

**Mesures Robustes en ligne des Solutés Organiques par Spectrométrie Infrarouge
et Etalonnages Multivariés**
Magida ZEAITER, Cemagref, Montpellier, France

Ecole doctorale Sciences des Procédés Biologiques et Industriels (SPBI), Université Montpellier II

DISCIPLINE : Mathématiques appliquées et application des mathématiques

LABORATOIRE : UMR-ITAP - Cemagref - Agro.M - CIRAD

["Information et Technologie pour les Agro-Procédés"](#)

361, Rue Jean-François Breton, BP 5095,

34196 MONTPELLIER cedex 5, France

Tel: 33 4 67 04 63 19 Fax: 33 4 67 04 63 06

Résumé

L'amélioration de la robustesse des étalonnages multivariés utilisés pour le suivi en ligne de procédés continus spectrométrie infrarouge fait l'objet de cette thèse.

Une première partie, dédiée à l'analyse de la problématique, a dégagé trois problèmes :

- Comment définir et caractériser la robustesse des étalonnages multivariés?
- Comment optimiser l'étalonnage multivarié pour améliorer sa robustesse?
- Comment utiliser les informations disponibles en ligne pour maintenir la robustesse du modèle?

Une première partie a consisté à définir et caractériser la notion de robustesse. Une deuxième partie a été dédiée aux méthodes d'optimisation intrinsèque de la robustesse des modèles d'étalonnage multivariés. Leur effet potentiel sur la robustesse est discuté.

Une nouvelle méthode pour maintenir en temps réel la robustesse des étalonnages multivariés utilisés en ligne a été développée pour répondre au troisième problème. Elle suppose disponibles quelques mesures de référence, servant de points de recalage.

Elle permet: (i) d'identifier les perturbations spectrales à l'origine du problème de robustesse; (ii) de recalculer le modèle pour qu'il soit moins sensible à la grandeur d'influence responsable du problème, tout en restant sensible aux autres grandeurs; (iii) de fournir des informations interprétables pour réaliser un diagnostic.

Dans la dernière partie, les performances de cette nouvelle méthode sont discutées, au travers de deux applications : la fermentation alcoolique du vin, avec comme facteur d'influence la variation de la température du produit mesuré et un procédé de traitements des effluents d'une cave viticole, avec comme facteur d'influence l'ajout d'ammoniac.

Mots clés : Spectroscopie Infrarouge, Etalonnages multivariés, Mesure en ligne, suivi des procédés, fermentation, Robustesse, Evaluation, Plans d'expériences, Amélioration, Prétraitements des spectres, Projection orthogonale, maintenance, Diagnostic.

Robust on-line measurements of organic contents in aqueous solutions using infrared spectroscopy and multivariate calibration models

Summary

Improvement of the robustness of multivariate calibration models used with infrared spectroscopy (IR) for on-line monitoring of continuous processes, is the subject of this thesis. The analysis of the robustness has released three problems:

- How to define and characterize the robustness of multivariate calibration models?
- How to optimize the multivariate calibration as to improve its robustness?
- How to use information available on-line to maintain the robustness of the optimal model?.

The first part consisted of defining and characterizing the concept of robustness. The second part was dedicated to study the influence of methods used to improve intrinsically the robustness of multivariate calibration models. Their potential effect on the robustness was discussed.

To answer the third question, a new method (DOP) Dynamic Orthogonal Projection, was developed to maintain, in real-time, the robustness of the multivariate calibration model used on-line. It supposes available some reference measurements, being used as control points.

DOP allows: (i) to identify the spectral disturbances at the origin of the robustness problem; (ii) to readjust the model so that it is less sensitive to the influence factor effect responsible for the problem, while remaining sensitive to other occurring factors; (iii) to provide information useful to carry out an on-line diagnosis.

In the last part, performances of this new method are discussed through two applications for on-line monitoring of continuous processes using IR spectroscopy: the alcoholic fermentation of wine, with the temperature variations of the measured product as the influence factor and a process for treatment of wine effluents, with like chemical factor of influence the ammonia addition