

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 079**

51 Int. Cl.:

G01N 21/47 (2006.01)

G01N 21/31 (2006.01)

G01N 33/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.09.2010 PCT/FR2010/000599**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2011 WO11027052**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2010 E 10762710 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 2475975**

54 Título: **Espectrómetro óptico autónomo y portátil**

30 Prioridad:

07.09.2009 FR 0904241

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

31.05.2019

73 Titular/es:

**IRSTEA (100.0%)
1 Rue Pierre Gilles de Gennes, CS 10030
92761 Antony Cedex, FR**

72 Inventor/es:

**PELLENC, ROGER;
GIALIS, JEAN-MARC;
FERRANDIS, JEAN-LOUIS;
BOURELY, ANTOINE;
BELLON MAUREL, VÉRONIQUE y
ROGER, JEAN-MICHET**

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 715 079 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Espectrómetro óptico autónomo y portátil

- 5 La presente invención se refiere a un espectrómetro óptico, en particular a un espectrómetro óptico autónomo y portátil, destinado a analizar el espectro luminoso retrodifundido por una muestra sometida a una iluminación, con el fin de determinar un contenido de al menos un compuesto que constituye la muestra.
- 10 En el campo del análisis del contenido de un compuesto de una muestra de material, es conocida la realización de una determinación por medio de un espectrómetro de masas, por medio de un espectrómetro óptico o también por cromatografía. Estos principios de medida necesitan aparatos de laboratorio que son unos equipos muy generalistas, pesados y costosos.
- 15 El documento WO 98/38494 describe un dispositivo y un procedimiento de espectrometría que utiliza el modo de reflexión superficial que puede ser especular o difusa en función del estado de la superficie de la muestra analizada. Este modo de reflexión superficial no puede aplicarse más que a unos análisis de la superficie externa de una muestra opaca tal como una muestra de carne.
- 20 No es utilizable para la detección de la presencia de uno o varios compuestos en una muestra al menos parcialmente translúcida tal como una uva u otras frutas, por ejemplo para determinar el grado de maduración de estas últimas, que necesitan una penetración de la luz en el interior de dicha muestra.
- 25 El documento US2004/130720 describe un dispositivo autónomo y portátil para la medida óptica de la calidad de frutas. Integra una fuente de iluminación y unos captadores de los que se aprovecha la señal para determinar unas propiedades de las frutas y en particular su contenido de azúcar.
- 30 El documento US2006/0118726 describe igualmente un dispositivo de medida óptica de la calidad de frutas o de legumbres. Implementa una técnica de análisis espectral que distingue una medida "real", una medida "negra" y una medida de "referencia".
- 35 Ahora bien, se constata que numerosos usuarios experimentan hoy en día la necesidad de poder realizar dichos análisis rápidamente, directamente sobre el terreno. En el campo agroalimentario, se puede citar así la viticultura, en la que el seguimiento de la madurez de la uva midiendo la evolución del contenido de azúcar, en ácido o también en antociano, preferentemente sobre el terreno, permite determinar una fecha óptima de cosecha. Se puede citar también la vinicultura en la que es interesante medir la evolución del contenido de alcohol con el fin de seguir el proceso de fermentación. La oleicultura es otro campo de aplicación, en el que un seguimiento de la madurez de la oliva mediante la medición del contenido de aceite y en agua de muestras de la oliva, si es posible sobre el árbol, permite determinar un momento oportuno de cosecha. De manera similar, la medida del contenido de azúcar de una fruta, tal como: manzana, pera, melón, ..., permite evaluar la madurez de las frutas cultivadas y determinar una fecha óptima de cosecha. Se pueden citar también grandes cultivos de cereales en los que una medida del contenido de nitrógeno en una hoja permite la determinación de un aporte controlado de abonos nitrogenados.
- 40 Los ejemplos aquí citados provienen de la industria agroalimentaria, pero se podrían citar otros procedentes de otras industrias, tales como la petroquímica (análisis de contenidos de hidrocarburos), diagnóstico médico (medida de la tasa de azúcar en un diabético), etc.
- 45 La viticultura, está sometida hoy en día a una exigencia creciente de optimización de los rendimientos y de la calidad, con el fin de adaptar mejor las producciones a las demandas del mercado y a las expectativas de los consumidores. Para responder a esta exigencia, una solución consiste en evaluar mejor los criterios de madurez de la uva con el fin de predecir una fecha óptima de cosecha.
- 50 Desde el envero hasta la madurez de las uvas, se realizan ensayos de seguimiento de la madurez. Estos ensayos necesitan actualmente tomas de muestras del racimo o de la baya en diferentes parcelas. Estas muestras se transmiten a continuación a unos laboratorios de análisis. Las medidas así realizadas son obligadas y costosas. Necesitan la destrucción de las muestras. La recogida de la muestra es larga. Los análisis en laboratorio son costosos. Además, este modo de operación no permite conocer más que a posteriori el estado de avance de la madurez.
- 55 Surge por tanto una necesidad de un aparato portátil, autónomo, utilizable sobre el terreno, capaz de recoger las medidas de los contenidos de ciertos compuestos elegidos, directamente en un producto.
- 60 La presente invención permite responder a esta necesidad proponiendo un espectrómetro óptico autónomo y portátil, capaz de medir, directamente en el producto, sin necesidad de su destrucción, los contenidos de uno o varios compuestos configurables.
- 65

La invención tiene por objeto un espectrómetro óptico tal como se define por la reivindicación 1.

Surgirán otras características posibles del espectrómetro en las reivindicaciones 2 a 10.

5 La invención se refiere también a un procedimiento de utilización de un espectrómetro óptico tal como se define por la reivindicación 11.

Otras características posibles del procedimiento surgen en las reivindicaciones posteriores dependientes de la reivindicación 11.

10 Una ventaja del espectrómetro y del procedimiento según la invención es proponer un aparato portátil y autónomo adecuado para ser utilizado sobre el terreno con el fin de producir, de manera no destructiva, unas mediciones inmediatamente aprovechables, con una precisión comparable a la de los aparatos de laboratorio y que permita medir unos contenidos de compuestos, incluyendo los muy débiles.

15 Surgirán más claramente otras características, detalles y ventajas de la invención de la descripción detallada dada a continuación a título indicativo con relación a los dibujos en los que:

- La figura 1 presenta un esquema que detalla los principios ópticos utilizados,
- 20 - la figura 2 presenta un esquema conductor de la geometría de un espectrómetro según la invención,
- la figura 3 presenta una vista en sección de un espectrómetro según un primer modo de realización,
- la figura 4 detalla la abertura del espectrómetro de la figura 3,
- la figura 5 presenta una vista en sección del espectrómetro según un segundo modo de realización,
- la figura 6 ilustra un espectro de iluminación,
- 25 - la figura 7 ilustra un espectro retrodifundido,
- las figuras 8 a 11 ilustran cuatro conformaciones de cámara de medición,
- las figuras 12 y 13 ilustran un dispositivo de montaje de los captadores ópticos según un primer modo de realización en una vista en perspectiva respectivamente montada y en despiece,
- las figuras 14 y 15 ilustran un dispositivo de montaje de los captadores ópticos según un segundo modo de
- 30 realización en una vista en perspectiva respectivamente montada y en despiece,
- la figura 16 presenta el esquema de una cadena de medición,
- la figura 17 presenta un esquema del sistema informático del espectrómetro,
- la figura 18 presenta una vista en perspectiva del espectrómetro,
- la figura 19 presenta una vista en perspectiva en despiece del mismo espectrómetro,
- 35 - las figuras 20 y 21 presentan dos ejemplos de utilización del espectrómetro,
- la figura 22 representa un organigrama de una secuencia de medición,
- las figuras 23 y 24 indican los coeficientes característicos de dos aplicaciones.

40 Se hace referencia a dichos dibujos para describir unos ejemplos ventajosos pero no limitativos de realización del espectrómetro óptico y de implementación del procedimiento según la invención.

La figura 1 ilustra un principio óptico. Un cuerpo c iluminado por un rayo de luz incidente i , procedente de la fuente luminosa s , refleja esta luz según al menos tres modos.

45 En un primer modo "especular" un rayo reflejado r , se concentra principalmente según una dirección preferente. Esta dirección es, tal como se determina por las leyes de Descartes, simétrica con relación a la normal n a la superficie del cuerpo c en el punto de impacto del rayo incidente i . El ángulo entre el rayo incidente i y la normal n es igual al ángulo entre la normal n y el rayo reflejado especular r .

50 En un segundo modo "difuso" la luz se retrodifunde d de manera sustancialmente homogénea en todas las direcciones del espacio. Este segundo modo es aprovechado por la invención. Presenta la ventaja de permitir una medida colocando un captador m en cualquier dirección del espacio asegurándose poder observar una misma señal. Un inconveniente es que la intensidad de esta señal es reducida con relación a la señal especular reflejada r . También la invención presenta varias características que permiten mejorar la calidad de la medida con el fin de

55 compensar la relativa debilidad de la señal recibida. Es conveniente sin embargo, para observar este modo difuso, no colocar un captador en la dirección r de reflexión especular con el fin de no arriesgarse a deslumbrarle/saturarle, debido a unas diferencias de orden de magnitud en las intensidades luminosas.

60 Contrariamente al modo especular en el que la reflexión se efectúa en la superficie del objeto, el modo difuso viene acompañado con una cierta penetración de la luz en el interior del cuerpo c . En función de la composición del cuerpo c , el espectro de luz se encuentra modificado debido a las atenuaciones diferenciales, según las longitudes de onda. De ese modo, una propiedad esencial es que una señal retrodifundida por una muestra ve modificado su espectro de longitudes de onda en función de los compuestos presentes en la muestra que absorben de manera selectiva ciertas longitudes de onda características de dichos compuestos.

65

5 El principio de medida del espectrómetro 1 según la invención aprovecha esta propiedad. Consiste en iluminar de manera activa, con una fuente luminosa de espectro conocido 21, una muestra 4 dispuesta en una zona objetivo 3, en medir la luz reflejada según el modo retrodifundido por la muestra 4 por medio de captadores ópticos 5 con el fin de identificar y caracterizar el espectro retrodifundido 22. A continuación, a partir de esta medida, se determina una modificación del espectro retrodifundido 22 con relación al espectro de iluminación 21. El análisis de esta modificación, cuantificando las atenuaciones observables según ciertas longitudes de onda características permiten deducir los contenidos de ciertos compuestos constitutivos de la muestra 4.

10 Existe también un tercer modo de reflexión "superficial", debido a las micro-rugosidades de la superficie, y se utiliza para la observación del color.

15 La figura 2 presenta un sinóptico de definición de la geometría de un espectrómetro óptico 1 según la invención, mientras que se representa en las figuras 3 y 4, respectivamente 5 y 6, un primer modo, respectivamente un segundo modo, de realización ilustrativo de un espectrómetro óptico 1 de ese tipo. El espectrómetro óptico 1 se organiza alrededor de un eje óptico 2. Una zona objetivo 3, centrada sobre dicho eje óptico 2, en la periferia del espectrómetro, está libre y accesible con el fin de permitir la introducción de una muestra 4 a analizar. El tamaño de esta zona objetivo 3 se adapta en función de los productos que se desea analizar. Su centro 3 se sitúa en la intersección del eje óptico 2 y de los ejes 6 de los captadores ópticos 5. Su extensión espacial varía en función de los tipos de muestra 4 tratados y de las características ópticas del espectrómetro. La muestra 4 puede ser un sólido o un líquido.

20 El espectrómetro óptico 1 comprende una pluralidad de captadores ópticos 5. Cada captador óptico 5 apunta hacia la zona objetivo 3. Dicho otra de otra manera, su eje óptico 6 pasa por la zona objetivo 3.

25 El espectrómetro óptico 1 comprende también una cámara de medición 7 globalmente opaca a la luz, con la excepción de una abertura 8.

30 Esta abertura 8 está centrada sobre el eje óptico 2 y constituye la única vía de entrada de la luz desde el exterior hacia el interior de la cámara de medida 7. La zona objetivo 3 está próxima a la abertura 8, mientras permanece exterior a dicha abertura 8 y a la cámara de medida 7.

35 La abertura 8 está también totalmente obstruida por al menos un filtro difusor 9. De ese modo cualquier luz que entre en la cámara de medida 7 desde el exterior se ve difundida al atravesar dicho filtro difusor 9. Se homogeneiza también en el interior de la cámara de medida 7. Puede realizarse así una medición de la luz de manera idéntica en cualquier punto de la cámara de medida 7, lo que permite una gran libertad de posicionamiento para un captador óptico 5, en el interior de la cámara de medida 7.

40 Con el fin de optimizar la potencia luminosa que entra en la cámara de medida 7, el filtro difusor 9 presenta una atenuación muy reducida. La zona objetivo 3 está limitada por la superficie externa del filtro difusor 9. La superficie externa del filtro difusor 9 proporciona así una superficie de apoyo que permite una puesta en relación de la muestra 4 durante la secuencia de medida. El filtro difusor 9 asegura también una protección del interior de la cámara de medida 7 contra introducciones eventuales de cuerpos extraños sólidos o líquidos.

45 La cámara de medida 7 comprende también un fondo interior 10. Este fondo interior 10 se centra sobre el eje óptico 2 y presenta una superficie adecuada para acoger la pluralidad de captadores ópticos 5.

50 Con el fin de iluminar la muestra 4 de manera activa, con una fuente luminosa de espectro 21 conocido, el espectrómetro 1 comprende un dispositivo de iluminación principal 12. Este dispositivo de iluminación principal 12 es adecuado para iluminar la muestra 4. Se coloca en el exterior de la cámara de medida 7.

55 La función de la iluminación principal 12 es iluminar la muestra 4, de manera suficientemente potente con el fin de producir una reflexión difusa que pueda medirse mediante la pluralidad de captadores ópticos 5.

60 La dirección de la iluminación principal 12 con relación al eje óptico 2, con el fin de producir una reflexión difusa en dirección a la cámara de medida 7, puede ser cualquiera puesto que la reflexión difusa es omnidireccional. Es preferible sin embargo que la iluminación principal 12 no ilumine en visión directa la abertura 8, con el fin de no perturbar los captadores ópticos 5 por una señal mucho más intensa que aquella, retrodifundida, que se desea medir. Para ello el dispositivo de iluminación principal 12 debe disponerse al menos, en el lado opuesto de la zona objetivo 3, con relación al plano 13 perpendicular al eje óptico 2 y que pasa por el filtro difusor 9 (dicho plano coincide con el plano de la abertura 8 y con el plano de la colocación de la muestra 4).

65 Puesto que se desea aprovechar la reflexión difusa, de intensidad más débil con relación a la reflexión especular, es necesario garantizar que una reflexión especular no penetra en la cámara de medida 7 (a través de la abertura 8), lo que perturbaría sustancialmente la medida por deslumbramiento de los captadores ópticos 5. Esto se obtiene mediante el posicionamiento anteriormente descrito de la iluminación principal 12, en cooperación con un posicionamiento de la muestra empujada contra el plano 13. La presencia del filtro difusor 9, además de su función

principal anteriormente descrita, asegura la función secundaria de difusión de una eventual reflexión especular que penetre en la cámara de medida 7. Esta difusión atenúa grandemente las consecuencias de una reflexión de ese tipo. Como último recurso, un ensayo de aceptación, descrito más adelante, permite, llegado el caso, detectar en la medida la presencia de una anomalía provocada por una reflexión especular de ese tipo.

5 Entre la emisión por el dispositivo de iluminación 12 y la retrodifusión, las longitudes de onda no se modifican, solo se atenúa más o menos la intensidad de la luz según las longitudes de onda particulares de absorción de los compuestos constituyentes de la muestra 4. El espectro 22 de la luz retrodifundida en la cámara de medida 7 se analiza por medio de los captadores ópticos 5. Estos últimos realizan ventajosamente unas medidas de intensidad según ciertas longitudes de onda discretas particularmente elegidas. Es así necesario que el espectro 21 de la luz emitida por el dispositivo de iluminación principal 12 contenga todas las longitudes de onda para las que se desea medir una atenuación por medio de los captadores ópticos 5. Un primer medio simple consiste en emplear un dispositivo de iluminación principal 12 que presente un gran espectro que incluya todas las longitudes de onda particularmente elegidas. Se observa sin embargo que es suficiente que la iluminación no incluya más que un mínimo de dichas longitudes de onda particularmente elegidas. Es sin embargo más fácil realizar una iluminación formada por un gran espectro que cubra típicamente las longitudes de onda comprendidas entre 300 y 1800 nm. Un espectro de ese tipo cubre así todas las longitudes de onda que corresponden a todos los compuestos de los que se puede desear medir el contenido.

20 En el caso de una aplicación ilustrativa aplicada a la maduración de la uva, es suficiente un espectro comprendido entre 300 y 1100 nm para cubrir las longitudes de onda elegidas.

Un gran espectro de este tipo puede obtenerse por cualquier medio de iluminación clásico, tal como: bombilla de incandescencia, bombilla de gas, diodo electroluminiscente (LED) o cualquier combinación de estos componentes.

25 El dispositivo de iluminación principal 12 se dispone ventajosamente de manera anular alrededor del eje óptico 2 con el fin de aumentar la cantidad de luz que ilumina la muestra 4. Es ventajoso aumentar al máximo esta cantidad de luz, con el fin de mejorar la sensibilidad del espectrómetro 1, a pesar de un reducido "rendimiento" de la retrodifusión. Puede utilizarse también un reflector 17, por ejemplo metalizado y anular, con el fin de concentrar el flujo luminoso de la iluminación en dirección a la zona objetivo 3 y a la muestra 4.

30 En un modo de realización ventajoso, el dispositivo de iluminación principal 12 está protegido por una pared de protección 18. Con el fin de no perder potencia luminosa, esta pared es ventajosamente translúcida y ópticamente neutra. Permite sin embargo proteger los componentes de la iluminación principal 12 contra los cuerpos extraños. Esta pared de protección 18 se realiza, por ejemplo, de vidrio.

35 La función de la cámara de medida 7 es acoger los captadores ópticos 5. Sin embargo estos captadores ópticos 5 no pueden disponerse todos en un mismo sitio ideal de medición. Esto se compensa por una homogenización de cualquier señal luminosa que entra en la cámara de medida 7, realizada por al menos un filtro difusor 9. Para que dicho filtro difusor 9 sea eficaz en su función de difusión, la forma de la pared lateral interna 19 de la cámara de medida 7 puede ser cualquiera con la condición de que esté al menos incluida en una envolvente de forma cónica cuyo ángulo de apertura 20 se mantiene inferior o igual al ángulo de difusión 11 del filtro difusor 9. De ese modo, como se ilustra en las figuras 8 a 11, esta pared lateral 19 puede ser cónica, cilíndrica, esférica u otra.

45 El efecto de homogenización por difusión se mejora también por un modo de realización en el que dicha pared interna 19 de la cámara de medida 7 es ópticamente absorbente. Esto puede realizarse, de manera conocida, mediante un material o un revestimiento adaptado.

50 Se ha mencionado que los captadores ópticos 5 se dirigen hacia la zona objetivo 3. Con el fin de permitir una colocación fácil de los captadores ópticos 5 cumpliendo esta condición, un primer modo de realización utiliza idealmente un fondo interior 10 de la cámara de medida 7 que presenta una forma en casquillo esférico, estando situado el centro de esta esfera en la zona objetivo 3. De ese modo un captador óptico 5, montado en plano sobre el fondo interior 10, tiene de hecho su eje óptico 6, normal a la superficie del casquillo esférico, alineado con la zona objetivo 3.

55 Sin embargo la realización de un fondo interior 10 esférico es compleja y se prefiere un fondo plano, más simple. En este caso sin embargo, el eje óptico 6 de un captador óptico 5 se encuentra tanto más desalineado con la zona objetivo 3 cuanto más lejos se monte el captador óptico 5 del eje óptico 2. Se describen a continuación dos técnicas con el fin de corregir / compensar esta desalineación axial.

60 Con el fin de optimizar la sensibilidad del espectrómetro 1, conviene aumentar al máximo la intensidad de luz recibida en el interior de la cámara de medida 7. Además de escoger un filtro difusor 9 de reducida atenuación, y una iluminación principal 12 potente y provista de un reflector, puede también optimizarse la geometría de la cámara de medida 7. La proporción de dicha cámara de medida 7 se concibe ventajosamente de manera que presente una

ganancia fotométrica G máxima. La ganancia fotométrica G se define por la fórmula: $G = 100 \cdot \left(\frac{\Phi}{L}\right)^2$, en la que Φ

es el diámetro de la abertura 8, y L es la distancia entre dicha abertura 8 y el fondo interior 10. Para aumentar G es posible ya sea aumentar Φ , o ya sea reducir L . En la práctica se mantendrá ventajosamente un valor de G al menos igual a 4.

5 El diámetro Φ está vinculado a las dimensiones típicas de las muestras 4. El tamaño del fondo interior 10 depende del número de captadores ópticos 5 utilizados. Este número depende de los contenidos de compuestos escogidos que se desea medir.

10 El ángulo de apertura de la cámara de medida es al menos igual al ángulo de difusión del filtro difusor 9. Una abertura 11 de la cámara de medida 7 demasiado grande es perjudicial porque una parte de la luz entrante en dicha cámara de medida 7 se pierde. Ventajosamente, la abertura de la cámara se elige superior pero casi igual al ángulo de difusión del filtro difusor 9. Se determina así la geometría de la cámara de medida 7, y se elegirá ventajosamente una longitud L mínima que respete la anterior condición de ángulo.

15 De ese modo, en el caso de aplicación a la uva, de la que se desea medir unos racimos, la gran dispersión de los tamaños de la muestra conduce experimentalmente a escoger un diámetro óptimo Φ de 10 mm. Los compuestos escogidos de este caso, conducen a emplear 13 captadores ópticos 5, de dimensión 5x5 mm que se colocan sobre el fondo interior 10 de 36,5 mm de diámetro. Un filtro difusor 9 que presente un ángulo difusión de 40° conduce a una distancia L mínima de 50 mm, es decir a una ganancia fotométrica sustancialmente igual a 4.

20 Con el fin de analizar el espectro de luz retrorreflejada, la cámara de medida 7, y particularmente su fondo interior 10, está equipada con captadores ópticos 5. Según una característica importante y ventajosa de la invención, dicho espectro retrorreflejado 22, del que se ilustra un ejemplo en la figura 7 en comparación con el espectro de iluminación 21 ilustrado en la figura 6, se analiza por medio de medidas de intensidad de luz. Según un modo de realización particular, estas medidas se realizan sobre un conjunto de valores discretos de longitudes de onda elegidas en función del conjunto de los componentes de los que se desea determinar el contenido. A cada una de estas longitudes de onda se asocia un captador óptico 5 que mide la intensidad luminosa en una banda estrecha centrada en dicha longitud de onda. La elección de dichas longitudes de onda se obtiene ventajosamente mediante una optimización que toma globalmente en cuenta el conjunto de los compuestos de los que se desea determinar el contenido y que se describe a continuación.

25 Con el fin de realizar un captador óptico 5 de ese tipo dedicado a la longitud de onda así elegida, este captador óptico 5 comprende por ejemplo un fotodiodo 25 y un filtro óptico 26 dispuesto delante de una superficie sensible de dicho fotodiodo 25. De ese modo dicho fotodiodo 25 mide únicamente la intensidad luminosa recibida en una banda alrededor de dicha longitud de onda. El fotodiodo puede ser un fotodiodo de tipo silicio (Si) o también de arseniuro de indio y galio (InGaAs). Es adecuado para proporcionar en la salida una señal eléctrica analógica indicativa de la intensidad luminosa recibida.

30 Según un modo de realización ventajoso, el fotodiodo 25 es un fotodiodo de gran superficie receptora, con el fin de mejorar la cantidad de luz recibida. Esto contribuye a mejorar la relación señal a ruido y la sensibilidad del espectrómetro 1.

35 Asociando las diferentes características geométricas, ópticas y electrónicas del espectrómetro, es posible obtener una relación señal a ruido de las medidas de intensidad luminosa superior o igual a 6000, lo que hace posible la determinación del contenido de composiciones muy débiles.

40 El filtro óptico 26 es ventajosamente un filtro pasa banda estrecho centrado en dicha longitud de onda. Unos filtros que presenten una anchura de banda de 4 nm permiten obtener un resultado satisfactorio. Ventajosamente, la dimensión del filtro óptico 26 es suficientemente grande para permitir cubrir lo más completamente posible la superficie sensible del fotodiodo 25 al que se asocia con el fin de maximizar el rendimiento luminoso del captador óptico 5. El filtro óptico 26 se empuja ventajosamente lo más cerca posible contra la superficie sensible del fotodiodo 25.

45 Según un modo de realización ventajoso ilustrado en las figuras 12 a 15, los captadores ópticos 5 se montan y posicionan mediante un ensamblaje de múltiples piezas.

50 Según un primer ejemplo de realización, ilustrado en las figuras 12 y 13, una primera pieza de soporte 30 rígida sustancialmente plana acoge los fotodiodos 25 y asegura su posicionamiento preciso. Ventajosamente, esta pieza 30 puede ser un circuito impreso 30. Los fotodiodos se posicionan entonces por soldadura y el circuito impreso asegura también el cableado de los fotodiodos. Una segunda pieza intermedia 31 rígida sustancialmente plana, en la que se recortan unos alojamientos adecuados para acoger los filtros ópticos 26, asegura su posicionamiento relativamente a los fotodiodos 25 en el plano de ensamblaje. Una tercera pieza intercalar 32 sustancialmente plana,

realizada en un material elástico, se recorta de manera que se superponga a la pieza de soporte 31. El grosor acumulado de la pieza de soporte 31 y de la pieza intercalar 32 es tal que sea superior al grosor de los filtros ópticos 26 cuando la pieza intercalar 32 está en reposo, e inferior al grosor cuando dicha pieza intercalar 32 está comprimida. Una segunda pieza de apriete 33 asegura el mantenimiento del conjunto. La cuarta pieza de apriete 33 incluye, en unos filtros ópticos 26, unos recortes que descubren al menos la superficie sensible de cada fotodiodo 25, pero cubre la periferia de cada filtro óptico 26 con el fin de asegurar su sujeción. La comprensión de la pieza intercalar 32 asegura una compensación del juego, y un empuje de los filtros ópticos 26 contra los fotodiodos 25, según la dirección del eje 6 del captador óptico, perpendicular al plano de ensamblaje.

Según un modo de realización alternativo, ilustrado en las figuras 14 y 15, las piezas intermedia 31 e intercalar 32 se confunden en una única pieza 31 elástica que asegura sus funciones.

La figura 16 ilustra un modo de realización de la cadena de tratamiento asociada a un captador óptico 5. Cada captador óptico 5 se asocia con un amplificador/filtro 40, 41, con el fin de tratar la señal eléctrica de salida del captador óptico 5. Este filtro de tratamiento de la señal comprende al menos un amplificador 40. Ventajosamente, la ganancia de cada amplificador 40, asociado a un captador óptico 5, es regulable por separado, con el fin de poder maximizar el rango de la medida de la intensidad luminosa observable en este captador óptico 5, en condiciones normales de medida. Para cada captador óptico 5, en función de los componentes de los que se desea determinar el contenido, y de la población típica de la muestra probable, es posible determinar, si es necesario con un margen de seguridad, un valor máximo de intensidad luminosa observable. Se regula entonces la ganancia del amplificador 40 para que este valor máximo de intensidad corresponda al valor máximo de la media aceptable por un dispositivo de adquisición 42 situado posteriormente. Esto permite aprovechar al máximo la señal medida utilizando la dinámica del dispositivo de tratamiento 42 situado posteriormente con el fin de obtener una gran sensibilidad y una mejor relación señal a ruido.

La cadena de tratamiento del captador óptico puede comprender también otros componentes. Es posible así utilizar unos filtros 41 u otros componentes, con el fin de realizar cualquier pretratamiento de la señal eléctrica de medida. El dispositivo de tratamiento 42 es ventajosamente un convertidor analógico a digital 42 con el fin de interrelacionarse con una unidad lógica de tratamiento 60 descrita más adelante. En función del número de captadores ópticos 5, es posible también emplear un multiplexor con el fin de multiplexar dichos captadores ópticos 5 antes de dicha unidad lógica de tratamiento 60.

Como se ha expuesto anteriormente, conviene que los captadores ópticos 5 se orienten hacia la zona objetivo 3. Un primer modo de realización con un fondo interior 10 esférico cumple esta condición, pero se hace difícil de implementar, principalmente en el modo de realización preferente que utiliza un circuito impreso plano. Se prefiere por tanto un fondo interior 10 plano. Sin embargo, sobre un fondo de soporte plano, el eje 6 de un captador óptico 5 no se orienta hacia la zona objetivo 3, y está tanto más desalineado con relación a la dirección que se dirige a la zona objetivo 3 cuanto más alejado esté el captador óptico 5 del eje óptico 2.

Un primer modo de realización consiste en solucionar esta desalineación mediante una corrección angular, por ejemplo por medio de un soporte de inclinación, dispuesto radialmente, para cada captador óptico 5, siendo la inclinación función de la distancia al eje óptico 2, con el fin de reproducir el ángulo que el captador óptico 5 presentaría, montado sobre un casquete esférico. Sin embargo una corrección de ese tipo es difícil de implementar teniendo en cuenta los reducidos ángulos a considerar.

Un segundo modo de realización consiste en corregir no ya dicha desalineación sino su consecuencia. Una desalineación axial modifica de manera conocida la longitud de onda medida de la señal luminosa desplazándola hacia el azul. Al ser conocido el ángulo de desalineación axial, su consecuencia sobre la medida de la señal luminosa puede corregirse desplazando la longitud de onda asociada al captador óptico 5 en un valor correspondiente a dicho ángulo de desalineación. Este desplazamiento se realiza mediante la elección del filtro óptico 26 durante su concepción. De ese modo, para una longitud de onda λ determinada, en función de los compuestos, el captador óptico se "ajusta" sobre una longitud de onda desplazada λ' función de la longitud de onda λ y de la distancia (o el ángulo de desalineación del eje 6) del captador óptico 5 con relación al eje óptico 2.

Las longitudes de onda asociadas a dichos captadores ópticos 5 permiten caracterizar el espectro de luz retrodifundida. El número y los valores de las longitudes de onda escogidas pueden ser cualesquiera. Sin embargo, una elección razonable de este número y de estos valores permite mejorar netamente la calidad de las medidas.

De ese modo, según un método preferido el número de longitudes de onda y los valores particulares de estas longitudes de onda pueden elegirse globalmente en función del juego de compuestos de los que se desea determinar los contenidos.

Un ejemplo de método de determinación de longitudes de onda se basa en una optimización global obtenida maximizando una función objetivo o de rendimiento. Se considera un conjunto extendido de longitudes de onda candidatas $\lambda_1.. \lambda_m$. El cardinal m de este conjunto puede ser muy grande. De ese modo, es posible partir incluyendo todas las longitudes de onda del espectro escogido, con un paso dado de 1, 2 o algunos nanómetros, o incluso

todas las longitudes de onda comercialmente disponibles. Se considera en este conjunto una selección S cualquiera de n, $n < m$, longitudes de onda, y la función objetivo se calcula para esta selección S. La función objetivo F se elige tal que su valor F(S) sea máximo cuando los captadores ópticos asociados a la selección S de longitudes de onda realizan un error mínimo y esto con un número mínimo de longitudes de onda. Un ejemplo de función viene dado por

5 la fórmula: $F(S) = \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{S_i}$, en la que se recorren, de 1 a k, los compuestos a predecir, E_i es el error de predicción

obtenido para el i-ésimo compuesto a predecir, y S_i es la desviación tipo de concentración de este i-ésimo compuesto a predecir.

10 Se itera a continuación sobre estas diferentes selecciones S. Un método simplista itera sobre todas las selecciones S posibles. El experto en la materia de los métodos de optimización globales conoce unas heurísticas que permiten reducir sustancialmente las selecciones S escogidas y de ese modo el tamaño del espacio de búsqueda.

15 Para el ejemplo ilustrativo aplicado a la uva, la elección de los cuatro componentes: agua, azúcar, polifenoles antocianos y ácido, permite determinar una serie óptima de 13 longitudes de onda "teóricas" siguientes: 440, 520, 665, 690, 740, 770, 805, 840, 875, 910, 945, 980 y 1015 nm.

20 Teniendo en cuenta el hecho de que los diez primeros captadores ópticos (440 a 910 nm) se disponen sobre el circuito impreso 30 según una primera corona exterior y que presentan una desalineación resultante de $13,86^\circ$, y que los tres últimos captadores ópticos (945 a 1015 nm) se disponen sobre el circuito impreso 30 según una segunda corona interior y que presentan una desalineación resultante de $6,81^\circ$, las longitudes de onda "corregidas" se convierten en: 442, 522, 668, 693, 743, 773, 809, 844, 879, 914, 946, 981 y 1016 nm.

25 Con el fin de mejorar la calidad de la medida del espectrómetro 1 objeto de la invención, se implementa ventajosamente un dispositivo de compensación. Para ello el espectrómetro 1 comprende ventajosamente un dispositivo de iluminación de referencia 50. El objetivo del dispositivo de iluminación de referencia 50 es permitir realizar una medida de referencia similar a la medida real, salvo que la luz no es retrodifundida por la muestra 4. De ese modo por comparación de las dos medidas obtenidas con y sin atenuación por la muestra 4, es posible determinar con una mayor precisión la influencia de la muestra 4, en términos de atenuación de la luz.

30 Este dispositivo de iluminación de referencia 50 se elige de manera que emita un espectro de luz lo más idéntico posible al emitido por el dispositivo de iluminación principal 12. Para ello, el dispositivo de iluminación de referencia 50 emite, en condiciones de utilización comparables, en cualquier instante, un espectro que presenta las mismas características, a pesar de los eventuales cambios de temperatura de los dispositivos de iluminación y a pesar de su envejecimiento, que el espectro 21 emitido por el dispositivo principal de iluminación 12. Un medio de alcanzar este

35 objetivo es reproducir idénticamente la estructura del dispositivo de iluminación principal 12 realizando un dispositivo de iluminación de referencia 50 compuesto por el mismo número de constituyentes (bombillas, LED,...), del mismo tipo, de la misma referencia y del mismo lote de fabricación que los del dispositivo principal de iluminación 12. Sin embargo, esto es sobre todo verdad para las lámparas de incandescencia. Puede considerarse que los LED no son sensibles ni a las variaciones de temperatura ni al envejecimiento. En la práctica una iluminación principal 12 puede

40 comprender unas lámparas de incandescencia soportadas por unos LED con el fin de aumentar el flujo luminoso, mientras que la iluminación de referencia 50 no comprende más que las lámparas de incandescencia del mismo tipo, misma referencia y mismo lote de fabricación.

45 Se puede también ventajosamente, en el procedimiento de utilización, que se describirá más adelante, asegurar el control de unas duraciones comparables de encendido respectivas del dispositivo de iluminación principal 12 y del dispositivo de iluminación de referencia 50 con el fin de que en el momento de su utilización durante las adquisiciones, los dispositivos de iluminación 12, 50 presenten unas temperaturas y por tanto unos espectros idénticos.

50 Con el fin de reproducir, dados unos captadores ópticos 5, una luz comparable a la procedente del dispositivo de iluminación principal 12, el dispositivo de iluminación de referencia 50 se dispone fuera de la cámara de medida 7, de manera que su luz ilumine el fondo interior 10 de la cámara de medida 7, en la que se disponen los captadores ópticos 5, después de haber sido difundida por el filtro difusor 9. Se ilustra la disposición posible en las figuras 3 y 4, en la que se dispone el dispositivo de iluminación de referencia 50 sobre el parte del filtro difusor 9.

55 El espectrómetro óptico 1 según la invención, integra también ventajosamente otros captadores ópticos con el fin de realizar simultáneamente otras medidas sobre una misma muestra 4.

60 De ese modo el espectrómetro óptico 1 puede comprender un sistema de medida del color 51, 52 de la muestra 4. Este sistema comprende un tercer dispositivo de iluminación 51 y un captador óptico de color 52. Este sistema de medida del color funciona según el tercer modo de reflexión superficial. Conviene que el eje de iluminación de la muestra 4 y el eje de medida del color se dispongan simétricamente uno respecto al otro con relación al eje óptico 2 suponiendo que la muestra 4, apoyada contra el plano de la abertura 8 a la altura de la zona objetivo 3, presente una normal paralela a eje óptico 2. Una configuración necesaria con el fin de realizar esta condición, es que, tanto el

tercer dispositivo de iluminación 51 como el captador óptico del color 52, se dirijan a la zona objetivo 3.

Según un primer modo de realización, ilustrado en las figuras 3 y 4, el tercer dispositivo de iluminación 51 y el captador óptico de color 52 se disponen sobre el fondo interior 10.

5 La abertura 8 de la cámara de medida 7 puede estar equipada con una lente 55 que obtura la abertura 8 al exterior relativamente al filtro difusor 9, y el tercer dispositivo de iluminación 51 y el captador óptico de color 52 se disponen entre el filtro difusor 9 y la lente 55. Una configuración de ese tipo se ilustra por ejemplo en la figura 5. La zona objetivo 3 se sitúa, según este modo de realización, en el exterior de esta lente 55. Esta lente 55 sustituye entonces el filtro difusor 9 en sus funciones de soporte de la muestra 4 y de protección de la cámara de medida 7 contra los cuerpos extraños.

10 La lente 55 puede ser de material translúcido ópticamente neutro tal como vidrio. Esta lente 55 puede ser ventajosamente un segundo filtro difusor.

15 El tercer dispositivo de iluminación 51 es ventajosamente una fuente de luz de amplio espectro, comparable al dispositivo de iluminación principal 12. Este puede ser un LED que emite un espectro blanco con el fin de reducir el lugar ocupado. Un escondite 56 permite ventajosamente no iluminar directamente el captador óptico de color 52 próximo.

20 El captador óptico de color 52 mide, de manera conocida, las intensidades según tres colores, típicamente rojo, verde y azul. El captador óptico de color 52 comprende tres captadores individuales en los que cada uno mide uno de los tres colores escogidos. Estos tres captadores pueden integrarse también en un componente único.

25 El espectrómetro óptico 1 también puede comprender un sistema de medida por fluorescencia de la muestra 4.

Este sistema comprende un cuarto dispositivo de iluminación 53 y un captador óptico específico 54. Este sistema de medida por fluorescencia funciona por reemisión. El cuarto dispositivo de iluminación 53 y el captador óptico específico se orientan a la zona objetivo 3.

30 Igualmente, el dispositivo de medida por fluorescencia puede, según un primer modo de realización, disponerse sobre el fondo interior 10. Es ventajoso que el cuarto dispositivo de iluminación 53 y el captador óptico específico 54 se dispongan ambos sobre fondo interior 10, en coincidencia con el eje óptico 2.

35 Según un segundo modo de realización, el cuarto dispositivo de iluminación 53 y el captador óptico de color 54 se disponen entre el filtro difusor 9 y la lente 55. Una configuración de ese tipo se ilustra en la figura 5.

40 El principio de la fluorescencia consiste en iluminar una muestra 4 con una luz que comprende al menos una primera longitud de onda particularmente elegida para provocar, en presencia de un componente reactivo particular, una emisión luminosa de retorno según una segunda longitud de onda. El cuarto dispositivo de iluminación 53 es entonces una fuente luminosa monocromática centrada sobre dicha primera longitud de onda o en la que el espectro comprende al menos esta longitud de onda. El captador óptico específico es entonces un captador sensible a la segunda longitud de onda, tal como por ejemplo un fotodiodo equipado con un filtro óptico espectral pasa banda centrado en dicha segunda longitud de onda.

45 De ese modo una aplicación particular, en el ejemplo ilustrativo de la viña y de la uva, es la detección de un hongo parásito llamado botrytis. Este hongo presenta un efecto de fluorescencia. Cuando se ilumina por una luz monocromática de longitud de onda central de 380 nm. El botrytis reacciona reemitiendo una radiación luminosa de longitud de onda central 522 nm, detectable con un captador óptico específico centrado en esta longitud de onda. Una iluminación que comprende la longitud de onda de 380 nm puede realizarse por medio de un LED UV que produce un espectro de 380 nm +/-15 nm.

50 Con el fin de organizar los diferentes componentes precedentes y realizar las medidas, el espectrómetro óptico 1, comprende también una unidad de tratamiento lógico 60. Esta última se organiza típicamente alrededor de un sistema calculador de microprocesador o microcontrolador, equipado con periféricos, funcionando bajo el control de un programa. Esta unidad lógica de tratamiento 60 se interrelaciona con los diferentes dispositivos eléctricos: dispositivos de iluminación y captadores ópticos. De ese modo, dicha unidad lógica del tratamiento 60 es adecuada para controlar el encendido selectivo de los dispositivos de iluminación 12, 50, 51, 53. Es también adecuada para adquirir unas medidas procedentes de los diferentes captadores ópticos y de sus cadenas 40, 41, 42 de tratamiento de la señal. Es también adecuada para producir unas determinaciones por cálculo a partir de las medidas procedentes de dichos captadores ópticos. Es también adecuada para almacenar y para reponer tanto dichas medidas como dichas determinaciones.

60 El espectrómetro óptico 1 comprende también una interfaz hombre máquina 61, interrelacionada con dicha unidad de tratamiento lógico 60. Esta interfaz hombre máquina 61 comprende como mínimo un medio de entrada 62, y un medio de salida 63. Un medio de entrada 62 es típicamente un pulsador, un teclado o un gatillo 62, adecuado para

permitir a un usuario del espectrómetro óptico 1, desencadenar un programa que realice una secuencia de medidas, por ejemplo según el procedimiento que se describe a continuación. Un medio de salida 63 es típicamente una visualización por ejemplo una pantalla 63 adecuada para visualizar los resultados de las medidas. Pueden estar presentes otros medios de entrada con el fin de, por ejemplo, permitir configurar el espectrómetro óptico 1.

5 Entre los periféricos de la unidad lógica de tratamiento se encuentra al menos un medio de almacenamiento 64. Este medio puede comprender una memoria interna, si es necesario extraíble, por ejemplo en la forma de una tarjeta de memoria flash, con el fin de poder transmitir unas medidas o determinaciones a otra unidad de almacenamiento o de tratamiento. Es posible renovar este medio de almacenamiento con el fin de garantizar una protección de las
10 medidas y determinaciones. De ese modo cualquier medida puede almacenarse en paralelo en una memoria interna residente de tipo flash o EEPROM, por ejemplo, y de manera redundante, por ejemplo en una memoria extraíble de tipo tarjeta de memoria SD.

15 Se puede encontrar también un medio de transmisión 65. Este medio de transmisión 65 puede comprender un enlace por cable (RS, Ethernet, paralelo, USB,...) o inalámbrico (Wi-Fi, GSM, GPRS, Bluetooth,...). La ventaja de un enlace inalámbrico es poder transmitir casi inmediatamente unas medidas realizadas sobre el terreno a una unidad de almacenamiento y de tratamiento central.

20 De ese modo, en el ejemplo ilustrativo aplicado a la uva, uno o varios espectrómetros realizan unas medidas de contenido de compuestos en las hileras de una explotación vitícola. Estas medidas se transmiten a una unidad lógica de tratamiento central situada por ejemplo en una bodega, que compila todas las medidas para producir unos resultados más globales. De ese modo, por ejemplo, las medidas del contenido de compuestos escogidos pueden alimentar una aplicación de previsión de la fecha óptima de cosecha.

25 El espectrómetro óptico 1 puede también comprender un dispositivo de geolocalización 66. Este dispositivo 66 puede ser un receptor GPS; GPRS o equivalente. Está ventajosamente interrelacionado con la unidad lógica de tratamiento 60, a la que proporcionan unas localizaciones y, si es necesario, una fecha/hora precisa. De ese modo, la unidad lógica de tratamiento 60 puede asociar ventajosamente una medida a su localización geográfica y/o su fecha/hora, en el instante de la medida o determinación. Esto es interesante con el fin de dibujar cartografías de las
30 medidas en diferentes lugares del establecimiento o de la explotación.

El espectrómetro óptico 1 es ventajosamente portable/portátil porque todos sus componentes pueden realizarse suficientemente pequeños. La autonomía eléctrica se asegura por una batería 68 integrada en el aparato. Como se ilustra en las figuras 18 y 19, se representa un ejemplo de realización que puede llevarse por medio de un mango 67 y accionarse con una única mano por un operario, que puede utilizar así su mano libre para presentar la muestra 4
35 en la zona objetivo 3.

La invención se refiere también a un procedimiento de utilización de dicho espectrómetro óptico 1. Con el fin de obtener unas mediciones, se procede a unas adquisiciones. Una primera medida se realiza, por medio de unos
40 captadores ópticos 5, en presencia de una muestra 4 de la que se desea determinar los contenidos de compuestos, escogidos para dicha muestra, colocándose esta última en la zona objetivo 3. Durante la medida, la muestra 4 se ilumina mediante el dispositivo de iluminación principal 12, estando encendido solamente este último, con la exclusión del dispositivo de iluminación de referencia 50, del tercer dispositivo de iluminación 51 y del cuarto dispositivo de iluminación 53, si están presentes. Cada uno de los captadores ópticos 5 realiza, sustancialmente al
45 mismo tiempo, una medida m_i , en la que el índice i describe el conjunto de los captadores ópticos 5, que comprenden n elementos. Esta medida se llama "real".

Con el fin de mejorar la calidad de la medida, se procede también a la medida por los mismos captadores ópticos 5, estando apagados todos los dispositivos de iluminación: dispositivo de iluminación principal 12, dispositivo de
50 iluminación de referencia 50, tercer dispositivo de iluminación 51 y cuarto dispositivo de iluminación 53. La presencia de la muestra 4 es aquí ventajosa con el fin de poder comparar las diferentes medidas. También estas diferentes medidas se realizan, preferentemente, en un intervalo de tiempo corto, siendo indiferente su orden relativo. Cada uno de los captadores ópticos 5 adquiere, sustancialmente al mismo tiempo, una medida b_i , en la que el índice i describe el conjunto de los captadores ópticos 5, que comprenden n elementos. Esta medida se llama "negra". Es
55 indicativa del ruido de fondo óptico de los captadores y del ambiente, y se quita a continuación de las otras medidas.

Con el fin de mejorar a la calidad de la medida, liberándose de la evolución de la calidad del espectro emitido por el dispositivo de iluminación principal 12 en el tiempo (deriva térmica en función de su temperatura propia, deriva térmica en función de la temperatura ambiente, envejecimiento,...), se utiliza un dispositivo de compensación. El
60 dispositivo de iluminación de referencia 50, ya descrito, se concibe para producir un espectro, que incluso aunque evoluciona lentamente con el tiempo, permanece en todo distante idéntico al espectro del dispositivo de iluminación principal 12. Esto permite realizar una compensación comparando una medida realizada analizando la luz procedente del dispositivo de iluminación principal 12 después de la retrofusión por la muestra 4 y una medida realizada analizando la luz, teóricamente idéntica, directamente procedente de la iluminación de referencia 50. En
65 este caso también, las diferentes medidas se realizan, preferentemente, en un intervalo de tiempo corto, pero su orden es indiferente.

Para obtener esta segunda medida, se procede a la medida mediante los mismos captadores ópticos 5, estando encendido solo el dispositivo de iluminación de referencia 50. Los otros dispositivos de iluminación: dispositivo de iluminación principal 12, tercer dispositivo de iluminación 51 y cuarto dispositivo de iluminación 53 están apagados. La presencia de la muestra 4 es aquí también necesaria con el fin de producir unas condiciones comparables. Cada uno de los captadores ópticos 5 realiza, sustancialmente al mismo tiempo, una medida r_i , en la que el índice i describe el conjunto de los captadores ópticos 5, que comprende n elementos. Esta medida se denomina de "referencia". Es indicativa del espectro de la luz de iluminación cuando no es modificado por la muestra 4. Esta medida r_i puede mejorarse también quitándole la medida b_i "negra".

A partir de estas tres medidas, se determina un valor X_i corregido, para i comprendido entre 1 y n . Quitando la medida b_i "negra" de cada una de las otras dos medidas m_i y r_i , y comparando las dos mediante un cociente que relaciona la medida "real" con la medida de "referencia". Esto puede expresarse por la fórmula $X_i = \frac{m_i - b_i}{r_i - b_i}$.

La compensación de las diferentes derivas de la iluminación mediante la utilización de un dispositivo de iluminación de referencia 50 y comparación de las medidas tal como se ha descrito permite realizar ventajosamente la compensación de manera simple, comprendiendo en ella las condiciones inevitablemente variables encontradas sobre el terreno. Por el contrario, un equipo de laboratorio utiliza una fuente de luz calibrada perfectamente conocida y reproducible, y/o un recinto regulado térmicamente de manera precisa con el fin de suprimir cualquier causa de deriva. Dichos medios no son por supuesto traspasables a un espectrómetro óptico portátil de terreno tal como el de la invención.

El procedimiento comprende a continuación una etapa de segunda derivación en la que se calculan unos D_i , para i comprendido entre 1 y n . Esta etapa aplica las fórmulas:

$$D_1 = 2(X_1 - X_2),$$

$$D_i = 2X_i - X_{i-1} - X_{i+1} \text{ para } i \text{ comprendido entre } 2 \text{ y } n-1, D_n = 2(X_n - X_{n-1}).$$

En una siguiente etapa, el procedimiento comprende también una etapa de normalización por una norma igual a la suma de los cuadrados $\sum_{i=1}^n (D_i)^2$, con el fin de obtener unas N_i , según la fórmula: $N_i = \frac{D_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (D_i)^2}}$, para i comprendido entre 1 y n .

En una siguiente etapa, el procedimiento comprende también una etapa en la que las N_i procedentes de las medidas se transforman a continuación por combinación lineal, con el fin de determinar los contenidos M_j en compuestos de la muestra 4 según la fórmula:

$$M_j = SM_{jn+1} + \sum_{i=1}^n N_i \cdot SM_{ji},$$

en la que:

- N_i es el número anteriormente determinado a partir de las n medidas X_i procedentes de los captadores ópticos, comprendido i entre 1 y n , siendo n el número de captadores ópticos 5,
- M_j es el contenido del j -ésimo compuesto, comprendido j entre 1 y p , siendo p el número de compuestos,
- SM_{ji} es un coeficiente característico.

Los SM_{ji} son un conjunto de coeficientes característicos de los p compuestos de los que se desea medir los contenidos y de los n captadores ópticos 5 o lo que es equivalente, de las n longitudes de onda asociadas a estos captadores ópticos. La matriz SM de dimensión $[n+1, p]$ de los coeficientes SM_{ji} es así característica del vínculo entre estas longitudes de onda y dichos compuestos. La matriz SM es así una característica de la configuración de un espectrómetro 1 según la invención y de su procedimiento de utilización. Se almacena en la memoria de la unidad lógica de tratamiento 60. El cambio de destino del espectrómetro para hacerle adecuado para determinar los contenidos de otros compuestos necesita una reconfiguración que comprende la modificación de las longitudes de onda (si es necesario de su número) lo que puede realizarse por la modificación de los filtros ópticos 26, así como la consiguiente modificación de la matriz SM , lo que puede efectuarse por modificación en la memoria de la unidad lógica de tratamiento 60. Se describirá ahora un método de determinación de esta matriz SM característica.

La matriz de coeficientes SM_{ji} establece una relación lineal entre los contenidos M_j de los compuestos, describiendo j el conjunto de los p compuestos y las determinaciones N_i , describiendo i el conjunto de los n captadores ópticos 5, calculados a partir de las medidas realizadas por los n captadores ópticos 5. La relación es de la forma

$M_j = SM_{jn+1} + \sum_{i=1}^n N_i \cdot SM_{ji}$, es decir una relación afinada, en la que SM_{ji} , para i comprendido entre 1 y n es un peso asignado al i -ésimo captador óptico 5, para la determinación del contenido del j -ésimo compuesto, y SM_{jn+1} es un término suplementario de desplazamiento.

5 Los coeficientes SM_{ji} de esta relación se identifican por cualquier método conocido, a partir de una serie de medidas sobre unas muestras 4, realizadas con el espectrómetro según la invención para determinar los N_i , siendo conocidos los contenidos M_i de estas mismas muestras, por ejemplo por medio de una medida realizada con ayuda de un espectrómetro de laboratorio. Un método aplicable conocido es la regresión lineal múltiple.

10 Según un modo de realización ilustrativo particular, aplicado a la uva, se desea determinar los contenidos de los cuatro componentes siguientes: agua, azúcar, polifenoles antocianos y ácido. Para estos compuestos, y para las longitudes asociadas escogidas, a saber $n=13$ longitudes de onda (440, 520, 665, 690, 740, 770, 805, 840, 875, 910, 945, 980, 1015), dos ejemplos de matriz SM son idénticos a las figuras 23 y 24. La matriz SM (90) de la figura 23 es aplicable a la uva negra/roja, y la matriz SM (98) de la figura 24 es aplicable a la uva blanca. La primera de estas matrices 90 comprende cuatro líneas, 91-94, correspondientes respectivamente a los 4 compuestos azúcar, ácido, antociano y agua. La segunda de dichas matrices 98 no incluye más que tres líneas, al no existir el compuesto antociano para la uva blanca. Comprende también 14 columnas. Las 13 primeras columnas correspondientes a los 13 captadores ópticos, tal como la primera columna 95 y la última columna 96. Una columna suplementaria 97, contiene los coeficientes SM_{jn+1} de desplazamiento.

20 Este procedimiento comprende también, de manera opcional, en la misma secuencia de medidas, con el fin de aprovechar la presencia de la muestra 4 en la zona objetivo 3, una medida del color de la muestra 4. Para ello se realiza una adquisición por medio del captador óptico de color 52, estando encendido solo el tercer dispositivo de iluminación 51 con el fin de iluminar la muestra 4. Esto permite obtener una medida en "color real" m_c del color de la muestra 4.

A semejanza de las otras medidas realizadas por los captadores ópticos 5 dedicados a la determinación de los contenidos de compuestos, esta medida puede corregirse por sustracción de una medida "negra" y por compensación por medio de una medida de "referencia".

30 Además, el procedimiento comprende también una etapa de obtención de una medida de "referencia de color" r_c , mediante la adquisición por medio del captador óptico de color 52, estando encendido solo el dispositivo de iluminación de referencia 50. De ese modo el captador óptico de color 52 es iluminado directamente sin modificación ocasionada por la retrodifusión por la muestra 4.

35 Igualmente, se realiza una medida "negro de color" b_c , mediante la adquisición por medio del captador óptico de color 52, estando apagados todos los dispositivos de iluminación 12, 50, 51, 53.

En otra etapa, se procede a continuación a la determinación de un valor de color corregido X_c , según la fórmula

$$40 \quad X_c = \frac{m_c - b_c}{r_c - b_c}.$$

El procedimiento comprende también, de manera opcional, en la misma secuencia de medida, con el fin de aprovechar la presencia de la muestra 4 en la zona objetivo 3, de una medida por fluorescencia de la muestra 4. Para ello, se realiza la adquisición por medio del captador óptico específico, estando encendido solo el cuarto dispositivo de iluminación 53 con el fin de iluminar la muestra 4 mediante una luz que comprende al menos una primera longitud de onda particular. Esto permite obtener una medida de "fluorescencia real" m_f de la muestra 4 controlada.

50 A semejanza de las otras medidas realizadas por los captadores ópticos 5, 52, esta medida puede corregirse por sustracción de una medida "negra". La compensación por medio de una medida de "referencia" no es aplicable.

Además, el procedimiento comprende también una etapa de obtención de una medida de "negro de fluorescencia" b_f , realizada mediante una adquisición por medio del captador óptico específico, estando apagados todos los dispositivos de iluminación 12, 50, 51, 53.

55 En otra etapa, se procede a continuación a la determinación de un valor de fluorescencia corregido X_f , según la fórmula $X_f = m_f - b_f$.

60 Con el fin de superar una eventual anomalía localizada en una única adquisición, es ventajoso sustituir una adquisición única por una adquisición múltiple seguida por un promediado de las adquisiciones. De ese modo la medida "real" m_i , respectivamente "color real" m_c , respectivamente "fluorescencia real" m_f , respectivamente de "referencia" r_i , respectivamente de "color de referencia" r_c , respectivamente "negro" b_i , respectivamente de "negro de

color” b_c , respectivamente “negro de fluorescencia” b_f , se obtienen ventajosamente realizando una pluralidad de q adquisiciones, realizando una media de las q adquisiciones, siendo utilizada a continuación dicha media como la medida.

5 El número q de adquisiciones debe ser bastante grande para evitar las anomalías, mientras continúa siendo suficientemente reducido para no alargar imprudentemente la duración de la secuencia de medida. Teniendo en cuenta unas frecuencias de los dispositivos de adquisición clásicos, es conveniente un número de repeticiones $q = 100$.

10 Con referencia a la figura 22, se describe un desarrollo del procedimiento de utilización. Una secuencia típica de medida se desencadena, por ejemplo, mediante la acción sobre el medio de entrada 62 de tipo gatillo, de la interfaz hombre máquina 61. Se procede en un orden cualquiera a las diferentes operaciones de adquisición, acompañadas de los comandos a los dispositivos de iluminación correspondientes. Puede proseguirse a continuación a los diferentes tratamientos con el fin de producir las determinaciones finales: p contenidos de compuesto, y si es necesario el color y presencia/tasa del compuesto detectado por fluorescencia. Estos valores pueden visualizarse sobre el medio de salida 63 de la interfaz hombre máquina 61.

Un ejemplo ilustrativo de la secuencia de medida (figura 22) comprende la serie de operaciones:

- 20
- 70 pulsación sobre el gatillo,
 - 71 medida “negra”: n_i , i comprendido entre 1 y n , n_c y n_f ,
 - 72 encendido del dispositivo de iluminación de referencia 50,
 - 73 medida de “referencia”: r_i , i comprendido entre 1 y n , y r_c ,
 - 74 apagado del dispositivo de iluminación de referencia 50,

25

 - 75 encendido del dispositivo de iluminación principal 12,
 - 76 espera de 200 ms,
 - 77 medida “real”: m_i , i comprendido entre 1 y n , m_c , y m_f ,
 - 78 apagado del dispositivo de iluminación principal 12,
 - 79 cálculos de los X_i , i comprendido entre 1 y n , X_c , X_f ,

30

 - 80 almacenamiento en memoria,
 - 81 cálculos de los D_i y N_i , i comprendido entre 1 y n , y de los M_j , j comprendido entre 1 y p ,
 - 82 visualización de los resultados,
 - 83 espera a la pulsación sobre el gatillo.

35 La presencia de una unidad lógica de tratamiento 60 es ventajosa porque permite realizar diversos tratamientos sobre las medidas obtenidas. Pueden calcularse otras determinaciones y si es necesario visualizarse sobre el medio de salida 63.

40 Así además de las medidas y determinaciones instantáneas ya mencionadas es posible determinar una media en el tiempo de las medidas y determinaciones instantáneas obtenidas para diferentes muestras 4 sucesivamente analizadas.

45 Durante una secuencia de medida, es posible también determinar un índice de confianza por ejemplo basándose en la desviación tipo de una medida. La presentación de este índice de confianza, a la atención del operario, le permite determinar si debe proseguir o puede acortar su campaña de medida.

Puede también realizarse un ensayo pasa/no pasa de aceptación de una secuencia de medida. Para un tipo de producto a analizar, y una configuración dada del espectrómetro 1 (longitudes de onda, juego de compuestos), se conocen unos valores extremos posibles de las diferentes medidas y determinaciones. Una muestra o una secuencia de medidas que produjera una o varias medidas fuera de estos valores extremos conducirían a un rechazo de la secuencia. Esto permite evitar secuencias falsas mediante una muestra 4 no adaptada, o mal situada dentro de la zona objetivo 3, o una anomalía óptica. Un ejemplo de anomalía óptica es una medida que se realizara apuntando el espectrómetro 1 hacia la fuente luminosa intensa, tal como el sol. Una medida de ese tipo estaría completamente falseada por un deslumbramiento de los captadores ópticos muy sensibles.

55 El procedimiento puede comprender también, finalizadas unas medidas y determinaciones, una etapa de almacenamiento. Este almacenamiento puede ser local en un medio de almacenamiento 64 interno y residente en el espectrómetro y/o sobre un medio extraíble de tipo tarjeta de memoria. Es posible también realizar una etapa alternativa o complementaria de transmisión hacia otra unidad lógica de tratamiento, ya sea en tiempo real a partir de la medida o determinación disponible o en tiempo diferido por lotes.

60 La secuencia de medida puede incluir también la determinación de una posición por medio del dispositivo de geolocalización 66. Esta posición puede unirse ventajosamente a una medida o determinación realizada en esta posición.

65

REIVINDICACIONES

1. Espectrómetro óptico, en particular del tipo autónomo y portátil, destinado a analizar un espectro luminoso retrodifundido por una muestra (4) iluminada, con el fin de deducir un contenido de al menos un compuesto constituyente de la muestra (4), estando organizado dicho espectrómetro alrededor de un eje óptico (2) y comprendiendo:

- una zona objetivo (3) centrada sobre dicho eje óptico (2) y adecuada para acoger dicha muestra (4),
- una pluralidad de captadores ópticos (5) que se dirigen a la zona objetivo (3),
- un dispositivo de iluminación principal (12), adecuado para iluminar dicha muestra (4), comprendiendo también:
 - una cámara de medida (7) opaca a la luz y que comprende:
 - una abertura (8) centrada sobre dicho eje óptico (2),
 - un fondo interior (10) centrado sobre dicho eje óptico (2) y adecuado para acoger dicha pluralidad de captadores ópticos (5),

caracterizado por que la cámara comprende al menos un filtro difusor (9) que obstruye dicha abertura (9), y **por que**:

- un ángulo de apertura de la cámara de medida (7), desde la abertura (8) es inferior o igual a un ángulo de difusión del filtro difusor (9) y el dispositivo de iluminación principal (12) se dispone, con relación al plano (13) perpendicular al eje óptico (2) que pasa por el filtro difusor (9), del lado opuesto a la zona objetivo (3).

2. Espectrómetro óptico según la reivindicación 1, en el que el dispositivo de iluminación principal (12) se dispone de manera anular alrededor del eje óptico (2) y se recubre por una protección (18) translúcida y ópticamente neutra.

3. Espectrómetro óptico según una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el fondo interior (10) y la pared lateral interna (19) de la cámara de medida (7) son ópticamente absorbentes.

4. Espectrómetro óptico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el fondo interior (10) presenta una forma esférica centrada sobre la zona objetivo (3) o una forma plana perpendicular al eje óptico (2).

5. Espectrómetro óptico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la cámara de medida (7) presenta una ganancia fotométrica G al menos igual a 4, definiéndose dicha ganancia fotométrica G mediante la fórmula:

$$G = 100 \cdot \left(\frac{\Phi}{L} \right)^2 ,$$

siendo

- Φ: el diámetro de la abertura (8), y
- L: la distancia entre la abertura (8) y el fondo interior (10).

6. Espectrómetro óptico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que cada uno de los captadores ópticos (5) de dicha pluralidad es adecuado para medir una intensidad luminosa según una longitud de onda dada y comprende un fotodiodo (25), un filtro óptico (26) dispuesto delante de una superficie sensible de dicho fotodiodo (26), siendo dicho fotodiodo (25) un fotodiodo de gran superficie receptora, siendo el filtro óptico (26) un filtro pasa banda centrado en dicha longitud de onda dada y un amplificador/filtro (40) que presenta una ganancia ajustada de manera que maximice el rango de la medida de intensidad luminosa.

7. Espectrómetro óptico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende también un dispositivo de iluminación de referencia (50), que reproduce las características luminosas del dispositivo de iluminación principal (12), dispuesto en el exterior de la cámara de medida (7) de manera que ilumine directamente el fondo interior (10) a través del filtro difusor (9).

8. Espectrómetro óptico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende también un sistema de medida del color (51, 52) de la muestra (4) comprendiendo un tercer dispositivo de iluminación (51) y un captador óptico de color (52), dirigiéndose ambos dos a la zona objetivo (3) y disponiéndose sobre el fondo interior (10), sustancialmente sobre el eje óptico (2).

9. Espectrómetro óptico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende también un sistema de medida por fluorescencia de la muestra (4) comprendiendo un cuarto dispositivo de iluminación (53) que emite según una longitud de onda central de 380 nm, y un captador óptico específico dirigiéndose ambos dos a la zona objetivo (3) y disponiéndose sobre el fondo interior (10), sustancialmente sobre el eje óptico (2), presentando el

captador óptico específico una longitud de onda central de 522 nm, con el fin de permitir una detección de botrytis.

10. Espectrómetro óptico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende también un dispositivo de geolocalización (66).

11. Procedimiento de utilización de un espectrómetro óptico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende también un dispositivo de iluminación de referencia (50), que reproduce las características luminosas del dispositivo de iluminación principal (12), dispuesto en el exterior de la cámara de medida (7) de manera que ilumine directamente el fondo interior (10) a través del filtro difusor (9), comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

- obtención por adquisición, de una medida "real" m_i , en la que el índice i describe de 1 a n la pluralidad de captadores ópticos (5), en presencia de una muestra (4) en la zona objetivo (3), estando encendido solo el dispositivo de iluminación principal (12) con el fin de iluminar dicha muestra (4),
- obtención por adquisición, de una medida "negra" b_i , en la que el índice i describe de 1 a n la pluralidad de captadores ópticos (5), estando apagados todos los dispositivos de iluminación (12, 50, 51, 53), comprendiendo también las siguientes etapas
- obtención por adquisición, de una medida de "referencia" r_i , en la que el índice i describe de 1 a n la pluralidad de captadores ópticos (5), estando encendido solo el dispositivo de iluminación de referencia (50) con el fin de iluminar directamente dichos captadores ópticos (5).

12. Procedimiento según la reivindicación 11, que comprende también una etapa de determinación del valor X_i corregido para i comprendido entre 1 y n , tal que $X_i = \frac{m_i - b_i}{r_i - b_i}$, una etapa de segunda derivación, con el fin de

obtener D_i para i comprendido entre 1 y n . Tal que $D_1 = 2(X_1 - X_2)$, $D_i = 2X_i - X_{i-1} - X_{i+1}$ para i comprendido entre 2 y $n-1$, $D_n = 2(X_n - X_{n-1})$, una etapa de normalización, con el fin de obtener N_i , para i comprendido entre 1 y n , tal que

$$N_i = \frac{D_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (D_i)^2}}$$

índice j describe de 1 a p el conjunto de los compuestos de los que se miden los contenidos, por aplicación de la fórmula:

$$M_j = SM_{j,n+1} + \sum_{i=1}^n N_i \cdot SM_{ji}$$

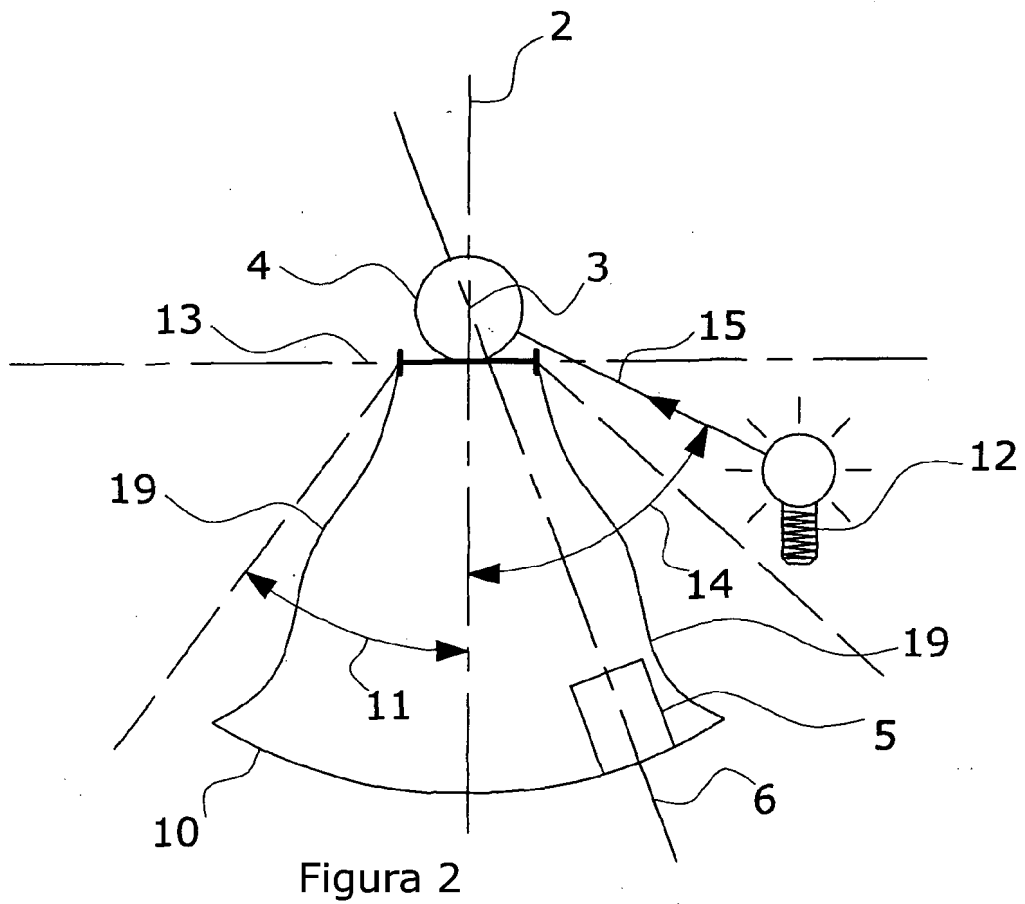
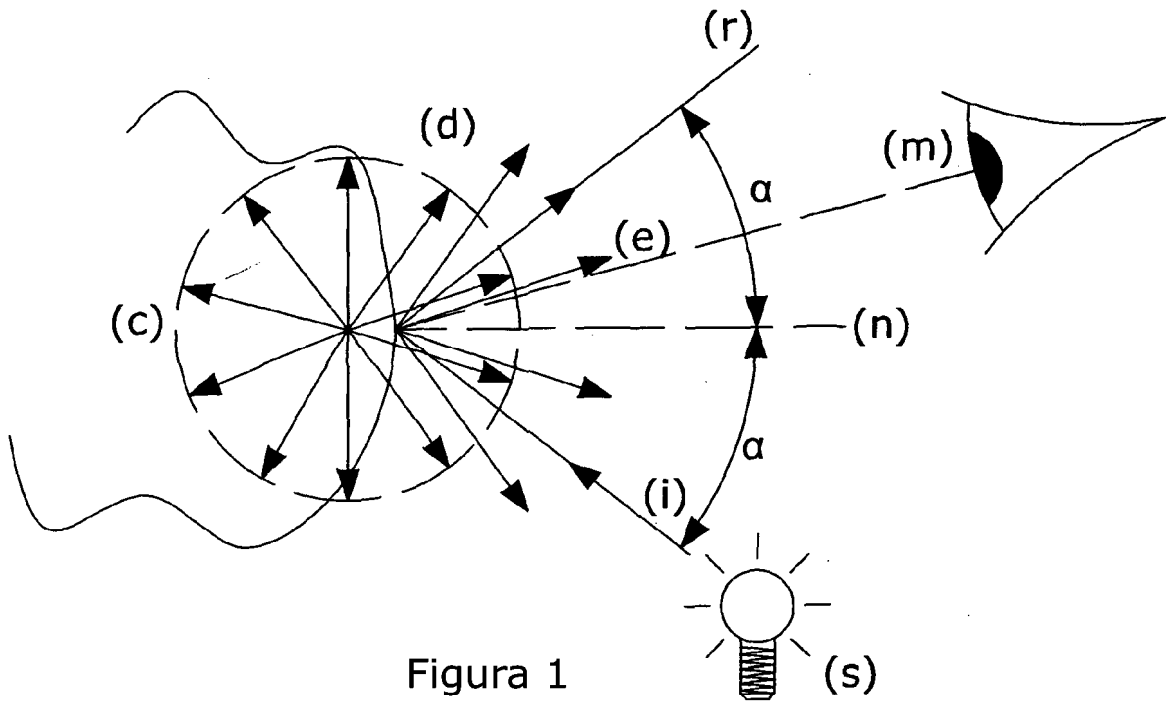
en la que SM_{j1} es un coeficiente característico.

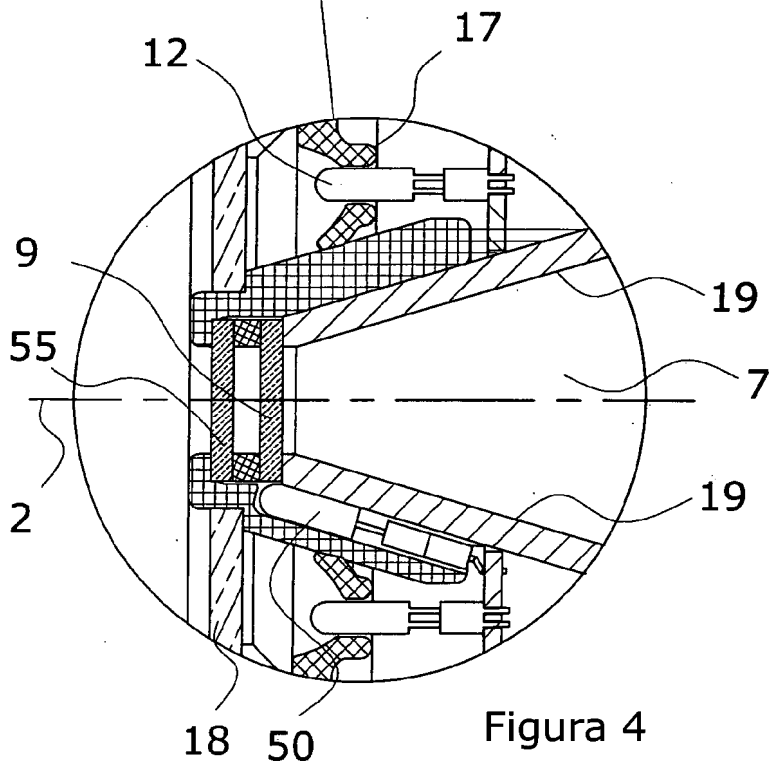
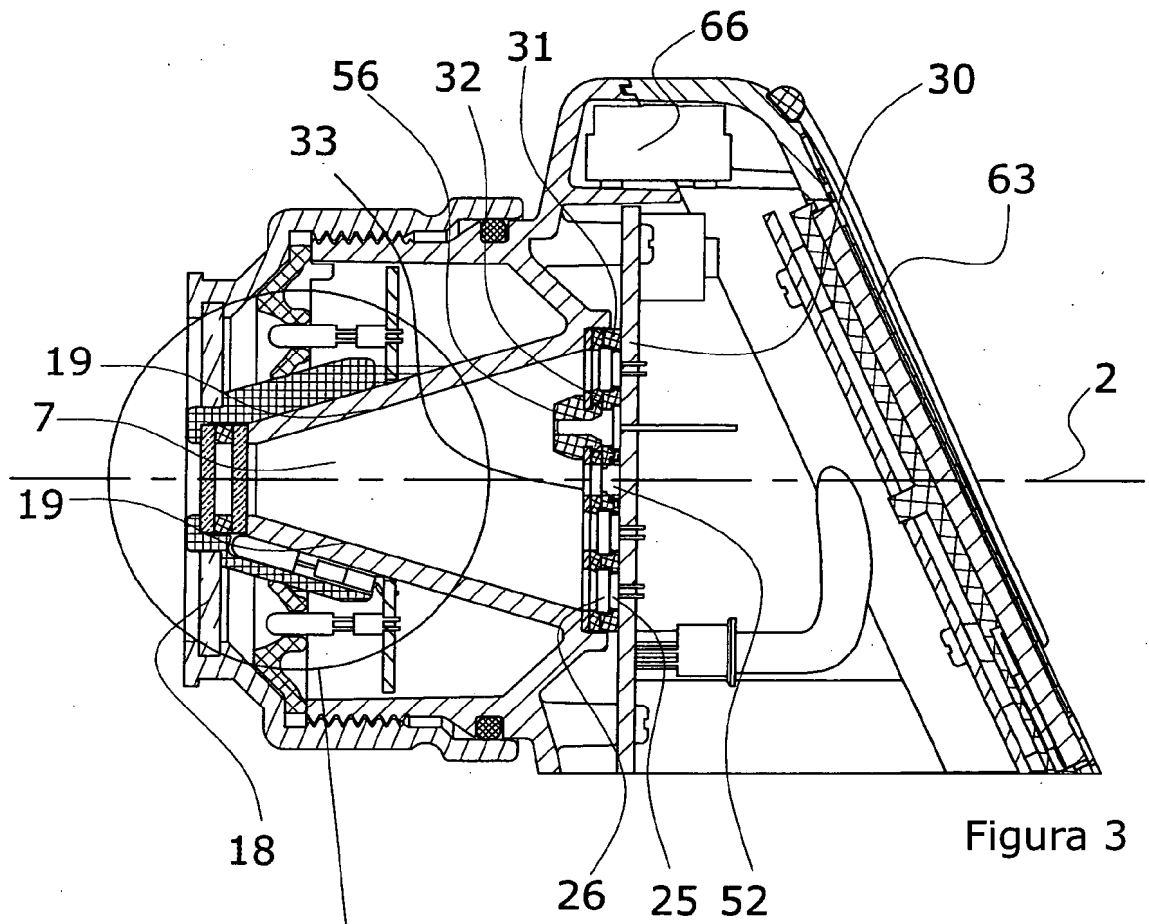
13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, de utilización del espectrómetro óptico que comprende también un sistema de medida del color (51, 52) de la muestra (4) comprendiendo un tercer dispositivo de iluminación (51) y un captador óptico de color (52), dirigiéndose ambos dos a la zona objetivo (3) y disponiéndose sobre el fondo interior (10), sustancialmente sobre el eje óptico (2),

el procedimiento, comprende también una etapa de medida de "color real" m_c del color de la muestra (4), por medio del captador óptico de color (52), estando encendido solo el tercer dispositivo de iluminación (51) con el fin de iluminar la muestra (4), una etapa de obtención por adquisición por medio del captador óptico de color (52), de una medida de "referencia de color" r_c , estando encendido solo el dispositivo de iluminación de referencia (50) con el fin de iluminar directamente dicho captador óptico de color (52), una etapa de obtención por adquisición por medio del captador óptico de color (52), de una medida de "negro de color" b_c , estando apagados todos los dispositivos de iluminación (12, 50, 51, 53) y una etapa de determinación del valor de color corregido X_c , tal que

$$X_c = \frac{m_c - b_c}{r_c - b_c}$$

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, que comprende también una etapa de medida de "fluorescencia real" m_f de la muestra (4), por medio del captador óptico específico estando encendido solo el cuarto dispositivo de iluminación (53) con el fin de iluminar la muestra (4), una etapa de obtención por adquisición por medio del captador óptico específico de una medida de "negro de fluorescencia" b_f , estando apagados todos los dispositivos de iluminación (12, 50, 51, 53) y una etapa de determinación del valor de fluorescencia corregido X_f , tal que $X_f = m_f - b_f$.





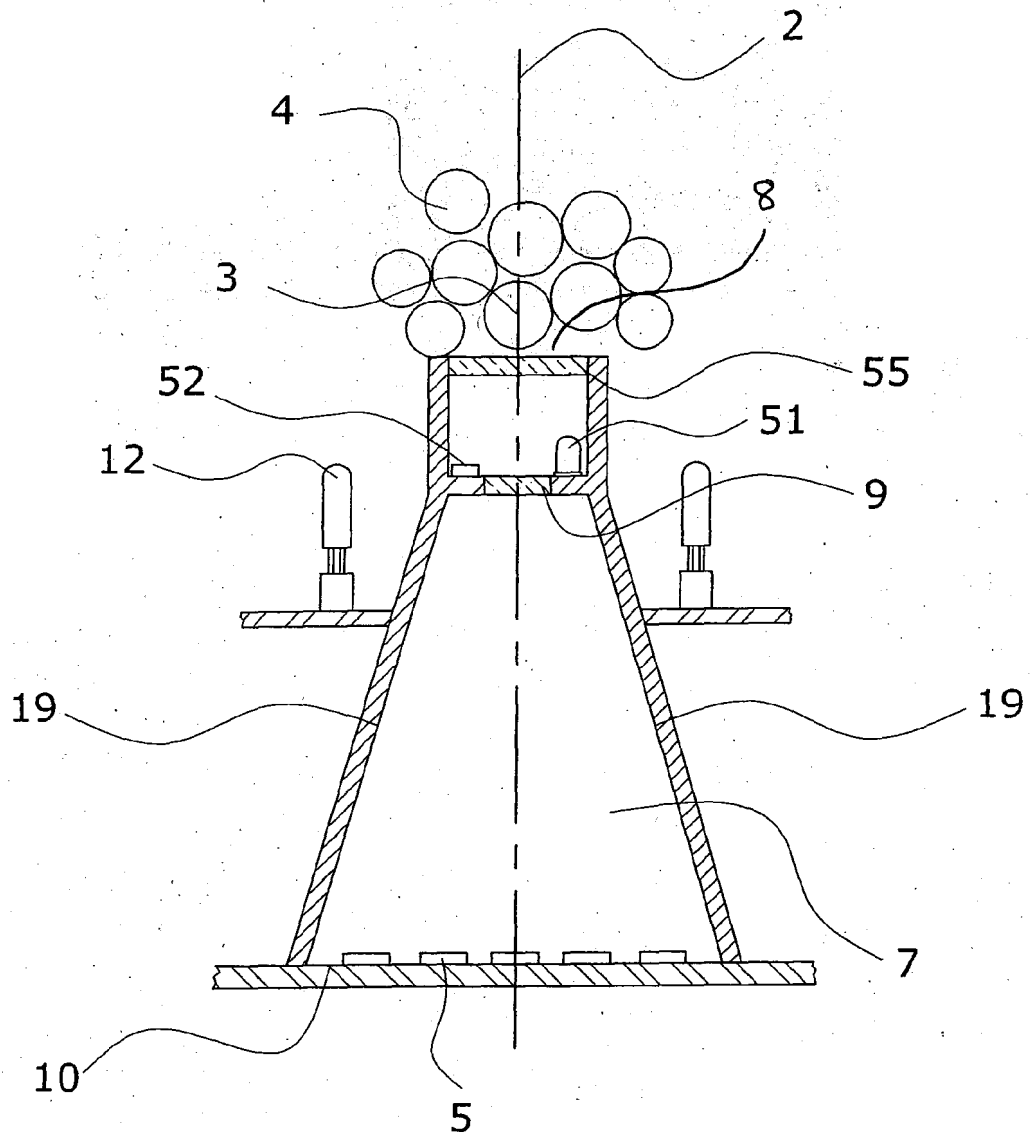


Figura 5

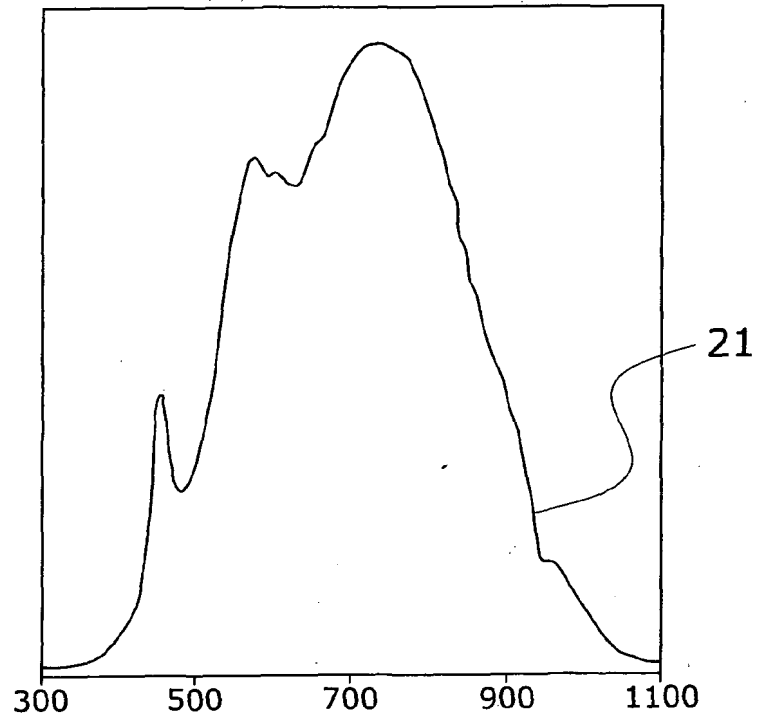
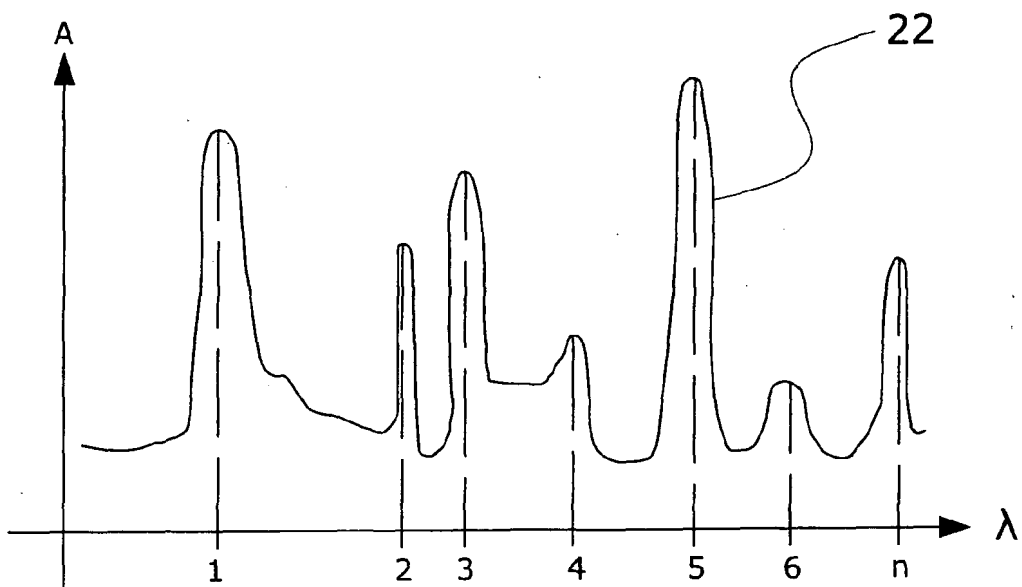


Figura 6

Figura 7



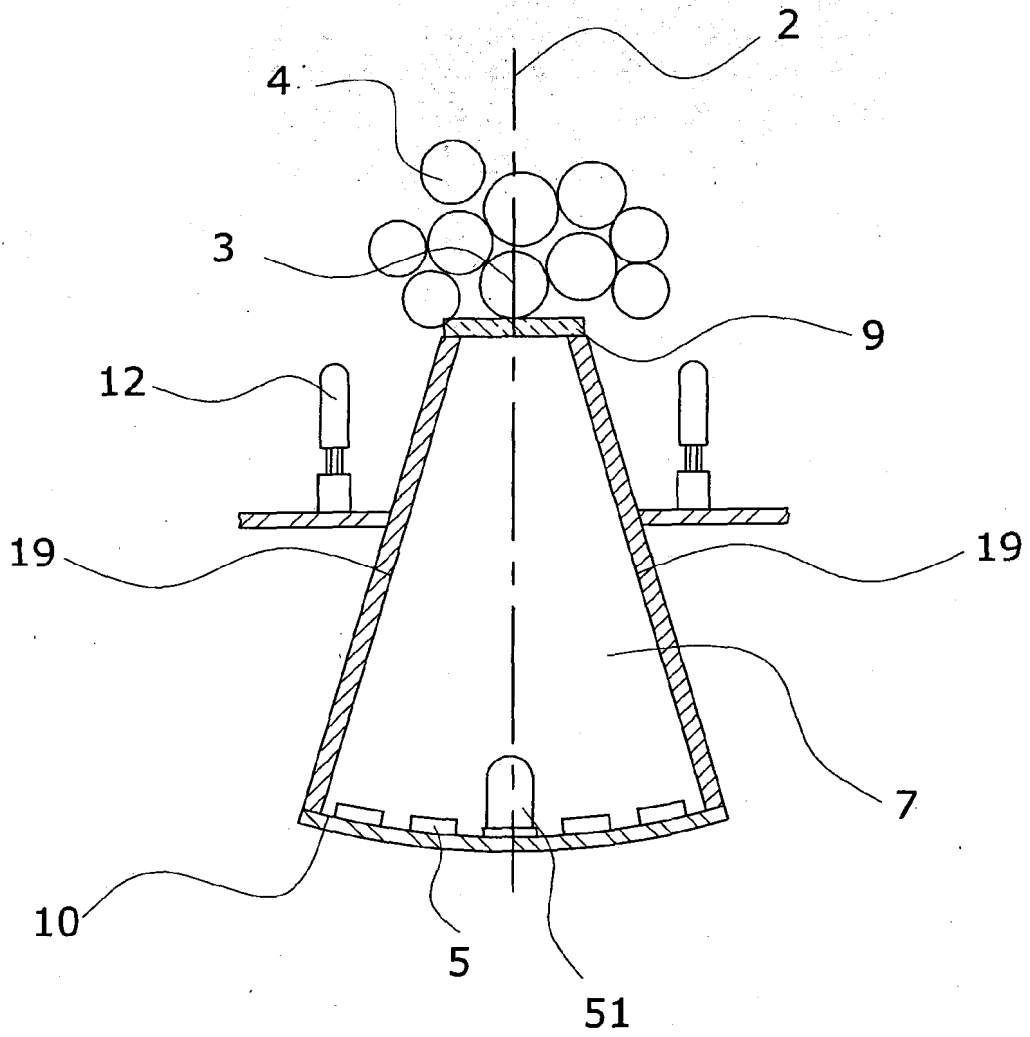


Figura 8

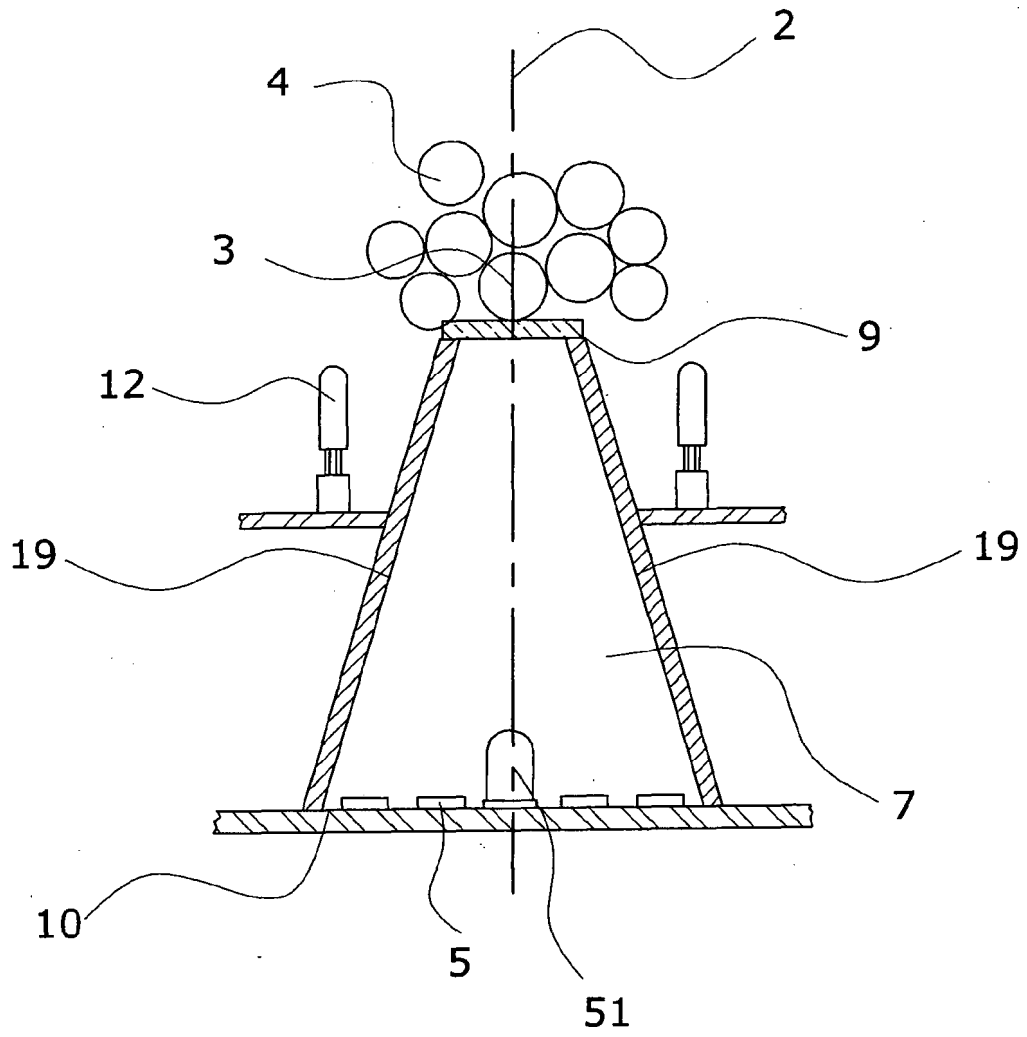


Figura 9

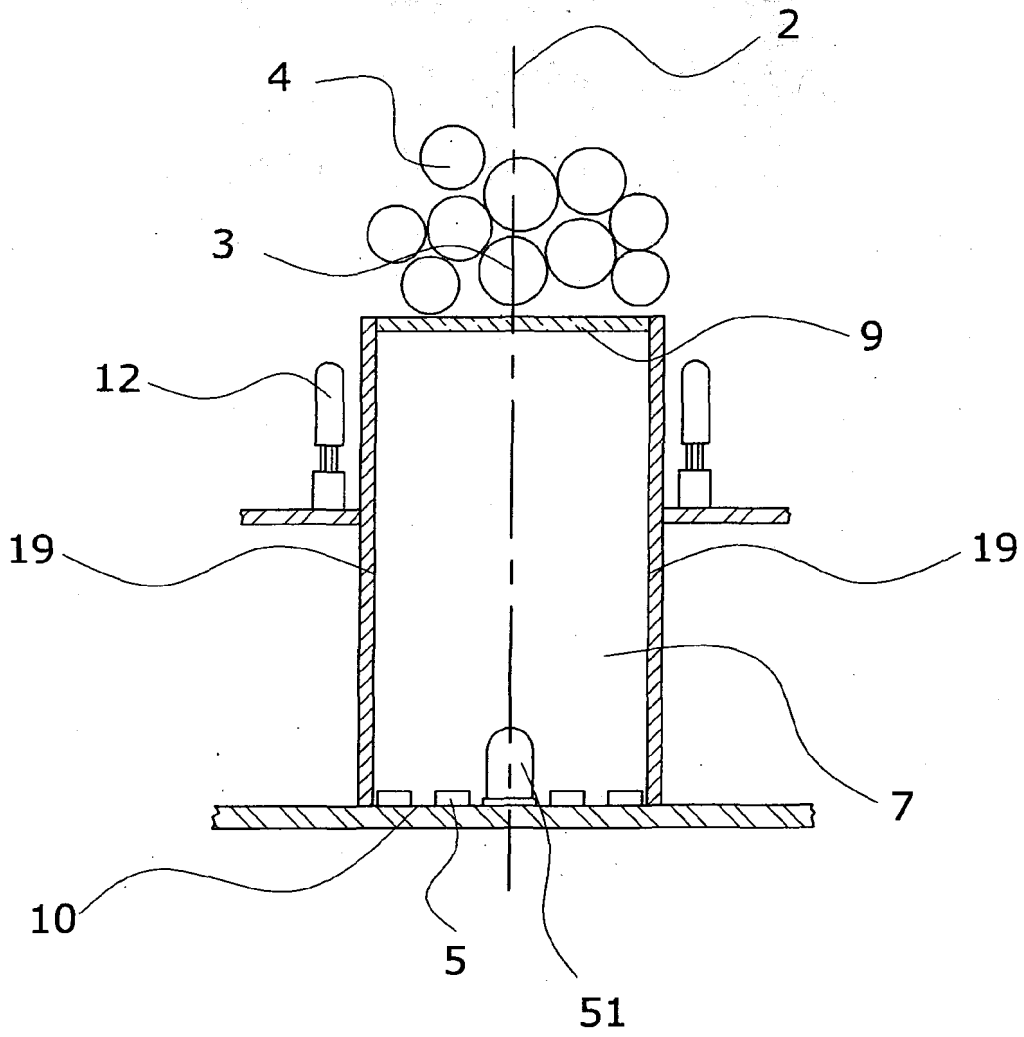


Figura 10

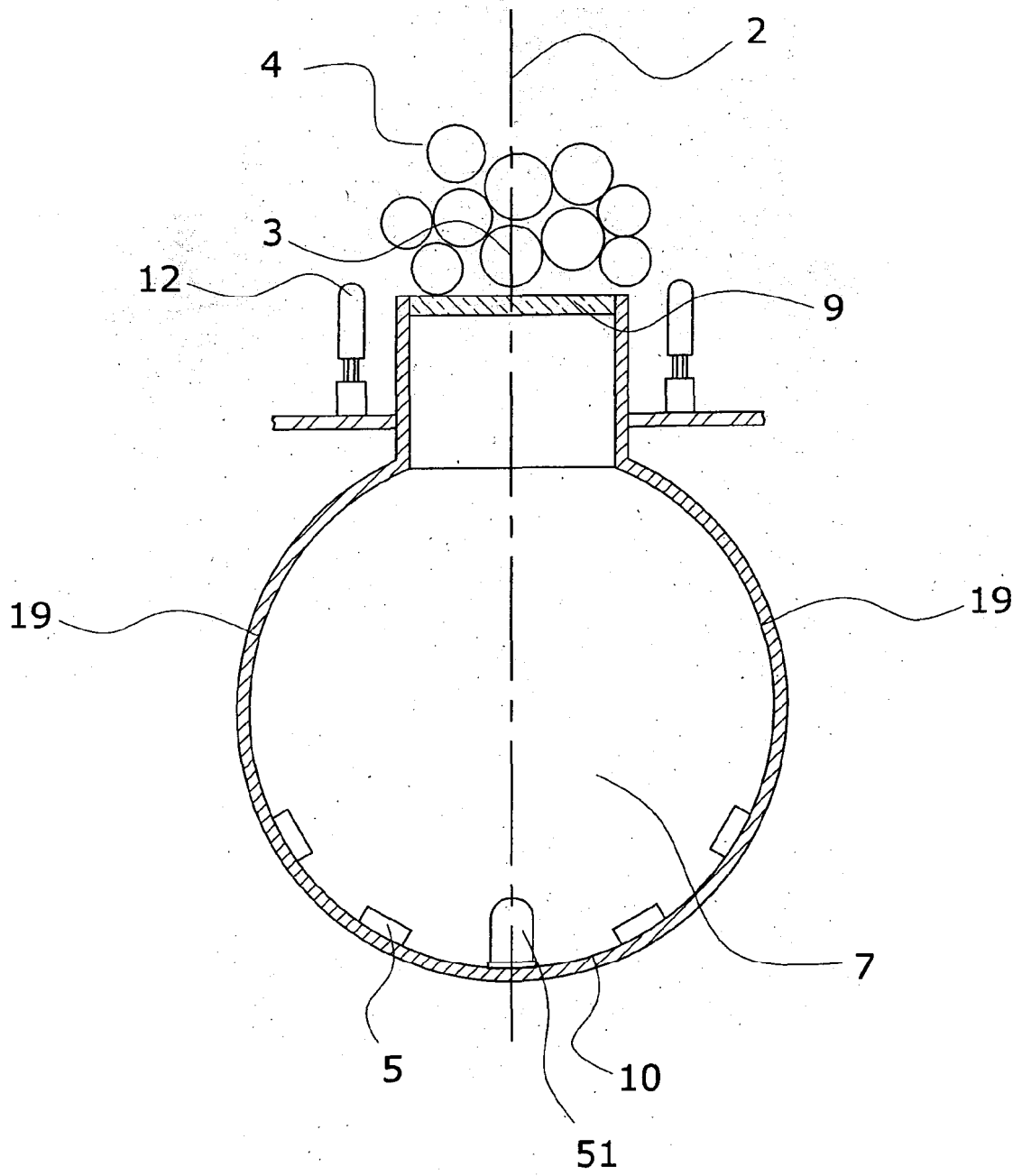


Figura 11

Figura 12

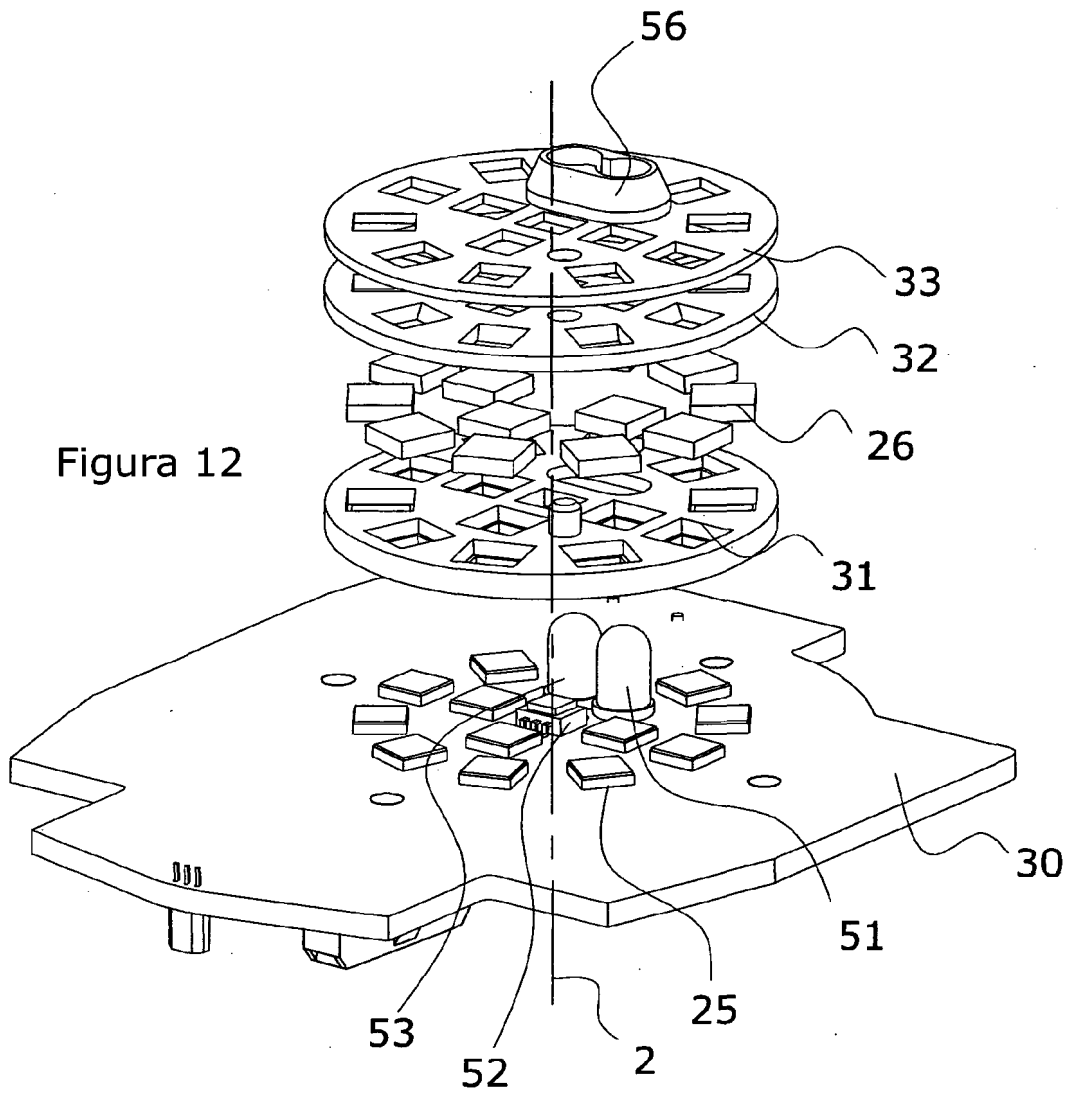


Figura 13

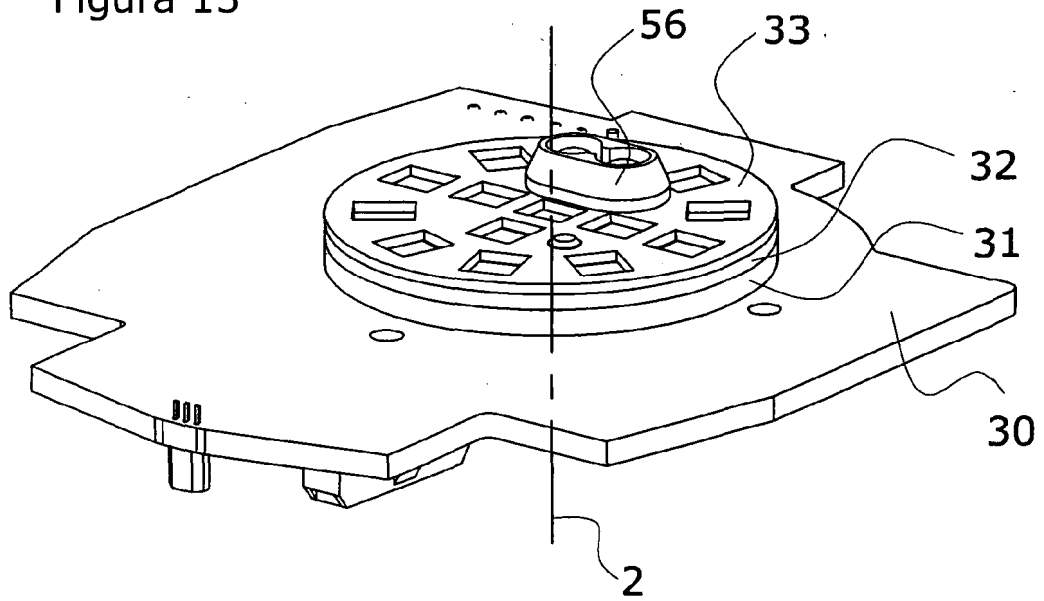


Figura 14

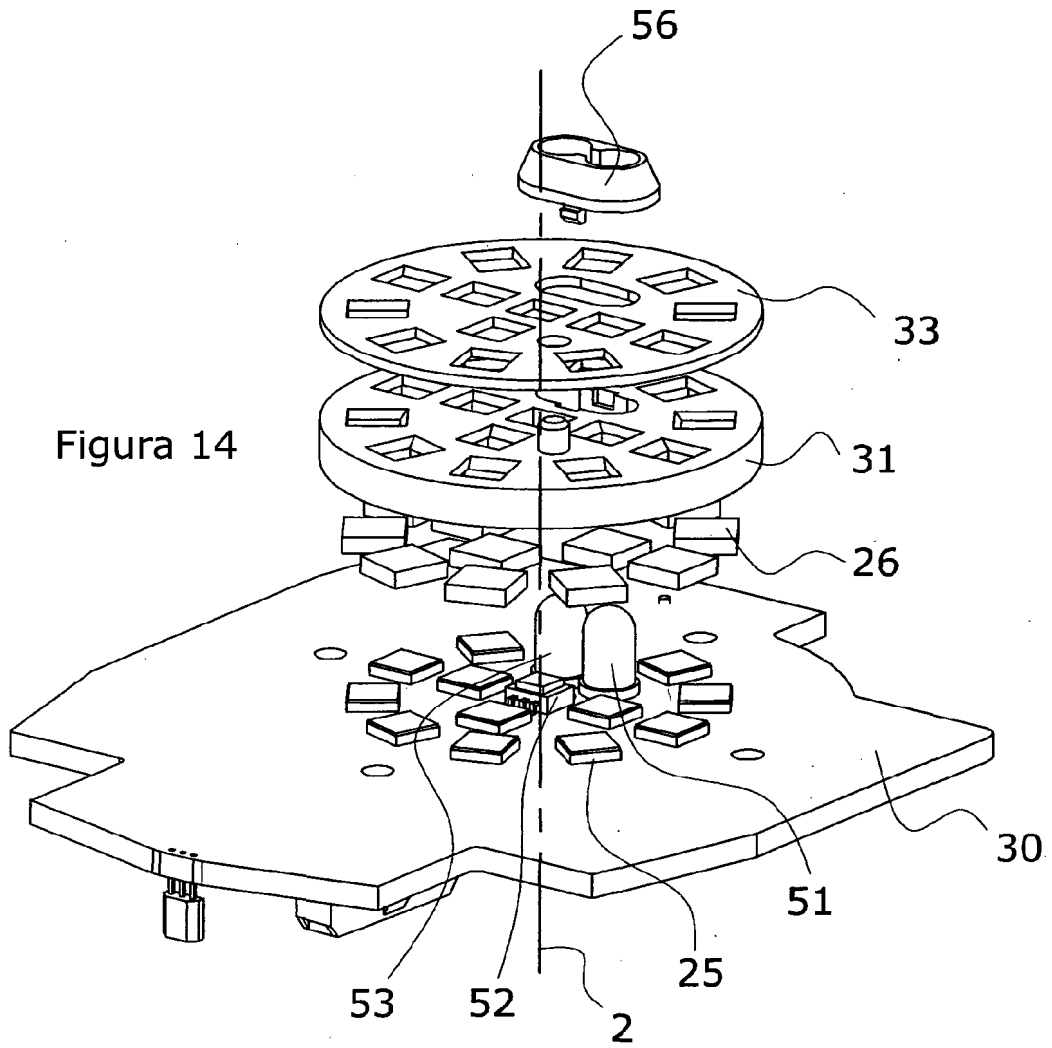
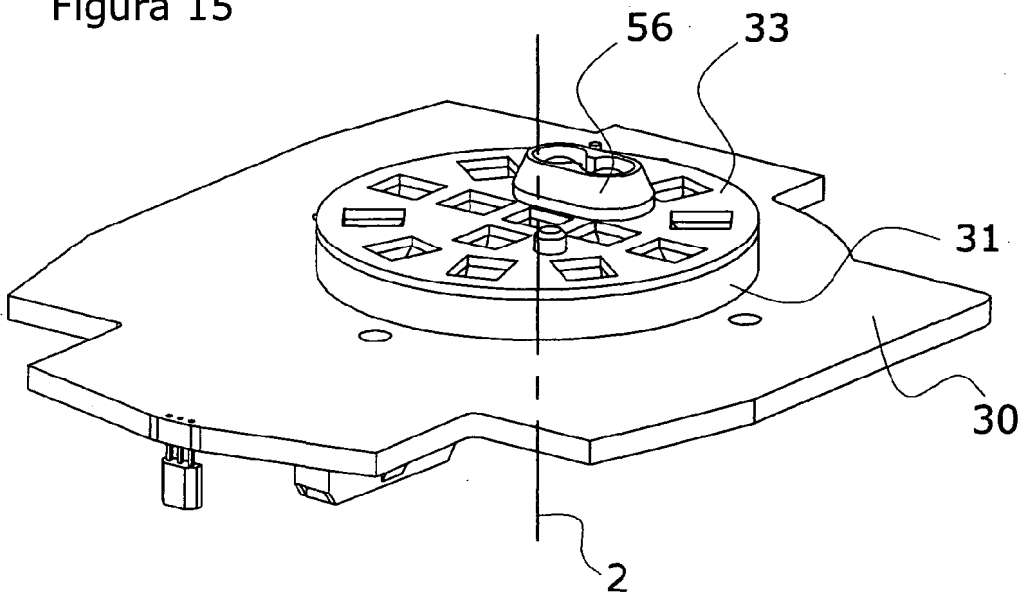


Figura 15



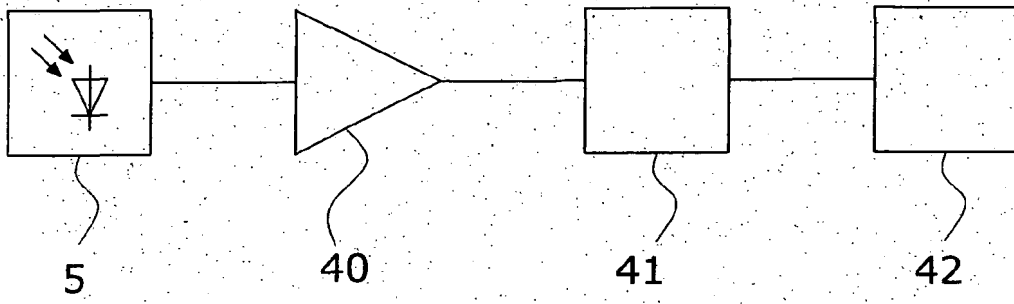


Figura 16

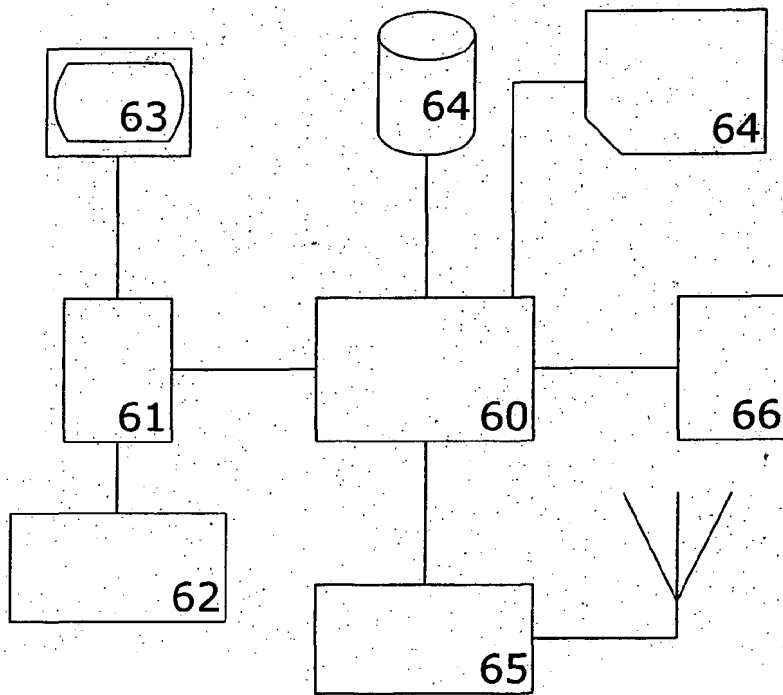


Figura 17

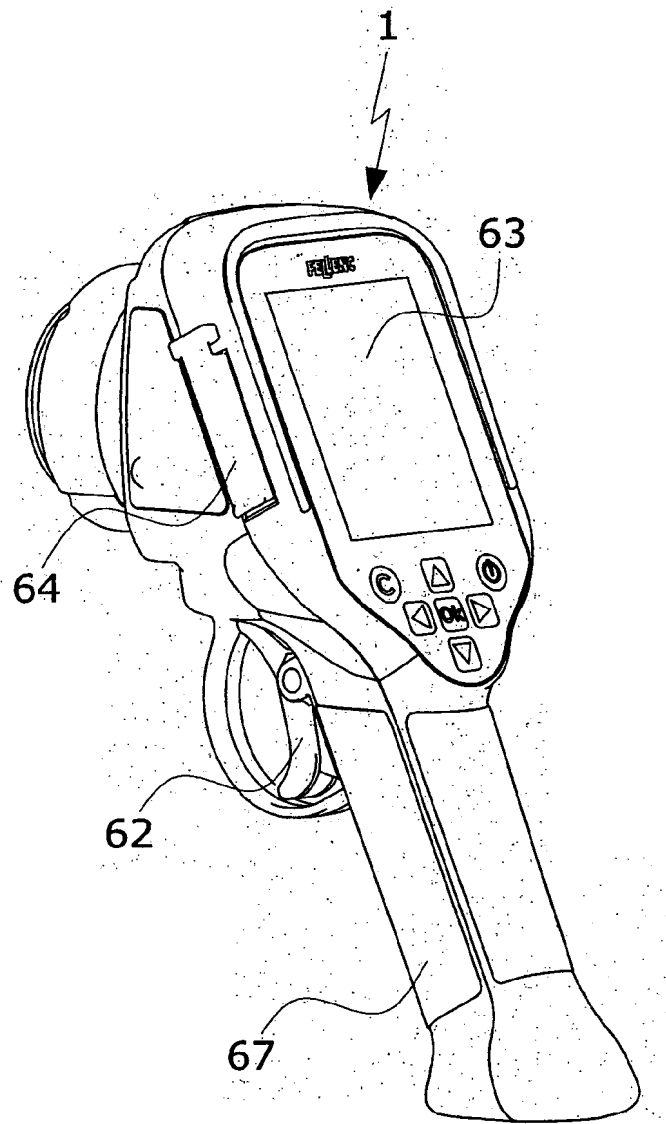


Figura 18

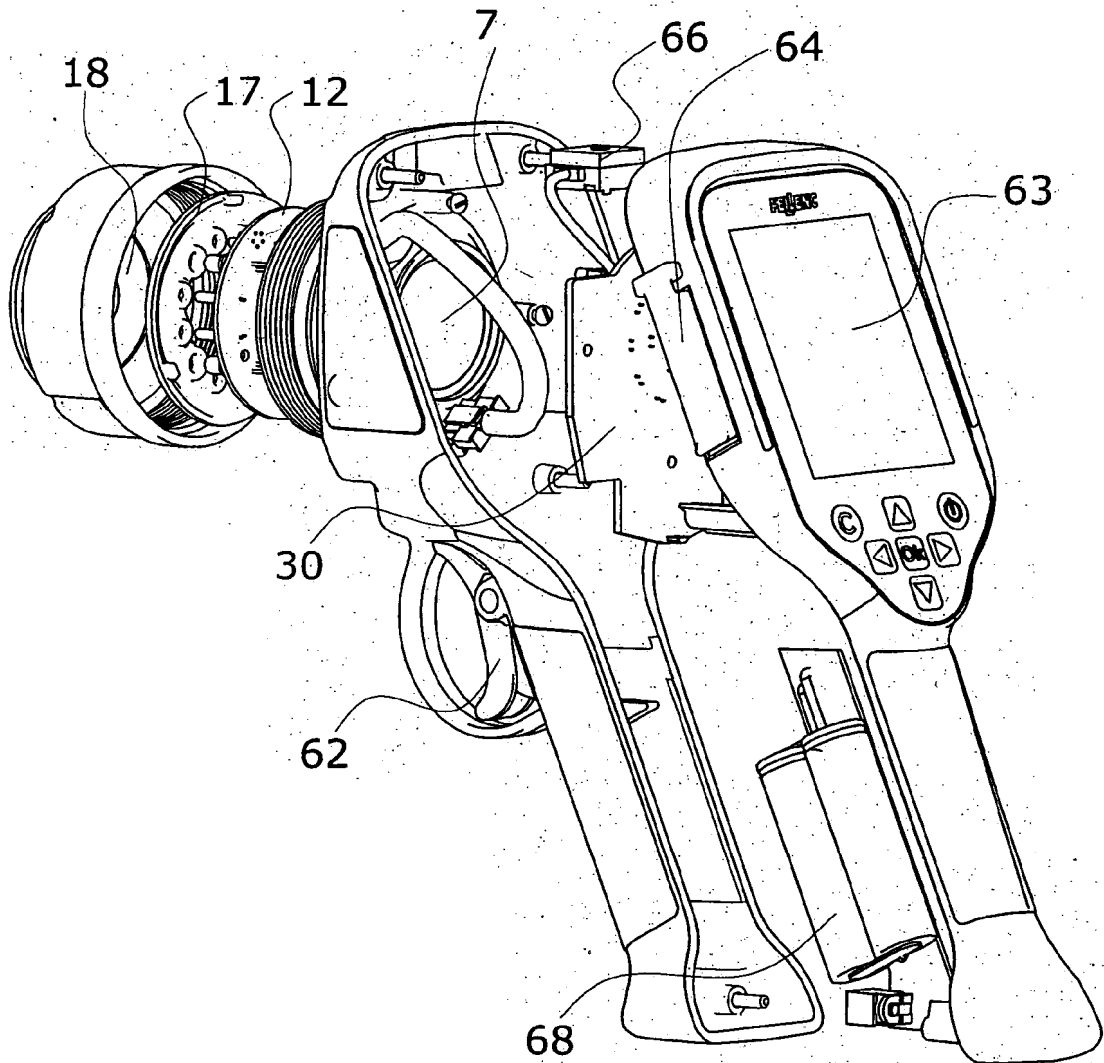


Figura 19

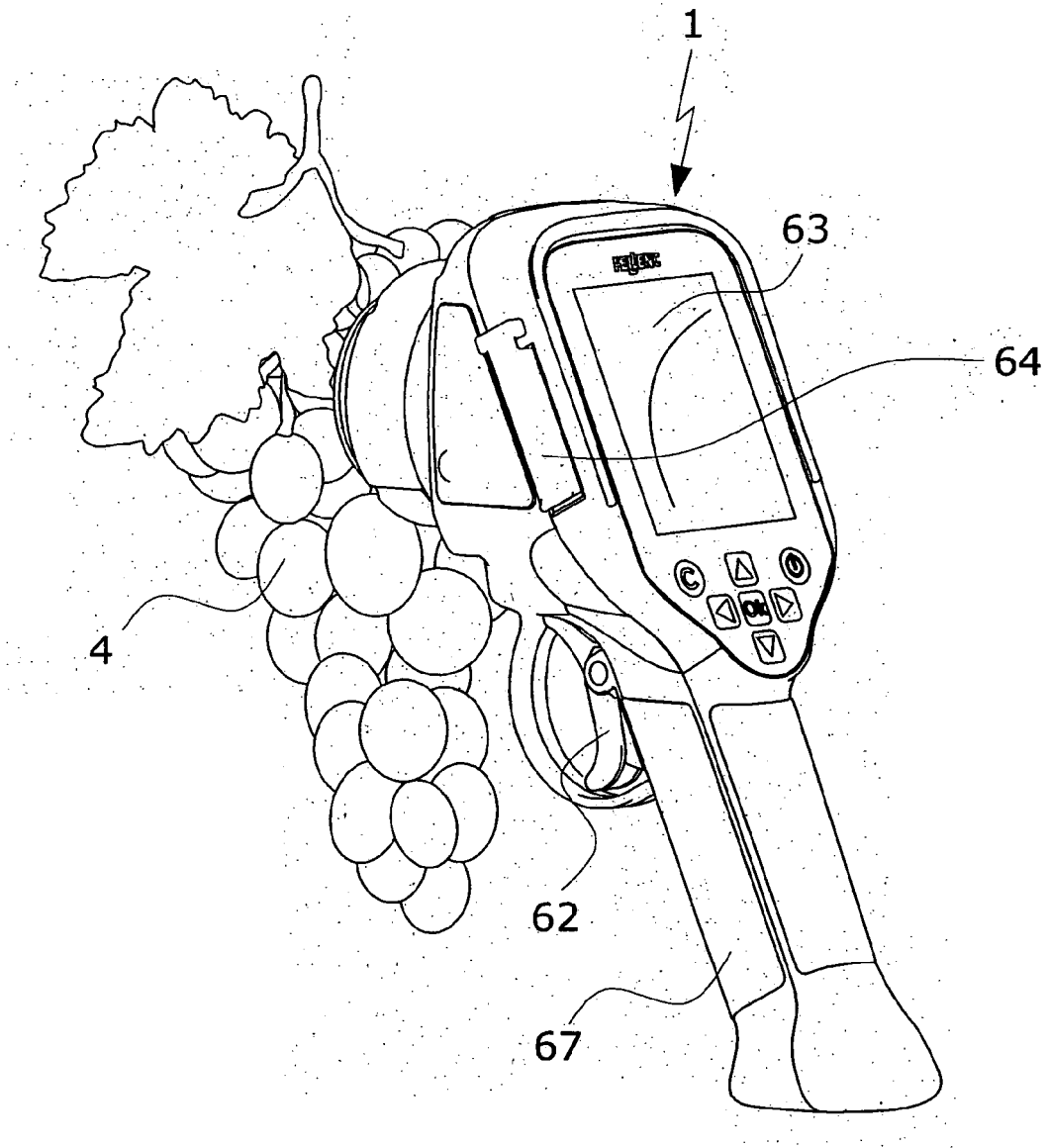


Figura 20

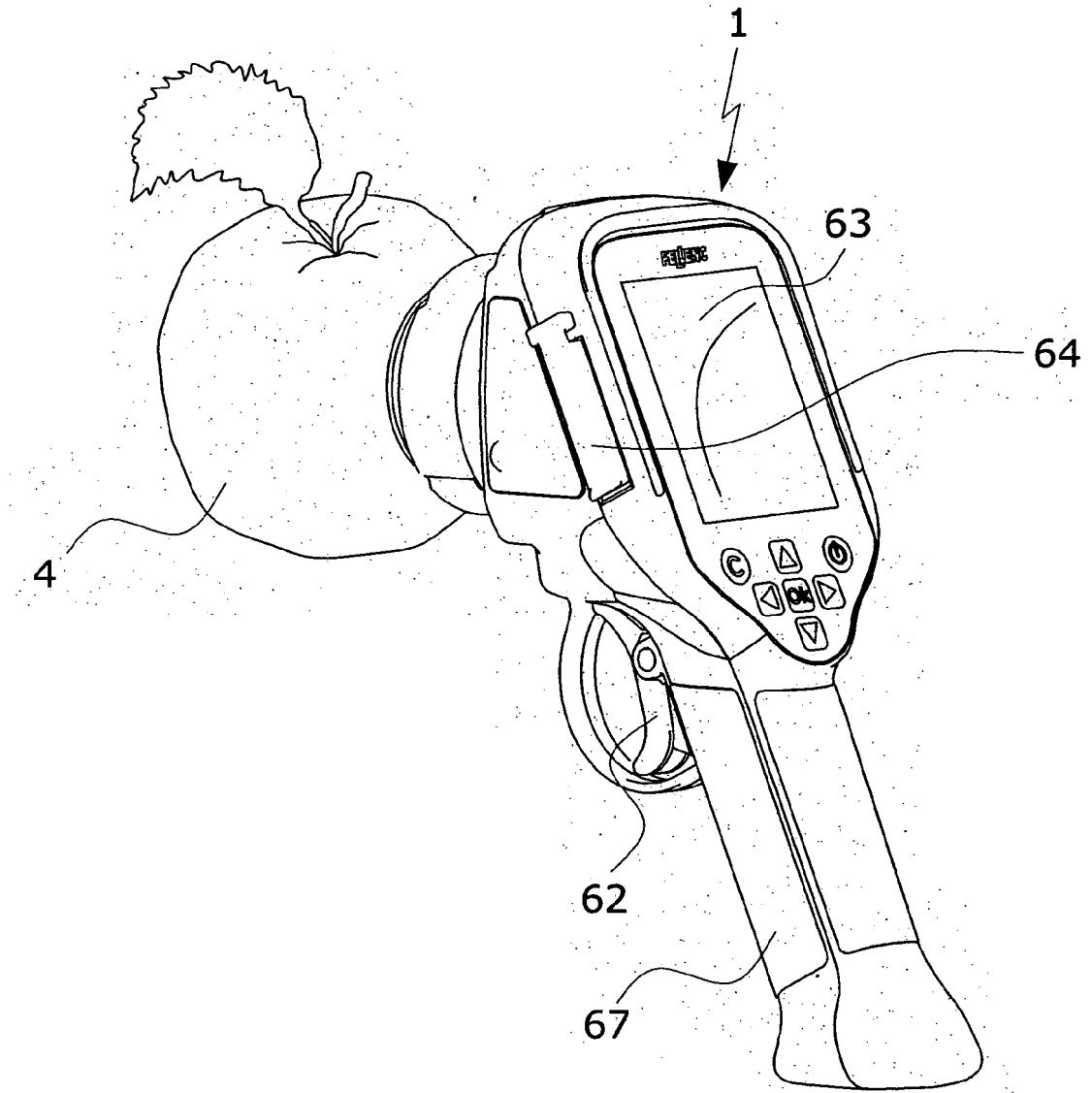


Figura 21

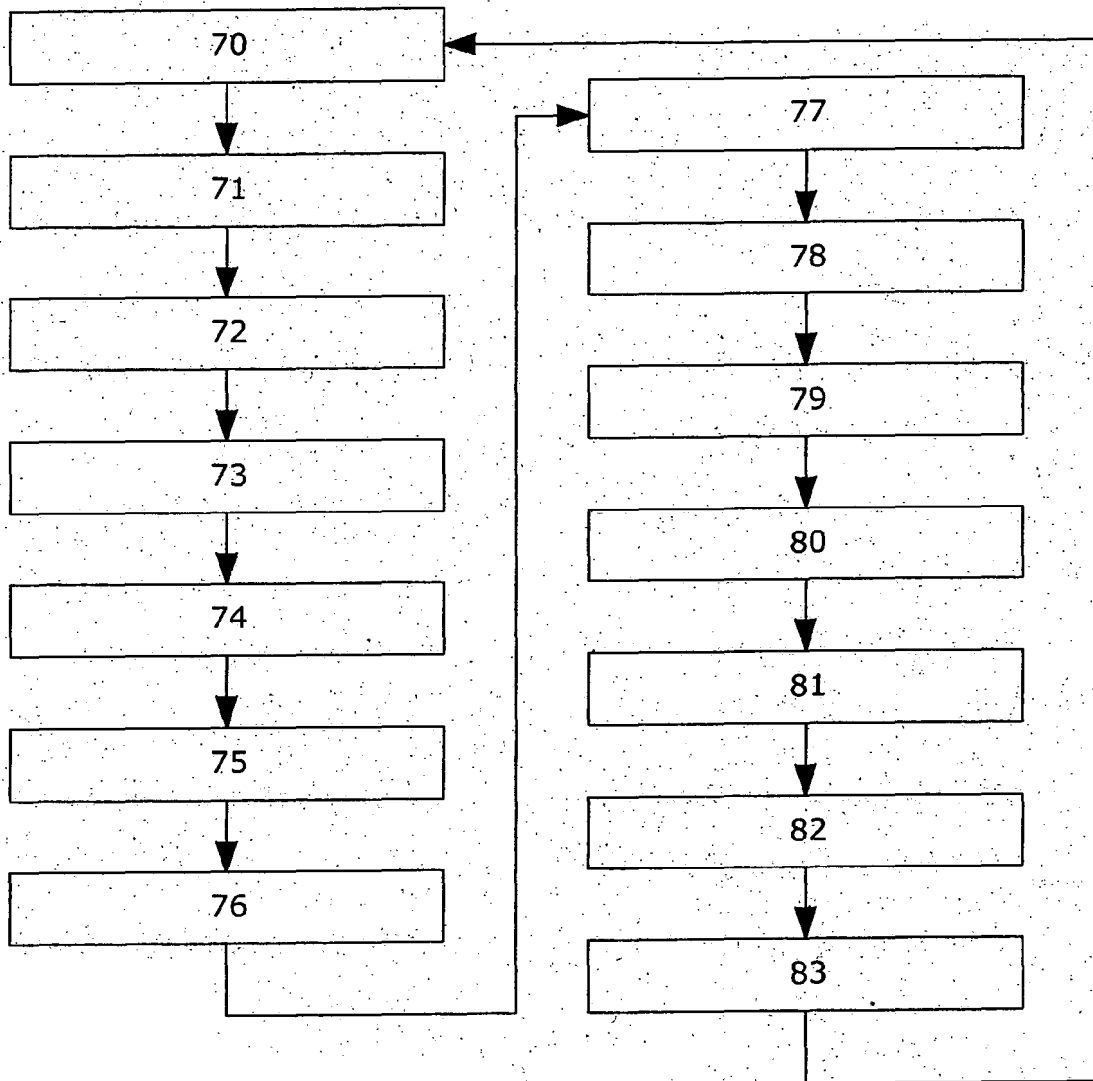


Figura 22

90

95

96

97

	400	520	665	690	740	770	805	840	875	910	945	980	1015	
91	azúcar	0	0	23,94293525	38,83992366	-37,4421269	22,53361705	-17,40488844	37,654742	-12,25134005	29,79871595	-2,330451556	0	17,4270,1146
92	ácido	0	0	-63,20778929	-9,19093495	0	0	0	0	10,87269368	0	-37,40011716	0	-28,53976164
93	antociano	0	0	0	0	-3,065011787	-1,24527052	-2,463063828	-0,05385573	-1,392905723	-0,530871491	-0,95524647	0	0
94	agua	0	0	0,094645259	0	0,362140828	0,219863601	0,427194425	-0,15685624	0,3554886	-0,07339458	0,327560641	0	0,9131339615

Figura 23

98

95

96

97

	400	520	665	690	740	770	805	840	875	910	945	980	1015	
91	azúcar	0	0	3,685130768	-38,4273822	-94,71563969	102,5431321	40,06769601	132,8574871	-15,80038984	-6,35061394	-17,73123724	0	11,3750134
92	ácido	0	0	81,39572036	159,0474736	0	0	0	0	61,56729298	0	-28,44257	0	38,0160310
94	agua	0	0	0,094645259	0	0,362140828	0,219863601	0,427194425	-0,15685624	0,3554886	-0,07339458	0,327560641	0	0,9131339615

Figura 24