylindre plein sur lequel sont agencés des détecteurs ou capteurs 10, disposés sur un support, et une électrode de référence 3. L'ensemble des capteurs 10 et leur support constitue l'électrode de mesure 2. L'électrode de référence peut être séparée ou solidaire du support des capteurs 10.

Il n'est pas obligatoire que les capteurs se trouvent tous sur un même support, ceux-ci peuvent être disposés sur des supports différents. De même, l'électrode de référence est nécessaire en cas d'utilisation de capteurs lipidiques ou de capteurs de type électrochimique, mais peut être omise dans d'autres cas. L'électrode de référence peut être solidaire ou non avec le support ou l'un des supports portant les capteurs.

Selon la présente invention, le système est muni de capteurs de plusieurs types de technologies différentes. Les technologies différentes qui sont les plus intéressantes

à cet égard comportent : les capteurs dits "capteurs lipidiques", les quartz microbalances, les capteurs à dispositif à onde acoustique de surface, aussi connus sous le nom de dispositifs SAW, les électrodes sélectives d'ions, les microélectrodes chimiques, les biocapteurs et, dans certaines applications très particulières, les capteurs 5 à base de fibre optique.

Les capteurs à dispositif à onde acoustique de surface peuvent être préférés aux capteurs quartz micro balance en raison de leur meilleure sensibilité.

Dans le cas d'utilisation de capteurs lipidique, le signal mesuré consiste en la différence de tension existant entre ces capteurs et la tension de l'électrode de référence 10 3 (ce dernier étant, typiquement, une électrode en argent). Des capteurs lipidiques sont fabriqués, typiquement, selon un procédé tel que le suivant:

les lipides (par exemple, le phosphate de dioctyle, le cholestérol, l'acide oléique, l'alcool décyclique, le chlorure de trioctylméthylammonium, etc.) sont mélangés dans un tube avec du poly(chlorure de vinyle) (PVC) et un plastifiant (par exemple du phosphate 15 de dioctyle et de phényle) dissous tous les trois dans du tétrahydrofurane. Ce mélange est ensuite enduit sur une plaque de verre et séché à 30°C par une opération de séchage contrôlé. L'élément sensible ainsi préparé a une épaisseur désirée (par exemple, 200µm) et est connecté à une électrode d'argent.

Des dispositifs piézoélectriques à quartz couramment utilisés dans le domaine 20 des téléphones mobiles se prêtent à une utilisation comme quartz microbalances. En effet, il convient de rappeler que, une fois trempés dans un liquide, la fréquence d'oscillation de ces dispositifs changent selon le liquide. Ces quartz microbalances (QMB) sont fabriquées, généralement, en déposant un revêtement de chromatographie liquide. Ces revêtements sont typiquement du type C18.

25 On peut également utiliser un ou des capteur(s) à dispositif à onde acoustique de surface (dispositifs SAW), dont la technologie est bien connue dans le domaine envisagé et qui ne seront donc pas décrits ici par souci de concision.

Les électrodes sélectives d'ions sont bien connues dans le domaine de l'analyse 30 chimique classique et, donc, il ne seront pas décrits ici. Il suffit de remarquer qu'ils comportent, entre autres, les ISFET et les MEMFET.

Vis-à-vis des microélectrodes chimiques, des biocapteurs et des capteurs à base de fibre optique, des dispositifs connus peuvent être employés.

Il est préférable d'utiliser plusieurs capteurs de chacune des technologies choisies. Les capteurs employés d'une même technologie peuvent être identiques ou 5 différents, selon l'application. La sélection des capteurs est effectuée, notamment, en fonction des molécules présentes dans les matrices liquides à étudier et qui seront analysées par la suite. Pourtant, de manière avantageuse, la sélection s'effectue aussi à partir d'une fonction du logiciel permettant de calculer le pouvoir discriminant des capteurs. Plus particulièrement, le pouvoir discriminant de chacun d'un groupe de 10 capteurs peut être calculé au cours d'une analyse effectuée sur un échantillon semblable à la matrice qui sera étudié par la suite. Les capteurs possédant le pouvoir discriminant le plus élevé seront retenus.

Lorsque l'électrode de mesure 2 est trempée dans un échantillon de liquide, les propriétés électriques et piézoélectriques des capteurs différents vont changer et, un 15 changement correspondant du signal de sortie provenant de chaque capteur se produit. Normalement, ce changement est évolutif dans le temps. Par exemple, la figure 3 montre l'évolution dans le temps des signaux de sortie provenant de 8 capteurs (4 capteurs lipidiques et 4 capteurs quartz microbalance ou des capteurs à dispositif à onde acoustique de surface) qui ont été trempés dans un échantillon de vin.

Une empreinte caractérisant l'échantillon de liquide peut être déterminée à partir 20 de l'ensemble des signaux de sortie provenant des capteurs. Selon les applications, l'empreinte sera basée sur des caractéristiques différentes des signaux de sortie, telle que:

- la valeur du signal de sortie à un moment précis après le commencement de 25 l'opération de mesure (c'est-à-dire après l'insertion de l'électrode de mesure dans l'échantillon de liquide),

- la valeur maximale du signal de sortie au cours d'un intervalle de mesure d'une durée particulière, la relation entre cet intervalle de mesure et le moment d'insertion de l'électrode de mesure dans l'échantillon de liquide étant fixe,

30 - la façon dont le signal de sortie évolue au cours de la période de mesure.

La meilleure empreinte pour caractériser un liquide particulier peut comporter des informations concernant des caractéristiques différentes des signaux de sortie des différents capteurs. Il est préférable d'arrêter son choix de capteurs et de caractéristiques intéressantes des signaux de sortie en fonction de l'application visée, en réalisant une 5 phase préliminaire d'expérimentation utilisant des échantillons de nature ou de qualité connues.

On va maintenant considérer plus en détail l'appareil de la figure 1, en commençant par la partie "échantillonnage".

Les échantillons sont placés dans des récipients placés sur le carrousel 5. 10 Aucune préparation des échantillons n'étant nécessaire, les échantillons (le jus d'orange, le cognac, l'eau, etc.) peuvent être versées tels quels directement dans les récipients ou, si l'on veut, une étape de filtrage ou similaire peut être accomplie au préalable pour les liquides visqueux ou semi visqueux tels que des jus d'orange avec pulpe, des jus de tomate ou des eaux de bassin de décantation. Dans cet exemple, le carrousel 5 comporte 15 des places pour 8 à 20 récipients. Il peut s'avérer utile de munir le carrousel 5 (ou autre conteneur d'échantillons) d'un dispositif de chauffage contrôlé et/ou de moyens d'agitation - dans certaines applications une meilleure reproductibilité des mesures est obtenue lorsque les signaux de sortie provenant des capteurs 10 sont saisis alors que le produit est maintenu à une certaine température et/ou après agitation de l'échantillon. 20 Le carrousel 5 (ou autre conteneur d'échantillons) peut être muni d'un couvercle afin de protéger des échantillons fragiles, le couvercle étant retiré juste avant chaque analyse.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de la présente invention, des échantillons de référence sont chargés sur le carrousel 5. Ces échantillons de référence correspondent à des produits associés au liquide qui sera analysée par la suite 25 et permettent un étalonnage du système afin d'éliminer les effets dus à la dérive des capteurs.

Plus précisément, le ou les électrodes de mesure, et éventuellement l'électrode de référence, sont trempées dans chacun des échantillons de référence et les signaux de sortie des capteurs sont saisis. Les valeurs saisies au cours de cette étape d'étalonnage 30 sont traitées et comparées avec des valeurs déterminées antérieurement au cours d'une analyse effectuée sur des échantillons de la même nature que les échantillons de

référence. Cette comparaison permet de déterminer la transformation ou le calcul nécessaire afin de faire coïncider les données traitées provenant de l'étape d'étalonnage et les données déterminées antérieurement. Par la suite, lors de l'étape de mesure, cette même transformation sera utilisée soit pour normaliser les données résultant du traitement des signaux de sortie des capteurs soit pour normaliser la base 5 d'apprentissage/la banque de données établie pendant la phase d'apprentissage du système.

Comme il a déjà été précisé ci-dessus, la nature des échantillons de référence dépend de la nature de la matrice à caractériser. Dans le cas de caractérisation 10 d'aliments, il convient souvent d'utiliser en tant qu'échantillons de référence des produits qui correspondent à des qualités gustatives principales. On peut utiliser, par exemple, pour le sucré un échantillon de sucre, ou de préférence une solution 10^{-4} M de glucose, pour l'acide un échantillon d'acide chlorhydrique 0,1 M, ou 10^{-4} M pour le salé une solution de chlorure de sodium 10^{-2} M (NaCl), et pour lamer une solution 0,1 M de 15 quinine ou de préférence une solution 10^{-3} M d'aspirine ou, pour des applications visant des cafés ou des boissons carbonatées, de caféine. D'autres composés peuvent aussi être utilisés en fonction de l'application visée : notamment l'aspartam en cas d'application concernant les boissons à faible teneur en calories ("boissons light"), l'acide succinique, l'acide citramalique ou l'acide galacturonique en cas d'analyse du vin et, dans d'autres 20 cas, des sels ou des produits naturels constituant le produit à analyser.

Il est préférable, aussi, de charger dans le carrousel 5 d'autres échantillons, tels que des solutions d'éthanol ou de butanol à 5%, permettant une régénération rapide des surfaces des capteurs en cas d'empoisonnement partiel, notamment dans le cas de matières grasses (beurres, huiles, ...) et permettant donc le rinçage de la tête de mesure. 25 Le rinçage ou nettoyage des surfaces des capteurs consiste, de préférence, en le trempage des capteurs dans de l'eau pendant une période de 2 à 5 minutes. D'autres liquides qui peuvent être utilisés avantageusement pour ce trempage sont une solution de 80% d'éthanol avec 20% d'eau ; ou une solution de 20% de butanol avec 80% d'eau ; ou une solution de 20% d'éthanol avec 80% d'eau.

30 Comme cela a été précisé ci-dessus, le système informatique réalise un traitement des signaux de sortie provenant des capteurs afin de caractériser, de détecter

ou de reconnaître le liquide à tester. Ce traitement comporte l'établissement d'une banque de données et/ou une base d'apprentissage ainsi qu'un classement de l'échantillon en cours d'analyse effectué utilisant la banque de données et/ou la base d'apprentissage. Des méthodes statistiques connues d'analyse multidimensionnelle peuvent être appliquées, ainsi que des procédés dits "chémométriques". Une intelligence artificielle de type "réseau de neurones" est particulièrement utile lorsqu'il s'agit de la reconnaissance de liquides.

Les méthodes statistiques et chémométriques ainsi que les procédés de traitement à base de réseaux de neurones sont bien connus - voir, par exemple, les références suivantes : G. Saporta "Probabilités, Analyse de données et Statistiques" (Editions Technip, 1990, Paris, pp. 165-179) ; J. Héault et al. "Réseaux Neuronaux et traitement du Signal" (Traité des nouvelles technologies, série traitement du signal, Editions HERMES, 1995, Paris) ; A. Hierlemann et al. "Sensors update", Volume 2 (Editions H. Baltes, W. Göpel, J. Hesse, Edition VCH, 1996, pp. 121-155 "Pattern recognition and multicomponent analysis"). Par conséquent, ces méthodes et procédés ne seront pas décrits ici plus en détail.

Dans cette mode de réalisation, le système informatique 8 commande le déroulement de chaque opération de mesure du système et, éventuellement, commande la réalisation des phases d'étalonnage et/ou d'apprentissage. Ainsi, par moyen du bras robotisé, le système informatique 8 contrôle l'agitation des flacons (par exemple, par agitation magnétique) et leur stabilisation, ainsi que le rinçage de la tête de mesure. Le système informatique 8 contrôle, également, le temps de détection, l'acquisition des signaux, le traitement des données linéaires (statistique) ou non linéaire (réseau de neurones), et la visualisation des signaux (par exemple sur un moniteur) sous forme de courbes, de graphes ou toute autre forme convenable.

On va maintenant décrire des résultats d'analyses effectuées en utilisant un exemple d'un appareil selon la présente invention.

Exemple 1 - Détection de la dégradation du lait (Figs.4A et 4B)

Les figures 4A et 4B sont des graphes représentant chacune les résultats d'une analyse en composantes principales effectuée sur un jeu respectif de signaux de sortie provenant des capteurs présents sur une électrode de mesure respective trempée

successivement dans plusieurs échantillons différents de lait. La figure 4A concerne des résultats obtenus en utilisant une électrode de mesure selon la présente invention. La figure 4B concerne des résultats obtenus en employant une électrode de mesure portant des capteurs d'un seul type de technologie.

5 Les échantillons de lait étaient de trois qualités différentes : du lait frais, du lait fermenté et du lait en voie de fermentation. Cette expérience sert à l'apprentissage du système en la reconnaissance d'échantillons de lait de qualités différents. Dans cet exemple, 18 échantillons ont été utilisés de chaque qualité de lait afin de mesurer la variabilité au sein de chaque groupe. Cependant, le nombre d'échantillons employés
10 lors de l'apprentissage doit être au minimum égal au nombre de capteurs utilisés.

Dans cette expérience, l'électrode de mesure selon l'invention comportait 4 capteurs lipidiques et 4 capteurs ISFET dont les caractéristiques étaient les suivantes:

Capteur lipidique 1: couche sensible d'épaisseur 150 µm, en dioctyl phosphate, déposée par atomisation.

15 Capteur lipidique 2: couche sensible d'épaisseur 300 µm, en acide oléique, déposée par atomisation.

Capteur lipidique 3: couche sensible d'épaisseur 200 µm, en alcool décyclique, déposée par atomisation.

20 Capteur lipidique 4: couche sensible d'épaisseur 400 µm, en trioctylméthylammonium, déposée par atomisation.

Capteur ISFET 1: 20AgI-40Ag₂S-40GeS₂, membrane préparée selon le technique photolithographique.

Capteur ISFET 2: PbI₂-Ag₂S-As₂S₃, membrane préparée selon le technique photolithographique.

25 Capteur ISFET 3: AgCl-Ag₂S, membrane préparée selon le technique photolithographique.

Capteur ISFET 4: Sb_{métal}, membrane préparée selon le technique photolithographique.

Cette électrode de mesure et une électrode de référence en argent étaient
30 trempées dans chaque échantillon de lait pendant une période de 15 secondes. Les signaux de sortie de chaque capteur, et de l'électrode de référence, étaient saisies dès

l'insertion des électrodes dans chaque échantillon de lait et ils étaient mesurés toutes les secondes pendant une période de 120 secondes. Les signaux de sortie provenant des capteurs lipidiques étaient normalisés par déduction de la tension du signal de sortie de l'électrode de référence. Les valeurs maximales des signaux de sortie des capteurs pendant l'intervalle de saisie étaient déterminées et faisaient alors l'objet d'une analyse en composantes principales. Selon cette analyse, l'information apportée par l'ensemble des capteurs est reportée sur deux axes, comme on peut le voir sur le graphe de la figure 4A. Ce calcul emploie une des méthodes d'analyse statistique multivariée dite "chémométrique".

A titre d'exemple comparatif, l'expérience décrite ci-dessus était répétée en utilisant une électrode de mesure portant seulement cinq capteurs QMB dont les revêtements étaient semblables à ceux des capteurs QMB utilisés dans l'exemple 3 décrit ci-dessous. Les résultats de cette expérience sont illustrés sur la figure 4B.

D'après le graphe de la figure 4A on voit clairement que le système selon l'invention a su différencier les différents échantillons de lait en fonction de leur qualité, regroupant les échantillons en trois groupes ou territoires différents A, B et C selon leur qualité. De plus, il ressort clairement d'une comparaison des figures 4A et 4B que l'appareil selon la présente invention permet de différencier des échantillons de nature différente tandis qu'un appareil muni d'une électrode portant des capteurs d'un seul type de technologie arrive moins bien à distinguer nettement les classes différentes, ce qui prouve l'intérêt d'utiliser des technologies différentes.

Si le système selon l'invention est destiné non seulement à classer des échantillons dans des groupes mais aussi à identifier les groupes, alors les territoires formées par l'analyse statistique doivent être correlés avec des données extérieures telles des autres données chimique ou des évaluations provenant d'un panel sensoriel. Les classes reconnues par le système ainsi que les données extérieures associées à celles-ci lors de la phase d'apprentissage servent à établir un modèle pour utilisation pendant la phase d'analyse.

Lors de la phase d'analyse, des échantillons inconnus sont analysés et les signaux de sortie obtenus sont injectés dans le système. Ces échantillons sont alors classés dans une des classes précédemment définies. Dans cet exemple concernant du lait, chaque

territoire a été corrélé à une qualité de lait. Chaque échantillon inconnu est replacé dans un de ces territoires et sa qualité est donc connu.

Exemple 2 - Détection de la dégradation d'huile (Fig.5)

Le graphe de la figure 5 illustre un contrôle qualité effectué sur des échantillons 5 d'huile et réalisé de manière similaire à l'expérience décrite précédemment.

Dans la présente expérience, plusieurs échantillons d'huile étaient testés, notamment des échantillons d'huile saine, d'huile rance et d'huile oxydée. Encore une fois, si cette expérience correspond à la phase d'apprentissage du système visant à établir un modèle, le nombre d'échantillons utilisés n'est pas important du moment où le 10 nombre d'échantillon par classe soit équilibré, que le nombre d'analyses soit supérieur au nombre d'échantillons et que les échantillons soient représentatifs de la matrice qui sera analysée par la suite.

L'électrode de mesure utilisé dans cette expérience portait 6 capteurs lipidiques et 4 quartz microbalances dont les caractéristiques étaient les suivantes:

- 15 Capteur lipidique 1: couche sensible d'épaisseur 200 µm, en dioctyl phosphate, déposée par seringue.
- Capteur lipidique 2: couche sensible d'épaisseur 150 µm, en acide oléique, déposée par atomisation.
- 20 Capteur lipidique 3 couche sensible d'épaisseur 200 µm, en alcool décyclique, déposée par atomisation.
- Capteur lipidique 4 couche sensible d'épaisseur 300 µm, en trioctylméthylammonium, déposée par atomisation.
- Capteur lipidique 5 couche sensible d'épaisseur 100 µm, en cholestérol, déposée par atomisation.
- 25 Capteur lipidique 6 couche sensible d'épaisseur 400 µm, en cholestérol, déposée par seringue.
- Capteur QMB 1: couche sensible d'épaisseur 300 µm, en phase octadécyl et cyano sur silice 5µm, déposée par trempage.
- 30 Capteur QMB 2: couche sensible d'épaisseur 150 µm, en phase polystyrène sulfonate basé sur une résine, déposée par trempage.

Capteur QMB 3: couche sensible d'épaisseur 200 µm, en phase phényl liée à un polymère sous forme de gel, déposée par trempage.

Capteur QMB 4: couche sensible d'épaisseur 250 µm, en phase diamine sur phase de silice 5µm, déposée par trempage.

5 L'électrode de mesure et une électrode de référence en argent étaient trempées dans chaque échantillon d'huile pendant une période de 60 secondes. Les signaux de sortie de chaque capteur, et de l'électrode de référence, étaient saisies dès l'insertion des électrodes dans chaque échantillon d'huile et ils étaient mesurés toutes les secondes pendant une période de 120 secondes. Les signaux de sortie provenant des capteurs 10 lipidiques étaient normalisés par soustraction de la tension du signal de sortie de l'électrode de référence. Les valeurs maximales des signaux de sortie des capteurs pendant l'intervalle de saisie étaient déterminées et faisaient alors l'objet d'une analyse en composantes principales comme dans l'exemple précédent. Les résultats de cette analyse sont indiqués sur la figure 5.

15 D'après le graphe de la figure 5 on voit clairement que le système a su différencier les différentes échantillons d'huile en fonction de leur qualité.

On notera que les mesures effectuées dans cet exemple auraient tout aussi bien pu être réalisées en utilisant à la place des capteurs QMB des capteurs à dispositif à onde acoustique de surface, au même en utilisant une combinaison de capteur(s) à 20 dispositif à onde acoustique de surface et de capteur(s) QMB.

Exemple 3 - Différenciation entre des genres différents de pollution (Figs.6A et 6B)

Les graphes des figures 6A et 6B illustrent un contrôle qualité effectué sur des échantillons d'eau, pour la plupart polluées, et réalisé de manière similaire à la première 25 exemple décrit précédemment.

Dans la présente expérience, plusieurs échantillons d'eau étaient testées, notamment des échantillons d'eau non polluée, d'eau polluée par le diesel, d'eau polluée par le géosmine, d'eau polluée par des trichlorophénols, et d'eau polluée par l'isobornéol de méthyle (MIB).

L'électrode de mesure selon l'invention utilisé dans cette expérience portait 5 capteurs quartz microbalances et 3 capteurs ISFET. Il n'y avait pas d'électrode de référence. Les caractéristiques des capteurs étaient les suivantes:

- 5 Capteur QMB 1: couche sensible d'épaisseur 300 µm, en phase octadécyl et cyano sur silice 5µm, déposée par trempage.
- Capteur QMB 2: couche sensible d'épaisseur 150 µm, en phase polystyrène sulfonate basé sur une résine, déposée par trempage.
- 10 Capteur QMB 3: couche sensible d'épaisseur 200 µm, en phase phényl liée à un polymère sous forme de gel, déposée par trempage.
- Capteur QMB 4: couche sensible d'épaisseur 250 µm, en phase diamine sur phase de silice 5µm, déposée par trempage.
- 15 Capteur QMB 5: couche sensible d'épaisseur 100 µm, en phase octadécyl sur silice 5µm, déposée par trempage.
- Capteur ISFET 1: en $\text{PbI}_2\text{-Ag}_2\text{S}\text{-As}_2\text{S}_3$, membrane préparée selon le technique photolithographique.
- 20 Capteur ISFET 2: en $\text{AgCl}\text{-Ag}_2\text{S}$, membrane préparée selon le technique photolithographique.
- Capteur ISFET 3: en $\text{Sb}_{\text{métal}}$, membrane préparée selon le technique photolithographique.
- 25 L'électrode de mesure était trempée dans chaque échantillon d'eau pendant une période de 90 secondes. Les signaux de sortie de chaque capteur étaient saisis dès l'insertion des électrodes dans chaque échantillon d'eau et ils étaient mesurés toutes les secondes pendant une période de 120 secondes. Les valeurs maximales des signaux de sortie des capteurs pendant l'intervalle de saisie étaient déterminées et faisaient alors l'objet d'une analyse en composantes principales comme dans les autres exemples. Les résultats de cette analyse sont indiqués sur la figure 6A.

De même que pour l'exemple précédent, les capteurs QMB peuvent être remplacés par des capteurs à dispositif à onde acoustique de surface.

A titre d'exemple comparatif, cette expérience était répétée en utilisant une 30 électrode de mesure portant seulement les Capteurs QMB 1 à 5 mentionnés ci-dessus. Les résultats de cette expérience sont illustrés sur la figure 6B. D'après le graphe de la

figure 6A on voit clairement que le système selon l'invention a su différencier les différentes échantillons d'eau en fonction de la nature de la pollution concernée. De plus, en comparant les figures 6A et 6B il est clair que l'utilisation de capteurs de types de technologies différents a permis à l'appareil selon l'invention d'améliorer la 5 différenciation entre des échantillons qui ne sont pas capables de différenciation lorsque l'électrode de mesure porte des capteurs d'un seul type de technologie.

Même si les exemples donnés ci-dessus concerne des opérations de contrôle qualité de matrices liquides particulières, il faut comprendre que la présente invention peut s'appliquer au contrôle qualité d'autres matrices liquides et elle peut s'appliquer 10 dans bien d'autres domaines. Par exemple :

en agro-alimentaire, quelques-unes des différentes applications sont :

- la détection de bactéries
- le contrôle qualité des boissons alcooliques (bières, cognac, whisky, etc.) et non alcooliques (tels que le jus de fruits, le thé, le café, etc.)
- le contrôle qualité d'huiles alimentaires et des graisses animales fondues (beurres, margarines, problème de rancidité)
- le contrôle de taux d'andostenone dans le sang de porc permettant l'élimination de viande atteinte de "Boar Taint"

dans le domaine des cosmétiques :

- contrôle qualité des parfums et autres lotions
- contrôle qualité de matières premières (huiles essentielles, etc.)

dans le domaine de l'environnement, les applications sont aussi extrêmement large:

- surveillance des circuits de distribution d'eau potable et des traitements des eaux usées
- surveillance des milieux aquatiques tels que des rivières et les milieux marins
- surveillance des déchets d'usine
- détection des pesticides.

30 dans le domaine de la chimie :

- contrôle qualité des solvants

- discrimination des origines de fuels et quantification des niveaux de taux de soufre.

dans le domaine médical :

- diagnostic de vaginite d'origine bactérienne par analyse des urines
- diagnostic de déséquilibre ionique dans le sang, notamment dans le cas de mauvais fonctionnements rénaux ou après des déshydratations fortes.

Bien que des modes de réalisation préférés de la présente invention aient été présentés ci-dessus, il convient de rappeler que la présente invention n'est pas limitée à ces modes de réalisation, décrits en tant qu'exemples non limitatifs.

REVENDICATIONS

1. Appareil de caractérisation de liquides, caractérisé en ce qu'il comprend:

au moins une électrode de mesure, munie(s) de capteurs d'au moins deux types de technologies différentes, c'est-à-dire d'au moins deux types de capteurs dont les réactions physique ou chimique respectives lors d'un trempage dans un liquide sont de natures différentes, les capteurs de ou des électrodes de mesure étant destinés à générer des signaux de sortie respectifs une fois trempés dans un liquide;

une unité de saisie des signaux de sortie émanant des capteurs;

10 une unité de traitement des signaux saisis par l'unité de saisie destinée à générer des données caractérisant un échantillon de liquide à partir de l'ensemble de signaux saisis par unité de saisie lorsque les capteurs de ou des électrode(s) de mesure sont trempées dans cet échantillon de liquide.

15 2. Appareil de caractérisation de liquides selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrode ou les électrodes de mesure sont munis de capteurs d'au moins deux types de technologies choisis dans le groupe comportant: des capteurs lipidiques, des quartz microbalances, des capteurs à dispositif à onde acoustique de surface, des électrodes sélectives d'ions, des microélectrodes chimiques et des biocapteurs.

20 3. Appareil de caractérisation de liquides selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'électrode ou les électrodes de mesure sont munis de capteurs d'au moins deux types de technologies différents et de capteurs d'un même type de technologie comportant des couches sensibles respectives déposées selon des procédés différents.

25 4. Appareil de caractérisation de liquides selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce qu'il comporte en outre au moins un des capteurs choisis dans le groupe consistant en les capteurs à base de fibre optique, les capteurs de pH, les capteurs de couleur et les capteurs de température.

30 5. Appareil de caractérisation de liquides selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'unité de traitement des signaux est adaptée à normaliser les signaux de sortie émanant des capteurs lorsque ceux-ci sont trempés dans l'échantillon de liquide, par rapport à la différence entre des valeurs respectives des signaux de sortie

provenant desdits capteurs lorsque ceux-ci sont trempés dans un liquide de référence pendant une phase d'étalonnage et pendant la phase de mesure.

6. Appareil de caractérisation de liquides selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte en outre des moyens de stockage des données caractérisant des échantillons de liquides, et que l'unité de traitement des signaux est destinée à comparer les données de caractérisation générées vis-à-vis d'un échantillon de liquide en cours d'analyse avec des données stockées concernant d'autres échantillons, afin d'évaluer si l'échantillon de liquide en cours d'analyse est de la même nature qu'un échantillon de liquide ou d'un groupe d'échantillons de liquide pour lequel des données sont déjà stockées.

10 7. Appareil de caractérisation de liquides selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'unité de traitement comporte au moins un module choisi dans le groupe comportant un module d'analyse statistique et un module d'analyse par réseau neuronal, ce module ou ces modules étant adaptés à classer un échantillon en cours d'analyse par rapport à des données stockées concernant d'autres échantillons de liquides.

15 8. Procédé de caractérisation de liquides, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes:

20 - munir au moins une électrode de mesure de capteurs d'au moins deux types de technologies différentes, c'est-à-dire des types de capteurs dont les réactions physique ou chimique respectives lors d'un trempage dans un liquide sont de natures différentes;

25 - tremper le ou les électrodes de mesure dans un échantillon du liquide à caractériser ;

- saisir les signaux de sortie provenant des capteurs lorsque ceux-ci sont trempés dans le liquide; et

30 - traiter les signaux saisis, de manière à générer, à partir de l'ensemble des signaux saisis, des données caractérisant l'échantillon de liquide.

9. Procédé de caractérisation de liquides selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comporte l'étape de munir le ou les électrodes de mesure de capteurs d'au moins deux types de technologie choisis dans le groupe comportant: les capteurs lipidiques, les quartz microbalances, les capteurs à dispositif à onde acoustique de surface, les électrodes sélectives d'ions, les microélectrodes chimiques et les biocapteurs

35 10. Procédé de caractérisation de liquides selon la revendication 8 ou 9, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend l'étape de mesurer des propriétés de l'échantillon

de liquide en employant au moins un des capteurs choisis dans le groupe consistant en les capteurs à base de fibre optique, les capteurs de pH, les capteurs de couleur, et les capteurs de température, les signaux représentant les propriétés ainsi mesurées étant saisis et traités ensemble avec les signaux de sortie provenant des capteurs de ou des électrodes de mesure et provenant de l'électrode de référence.

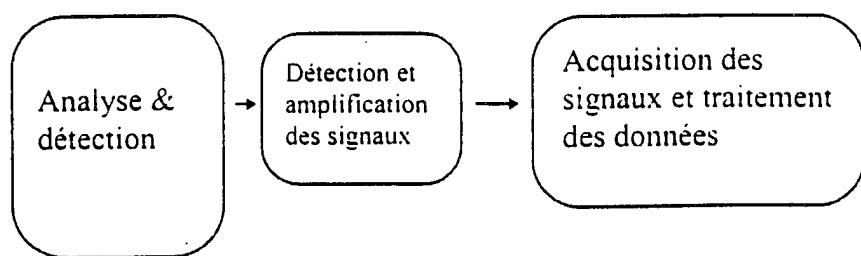
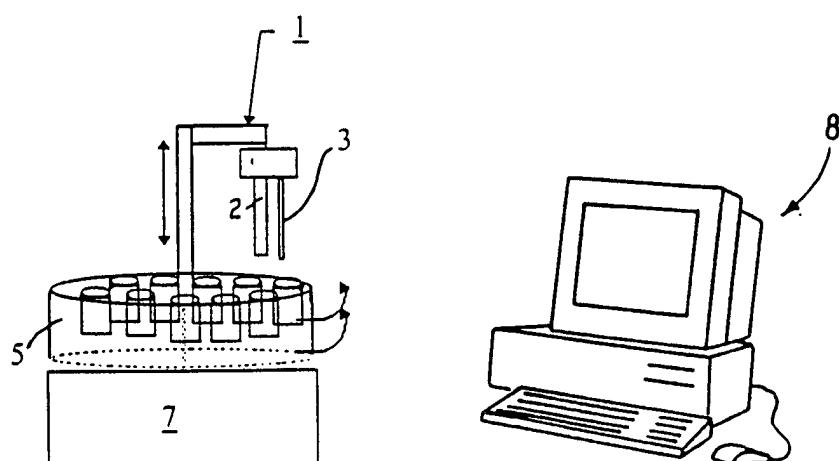
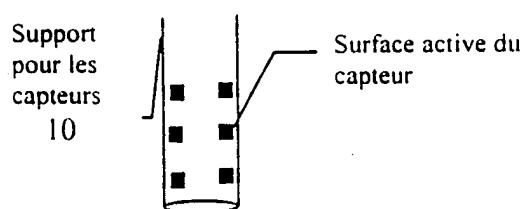
5 11. Procédé de caractérisation de liquides selon la revendication 8, 9 ou 10, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il comporte une étape préalable d'étalonnage au cours de laquelle le ou les électrodes de mesure sont trempées dans au moins un échantillon de référence, une étape de saisie des signaux de sortie provenant des capteurs lorsque ceux-
10 ci sont trempés dans chaque échantillon de référence, et une étape supplémentaire de saisie des signaux de sortie provenant des capteurs lorsque ceux-ci sont trempés à nouveau dans le ou les échantillons de référence, et en ce que l'étape de traitement de signaux comporte une opération de normalisation par rapport à la différence entre les valeurs des signaux de sortie saisis pendant l'étape d'étalonnage et pendant l'étape
15 supplémentaire de saisie des signaux.

12. Procédé de caractérisation de liquides selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend en outre l'étape de stocker, dans un moyen de stockage, des données caractérisant des échantillons de liquides, et en ce que l'étape de traitement des signaux comprend une opération de comparaison des données de caractérisation générées vis-à-vis d'un échantillon de liquide en cours d'analyse avec des données stockées concernant d'autres échantillons, afin d'évaluer si l'échantillon de liquide en cours d'analyse est de la même nature qu'un échantillon de liquide ou d'un groupe d'échantillons de liquide pour lequel des données sont déjà stockées.

25 13. Procédé de caractérisation de liquides selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, ce procédé étant caractérisé en ce que l'étape de traitement de signaux comporte au moins une opération choisie dans le groupe comportant une opération d'analyse statistique et une opération d'analyse par réseau neuronal, l'opération ou les opérations étant adaptées à classer, par rapport à des classes établies dans une phase préalable d'apprentissage, un échantillon en cours d'analyse.

30 14. Procédé de caractérisation de liquides selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il comporte en outre une étape de nettoyage des électrodes de mesure et de référence consistant en le trempage desdites électrodes dans un échantillon de liquide supplémentaire.

1/5

FIGURE 1AFIGURE 1BFIGURE 2

2/5

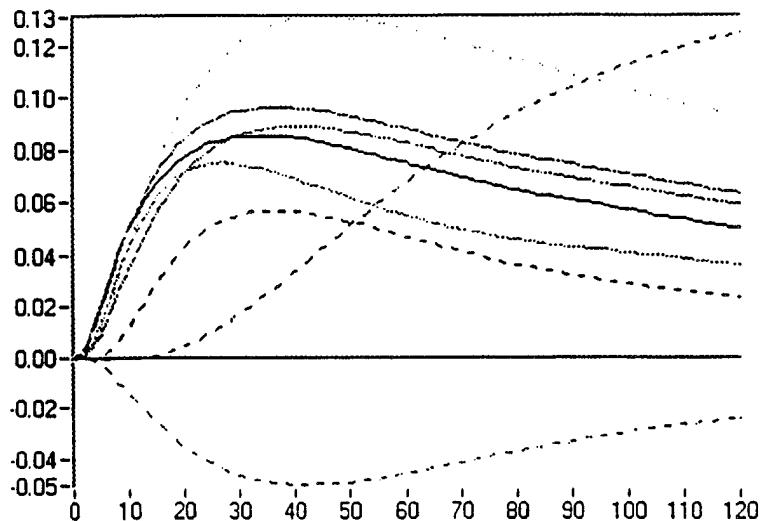
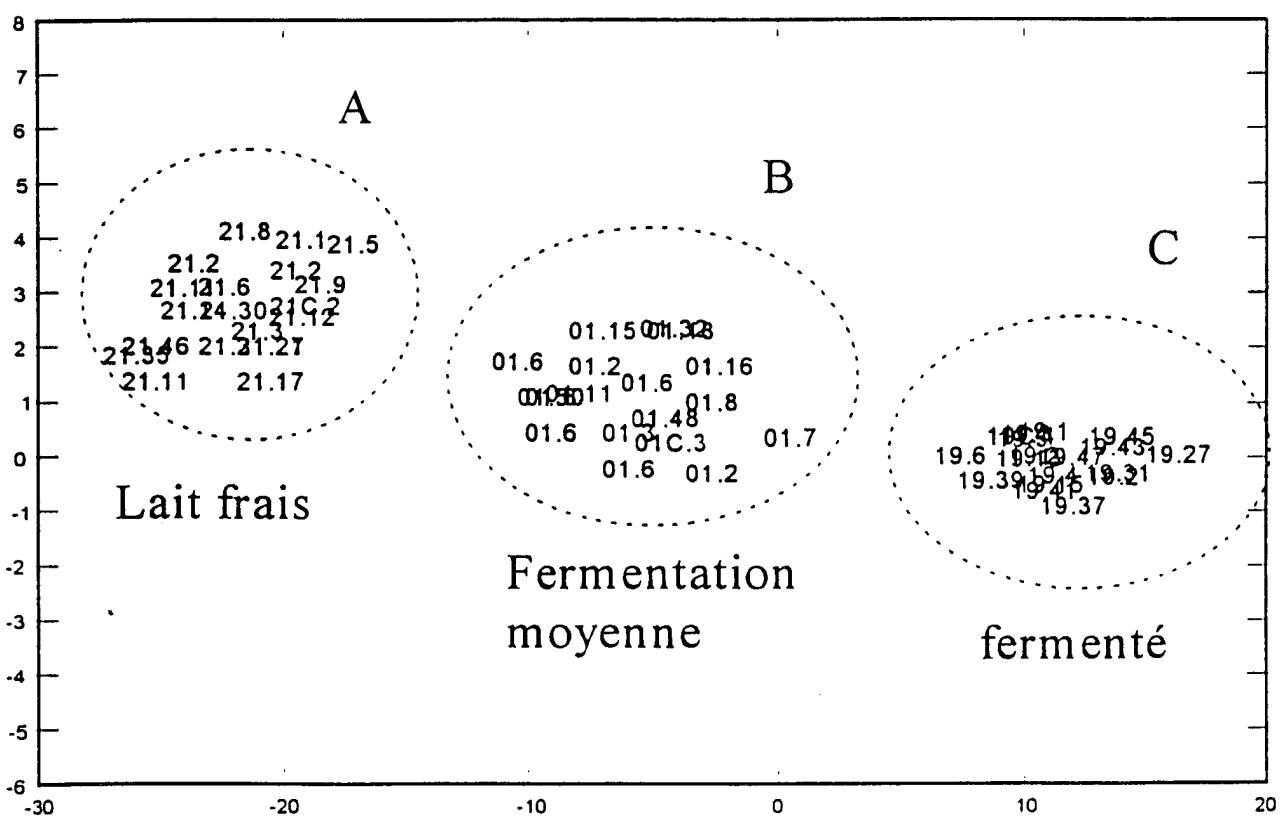
FIGURE 3**FIGURE 4A**

FIGURE 4B

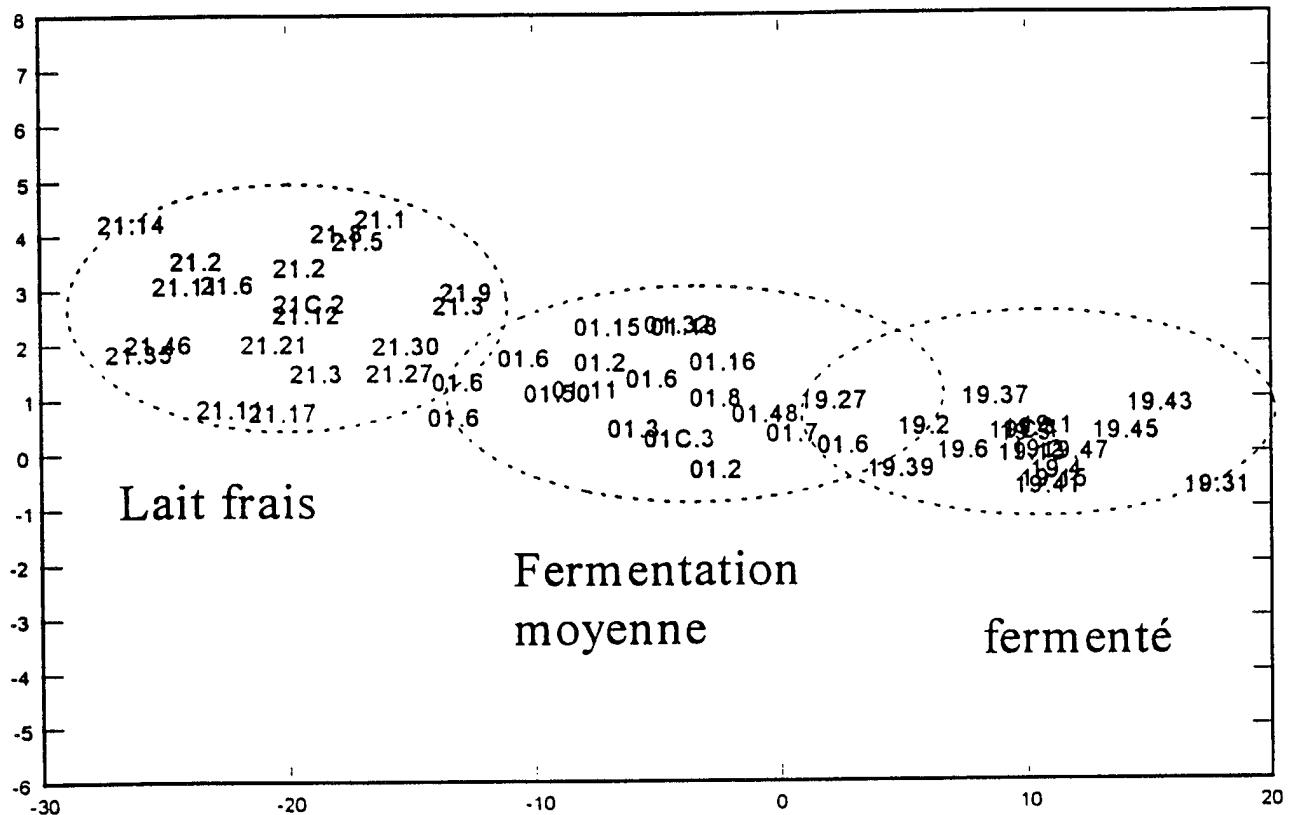


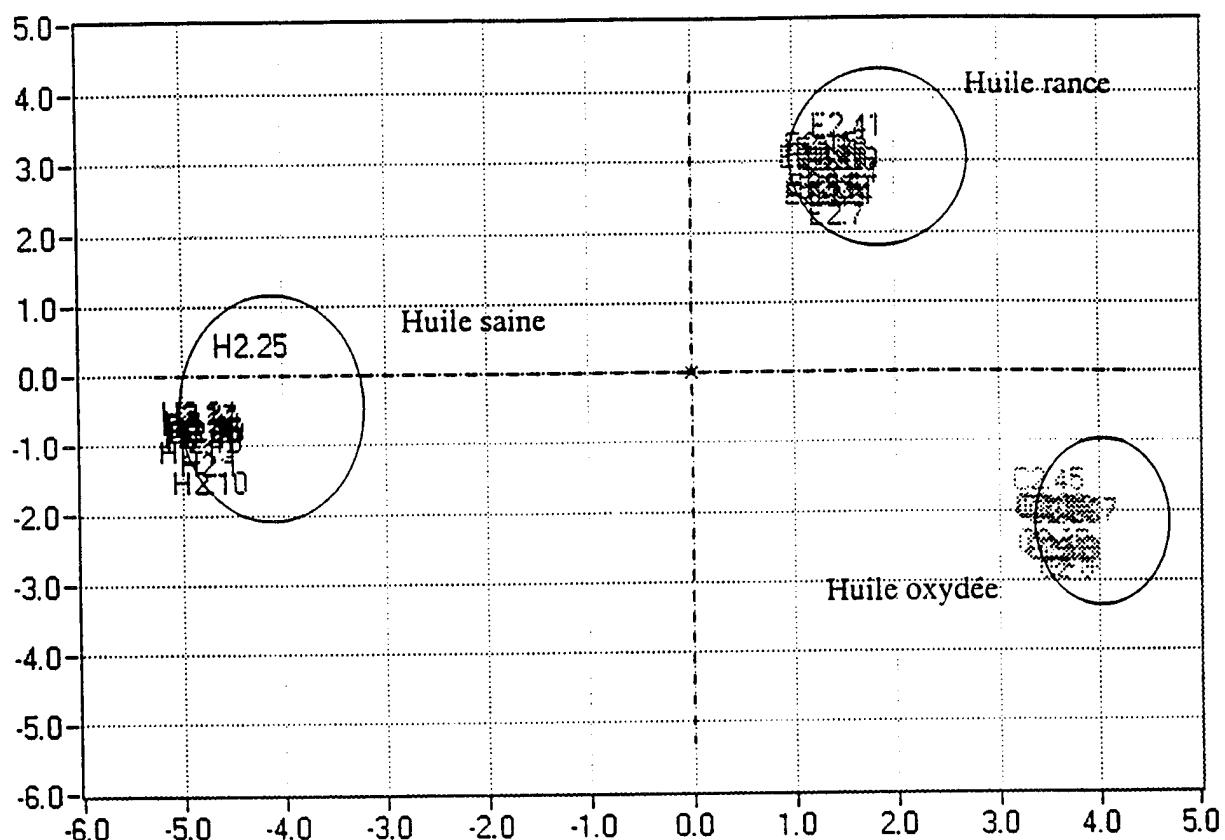
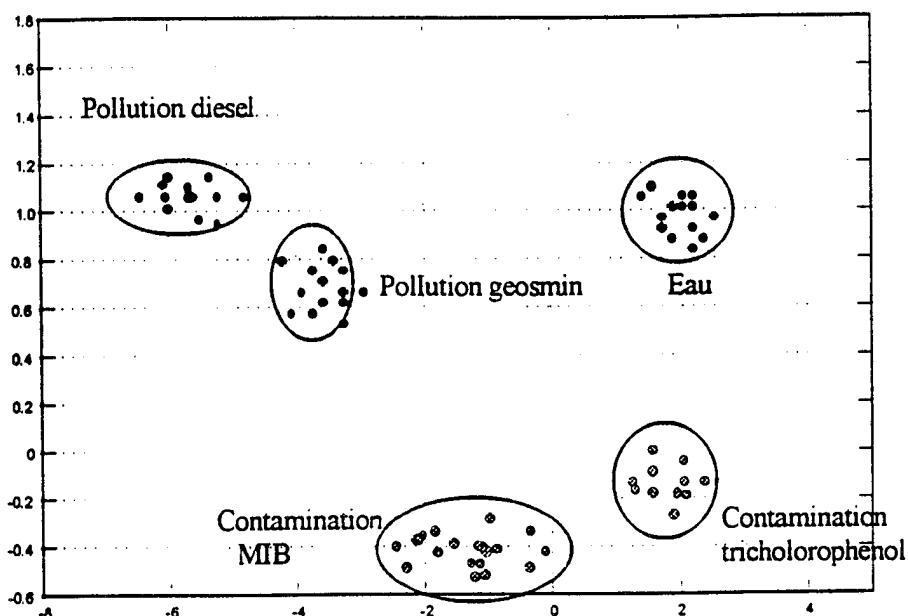
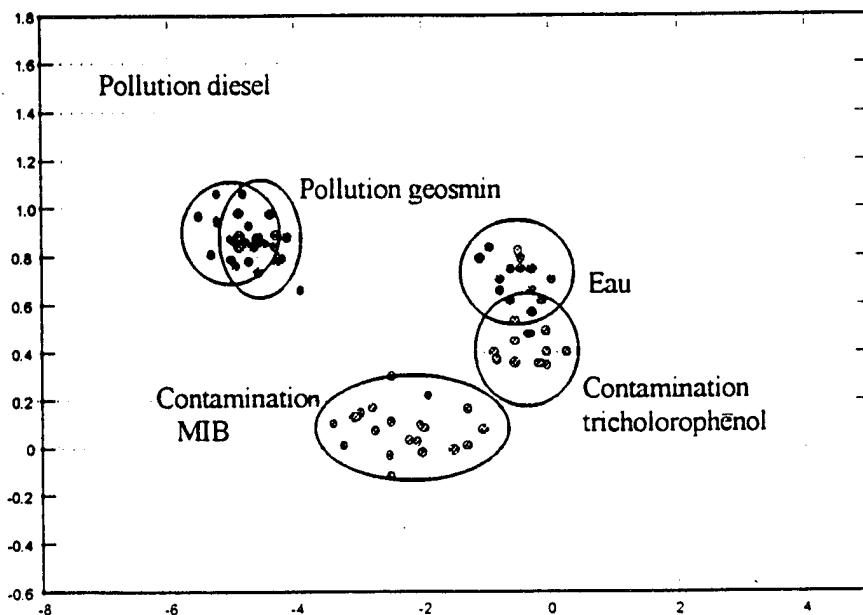
FIGURE 5

FIGURE 6A**FIGURE 6B**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatinal Application No
PCT/FR 98/00449

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 G01N33/14 G01N33/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 410 356 A (ANRITSU CORP) 30 January 1991 see the whole document ---	1-14
Y	WO 95 32420 A (QUEST INT) 30 November 1995 see page 4, line 1-12 see page 11, line 7-9 ---	1-14
A	US 5 373 452 A (GUHA ALOKE) 13 December 1994 see figure 6 ---	1,4,7 -/--

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

2 July 1998

13/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brison, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern	tional Application No
PCT/FR 98/00449	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	A. LEGIN ET AL.: "Tasting of Beverages Using an Electronic Tongue Based on Potentiometric Sensor Array" EUROSENSORS X, 8 - 11 September 1996, LEUVEN, BELGIUM, pages 427-430, XP002047501 cited in the application see page 427 ----	1
X	EP 0 464 820 A (ANRITSU CORP) 8 January 1992 see the whole document ----	8
A	KIYOSHI TOKO: "ELECTRONIC SENSING OF THE TASTE OF BEER AND OTHER FOODSTUFFS" TECHNICAL DIGEST OF THE INTERNATIONAL ELECTRON DEVICES MEETING (IEDM), WASHINGTON, DEC. 10 - 13, 1995, 10 December 1995, INSTITUTE OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC ENGINEERS, pages 143-148, XP000624710 see page 143 ----	1
A	T. FUKUNAGA ET AL.: "Quantification of Taste of Coffee Using Sensor with Global Selectivity" SENSORS AND MATERIALS, vol. 8, no. 1, 1996, TOKYO, JP, pages 47-56, XP002047502 see figure 1 ----	1
A	WO 95 08113 A (ALPHA M O S) 23 March 1995 see the whole document ----	1
P,X	EP 0 763 729 A (ANRITSU CORP ; TOKO KIYOSHI (JP)) 19 March 1997 see abstract; claims 1,2; figures 19,26 -----	8,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No

PCT/FR 98/00449

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 0410356	A 30-01-1991	JP 3054446 DE US	2578370 B 3054446 A 69025663 D 5482855 A		05-02-1997 08-03-1991 11-04-1996 09-01-1996
WO 9532420	A 30-11-1995	EP JP	0760097 A 10500774 T		05-03-1997 20-01-1998
US 5373452	A 13-12-1994		NONE		
EP 0464820	A 08-01-1992	JP DE DE US	4064053 A 69122807 D 69122807 T 5302262 A		28-02-1992 28-11-1996 28-05-1997 12-04-1994
WO 9508113	A 23-03-1995	FR EP	2710153 A 0719411 A		24-03-1995 03-07-1996
EP 0763729	A 19-03-1997	WO	9630753 A		03-10-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema internationale No
PCT/FR 98/00449

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 G01N33/14 G01N33/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 410 356 A (ANRITSU CORP) 30 janvier 1991 voir le document en entier ---	1-14
Y	WO 95 32420 A (QUEST INT) 30 novembre 1995 voir page 4, ligne 1-12 voir page 11, ligne 7-9 ---	1-14
A	US 5 373 452 A (GUHA ALOKE) 13 décembre 1994 voir figure 6 ---	1, 4, 7 -/--

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 juillet 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/07/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Brison, 0

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No	PCT/FR 98/00449
---------------------------	-----------------

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	A. LEGIN ET AL.: "Tasting of Beverages Using an Electronic Tongue Based on Potentiometric Sensor Array" EUROSENSORS X, 8 - 11 septembre 1996, LEUVEN, BELGIUM, pages 427-430, XP002047501 cité dans la demande voir page 427 ---	1
X	EP 0 464 820 A (ANRITSU CORP) 8 janvier 1992 voir le document en entier ---	8
A	KIYOSHI TOKO: "ELECTRONIC SENSING OF THE TASTE OF BEER AND OTHER FOODSTUFFS" TECHNICAL DIGEST OF THE INTERNATIONAL ELECTRON DEVICES MEETING (IEDM), WASHINGTON, DEC. 10 - 13, 1995, 10 décembre 1995, INSTITUTE OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC ENGINEERS, pages 143-148, XP000624710 voir page 143 ---	1
A	T. FUKUNAGA ET AL.: "Quantification of Taste of Coffee Using Sensor with Global Selectivity" SENSORS AND MATERIALS, vol. 8, no. 1, 1996, TOKYO, JP, pages 47-56, XP002047502 voir figure 1 ---	1
A	WO 95 08113 A (ALPHA M O S) 23 mars 1995 voir le document en entier ---	1
P, X	EP 0 763 729 A (ANRITSU CORP ; TOKO KIYOSHI (JP)) 19 mars 1997 voir abrégé; revendications 1,2; figures 19,26 -----	8,11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 98/00449

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
EP 0410356 A	30-01-1991	JP 2578370 B	JP 3054446 A	DE 69025663 D	05-02-1997 08-03-1991 11-04-1996
				US 5482855 A	09-01-1996
WO 9532420 A	30-11-1995	EP 0760097 A	JP 10500774 T		05-03-1997 20-01-1998
US 5373452 A	13-12-1994	AUCUN			
EP 0464820 A	08-01-1992	JP 4064053 A	DE 69122807 D	DE 69122807 T	28-02-1992 28-11-1996 28-05-1997
				US 5302262 A	12-04-1994
WO 9508113 A	23-03-1995	FR 2710153 A	EP 0719411 A		24-03-1995 03-07-1996
EP 0763729 A	19-03-1997	WO 9630753 A			03-10-1996