

Amélioration de la robustesse des mesures en continu par spectrométrie proche infrarouge (PIR)

*Application en ligne sur les procédés agricoles
ou alimentaires*

Magida ZEAITER

Cemagref - Montpellier

UMR -ITAP

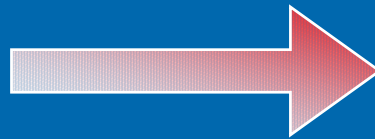
PLAN

- Introduction - Problématique
- Méthodologie
 - Etalonnage robuste
 - Stratégie de mesures robustes en ligne
- Application
- Perspectives

Etalonnages multivariés

$$\begin{aligned} (\text{Mesures Chimiques}) &= f(\text{Mesures Spectrales}) + \text{Erreur} \\ y &= X^T b + e \end{aligned}$$

Application au
Laboratoire



Application
industrielle

- Analyses qualitatives rapides
- Analyses quantitatives rapides
- Reproductible

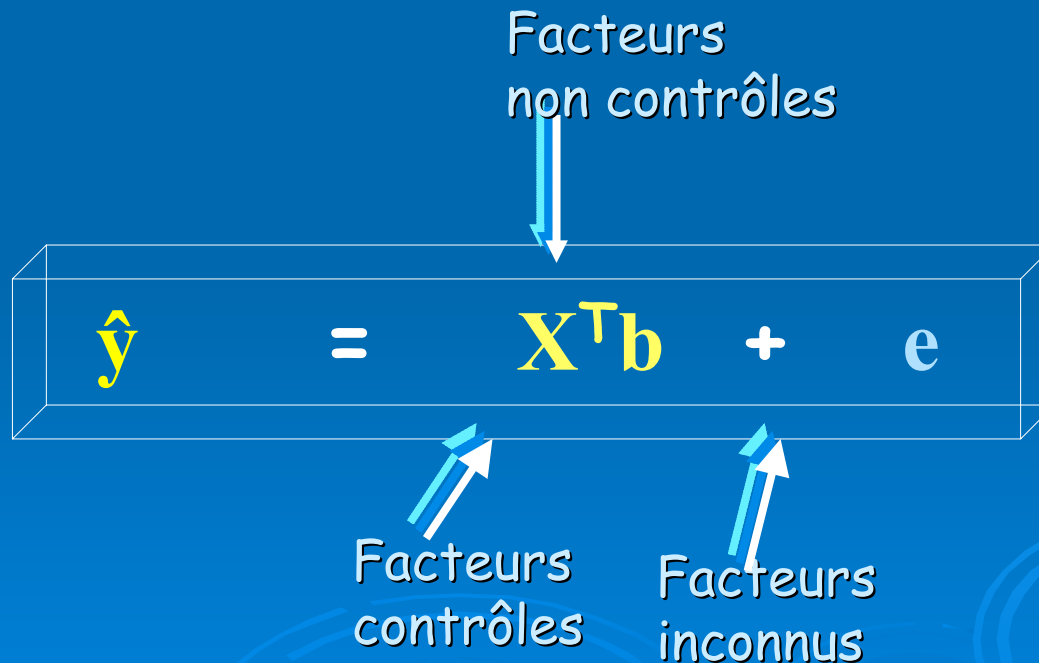
Robustesse des
étalonnages multivariés



Définition: 'Stabilité de la capacité
prédictive du modèle d'étalonnage'
Zeaiter et al. TrAC, Vol3, N 2, 2004

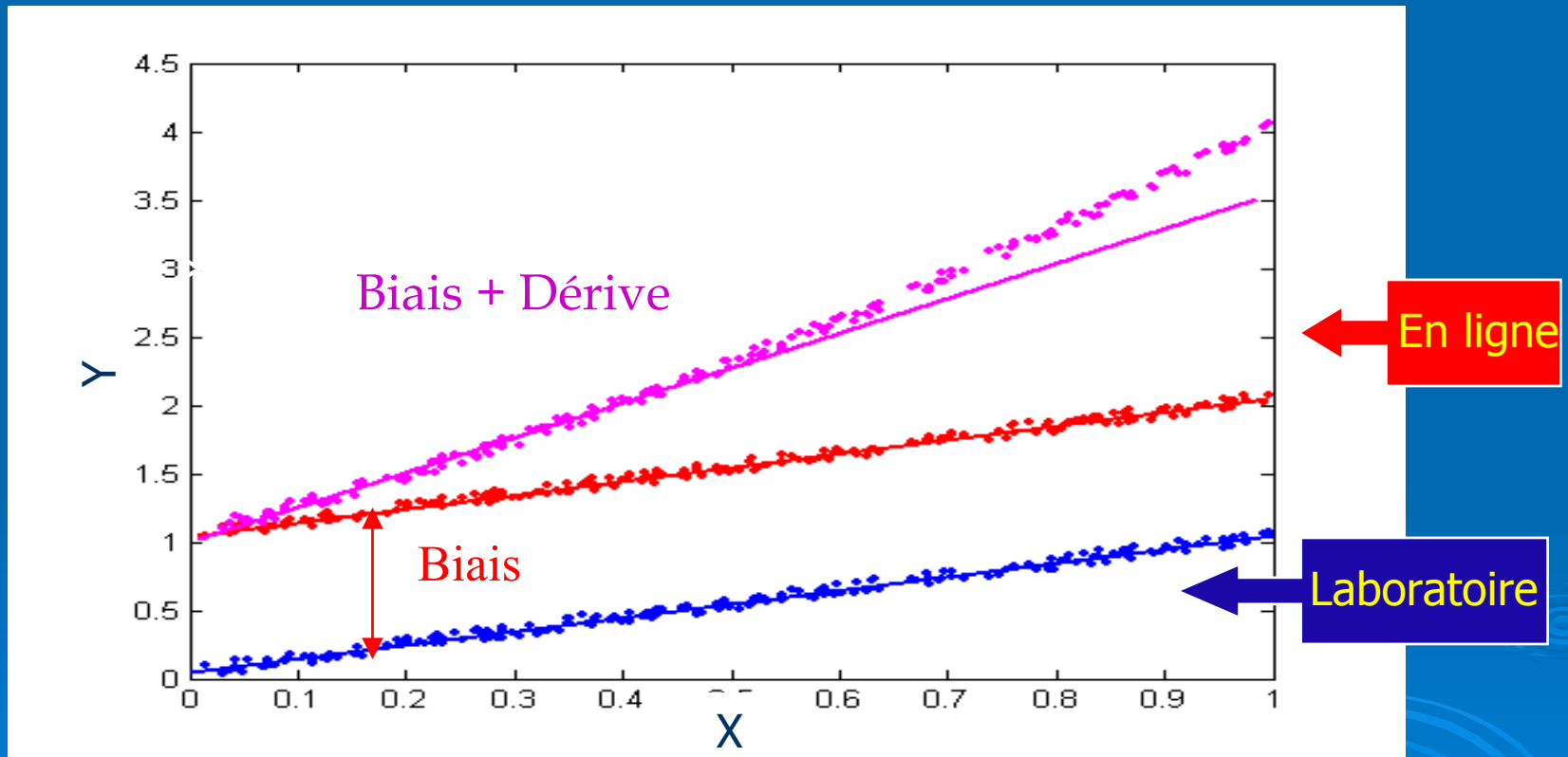
Robustesse _ Causes

Réponse du modèle d'étalonnage = **Vraie Valeur** + Causes de non Robustesse + Précision



Robustesse _ Problèmes (1/2)

➤ *Au niveau des prédictions :*



Problèmes de robustesse (2/2)

➤ *Au niveau des mesures spectrales:*

- Shift des longueurs d'onde
- Dérive de la ligne de base
- Rapport signal sur bruit
- Interactions inter-moléculaires

Problématique

Améliorer la **Robustesse** de la mesure par spectrométrie PIR en temps réel

- ⇒ Améliorer la **robustesse de l'étalonnage** (X_0, y_0), représentée par la stabilité de l'erreur de prédiction (SEP)
- ⇒ Utiliser la **continuité des mesures** dans le temps et les **recalages périodiques** pour améliorer la robustesse de l'étalonnage en ligne

Stratégie de mesures robustes

Au laboratoire

1. Étalonnage Robuste

En ligne

2. Prise en Compte du Temps et recalage

en Ligne

Spectromètre
PIR (X_0)

X_0, y_0

Mesures Chimiques
(y_0)

$\mathbf{b} \leftrightarrow (X_0, y_0)$

Modèle

$\mathbf{b}, \hat{y}_{t-1}$

$\hat{y}_t$

$X_{t, \text{pir}}$

$\mathbf{b} \leftrightarrow (y_{\text{ref}}, X)$

Mesure de Recalage
(MIR) ' y_{ref} '

1. Etalonnage robuste (1/7)

- ⇒ Revue sur la définition et la caractérisation de la robustesse

Zeaiter et al. Robustness of models developed by multivariate calibration: PartI: The assessment of robustness, Trends in Analytical Chemistry TrAC, Vol 23, N°2, 2004.

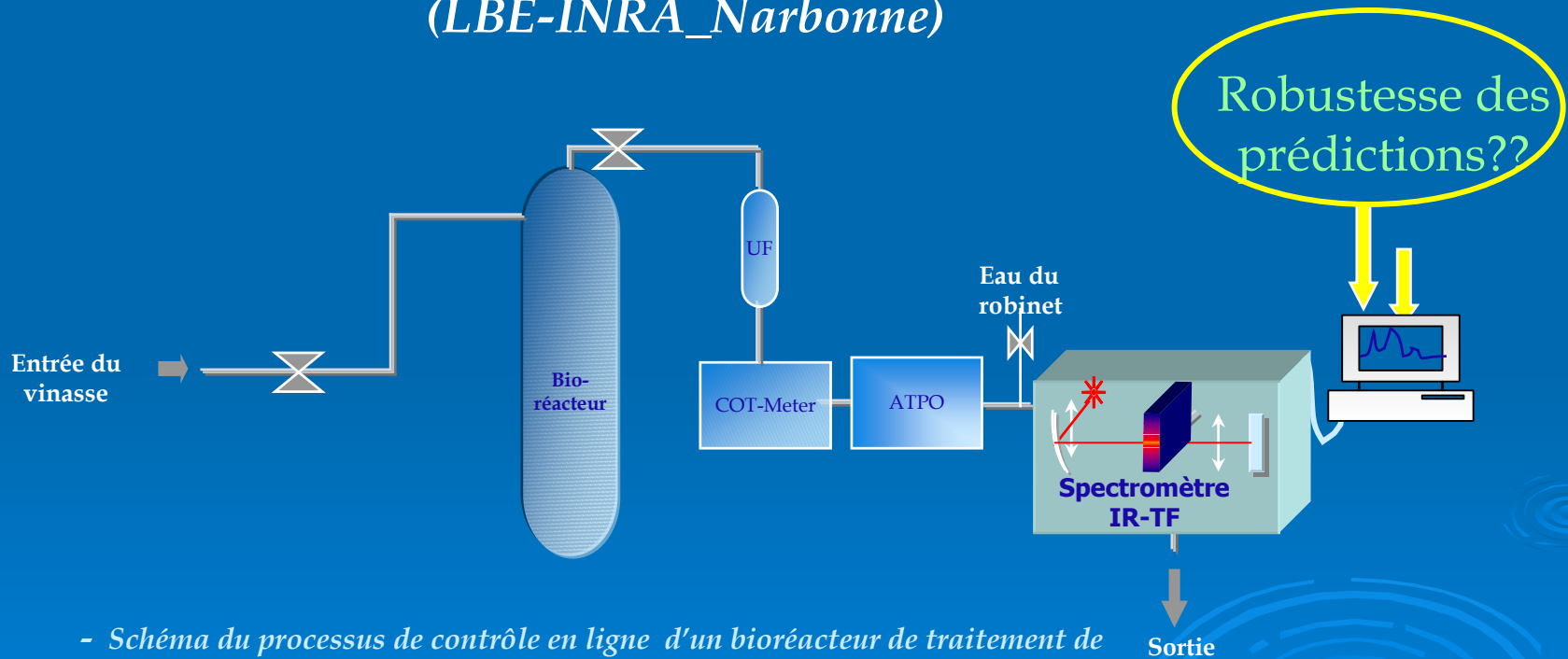
- ⇒ Revue sur les méthodes d'amélioration de la robustesse

Zeaiter et al. Robustness of models developed by multivariate calibration: PartII: The enhancement of robustness, soumis à TrAC.

1. Etalonnage robuste (2/7)

Applications

Base de données Spectrales acquise en ligne
(LBE-INRA_Narbonne)

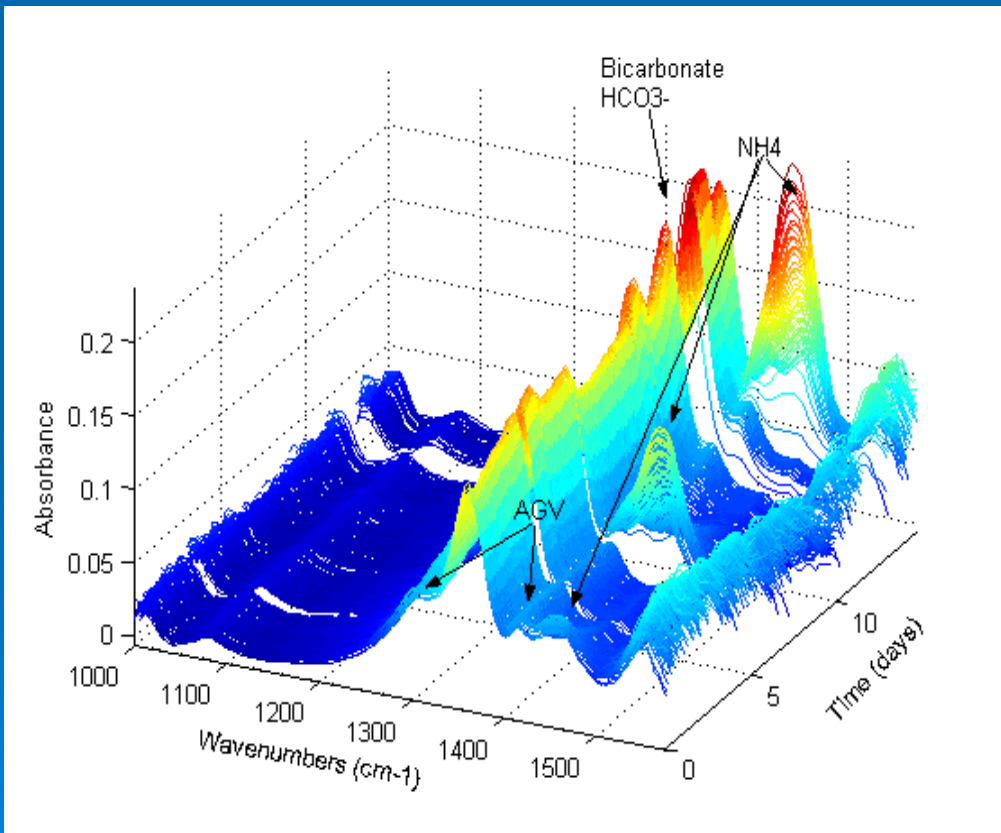


- Schéma du processus de contrôle en ligne d'un bioréacteur de traitement de vinasse à l'aide d'un spectromètre FT-IR type Nicolet utilisé en mode de transmission dans le domaine du MIR -

1. Etalonnage robuste (3/7)

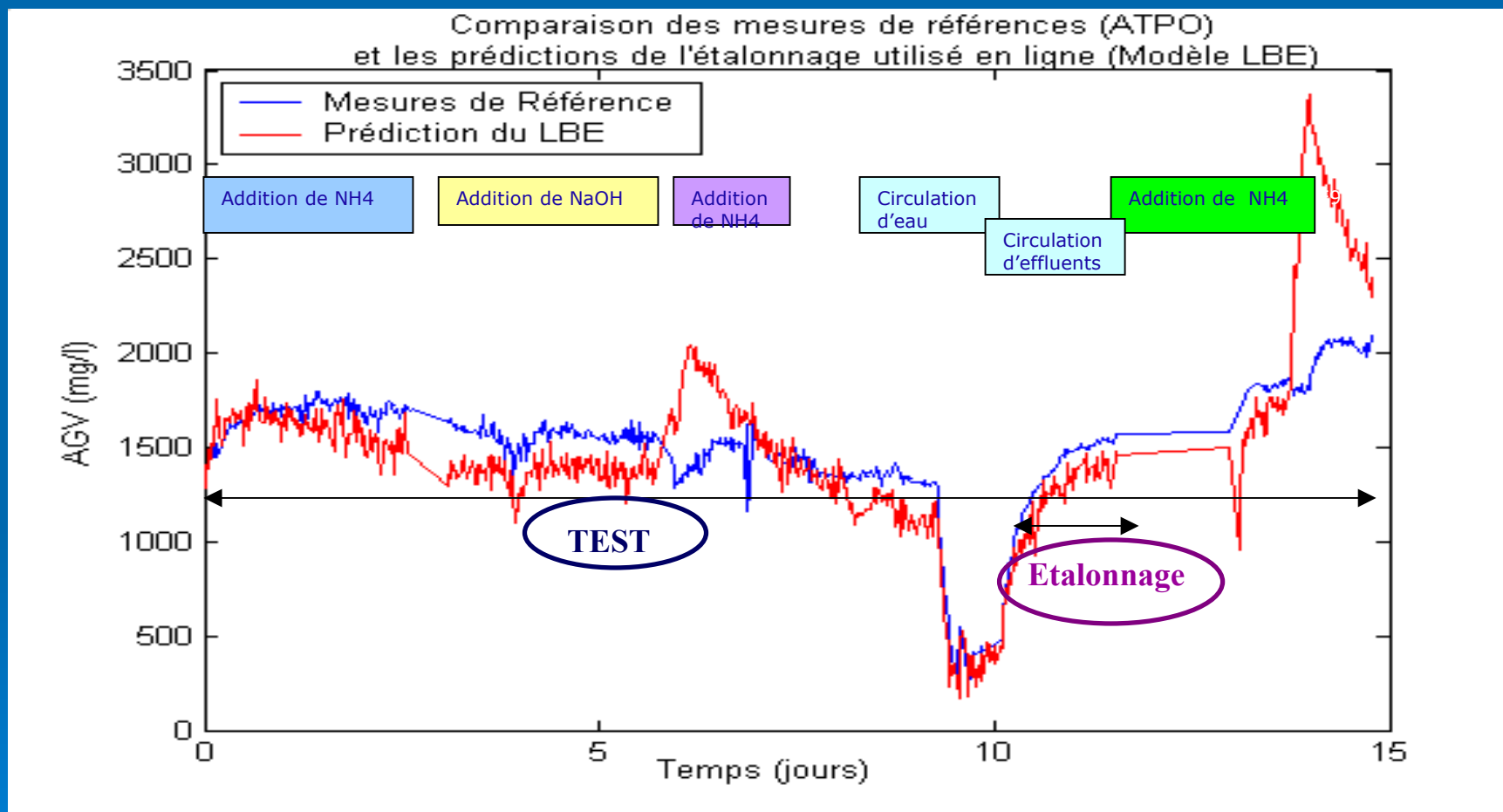
Constitution de la base d'étalonnage

Mesures spectrales



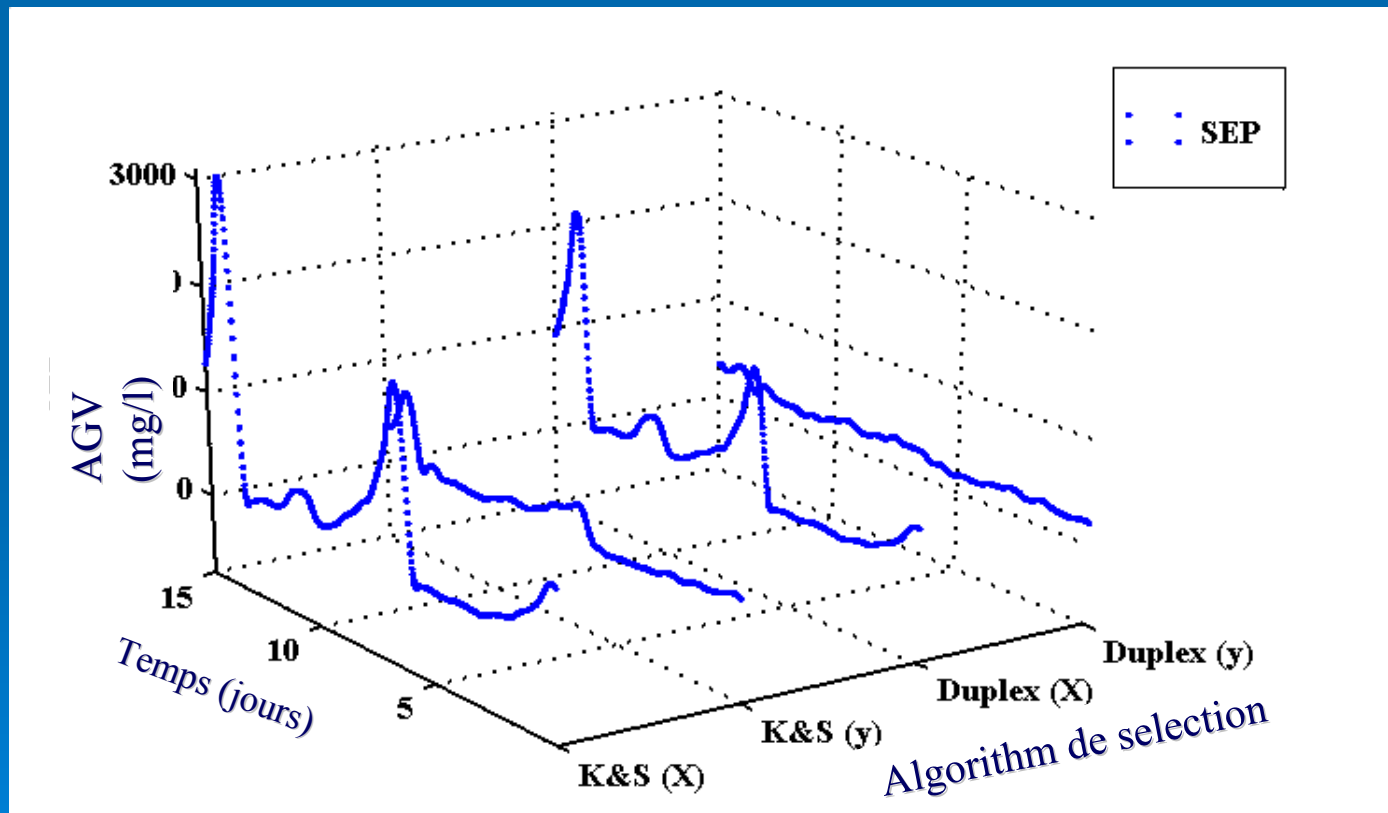
- *X (617 spectres, 150 variables)*
- *1000 cm⁻¹-1600 cm⁻¹*
- *15 jours (1 mesure toutes les demi-heures)*

Mesures de référence : Y (617 x1)



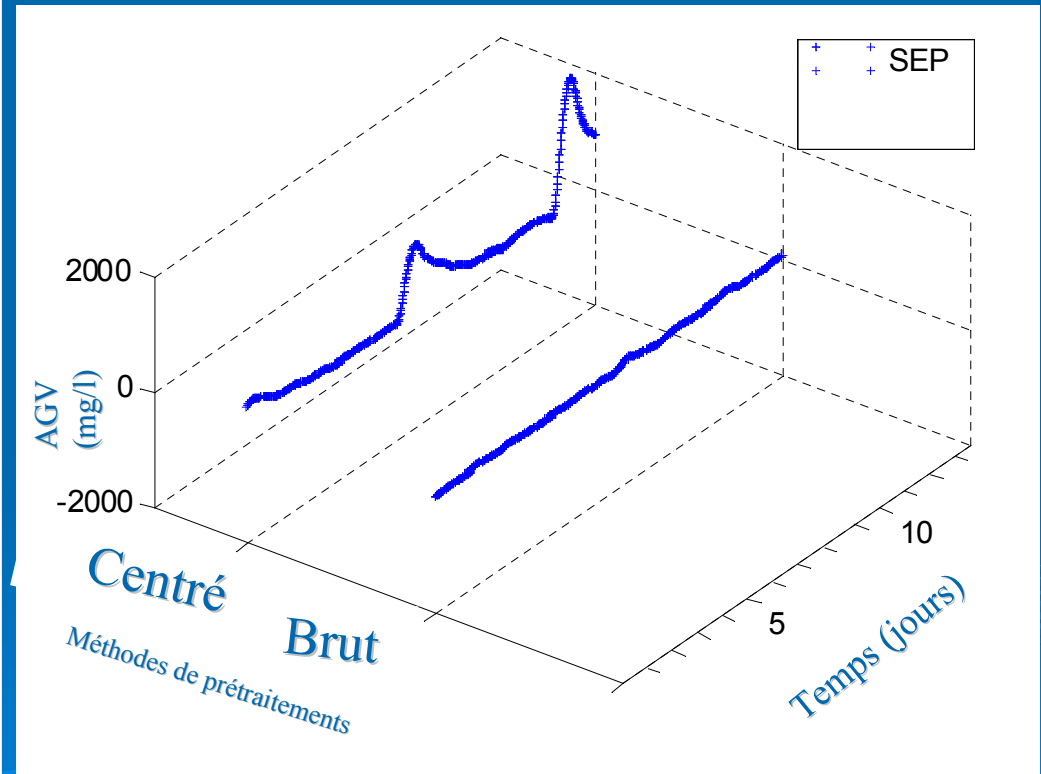
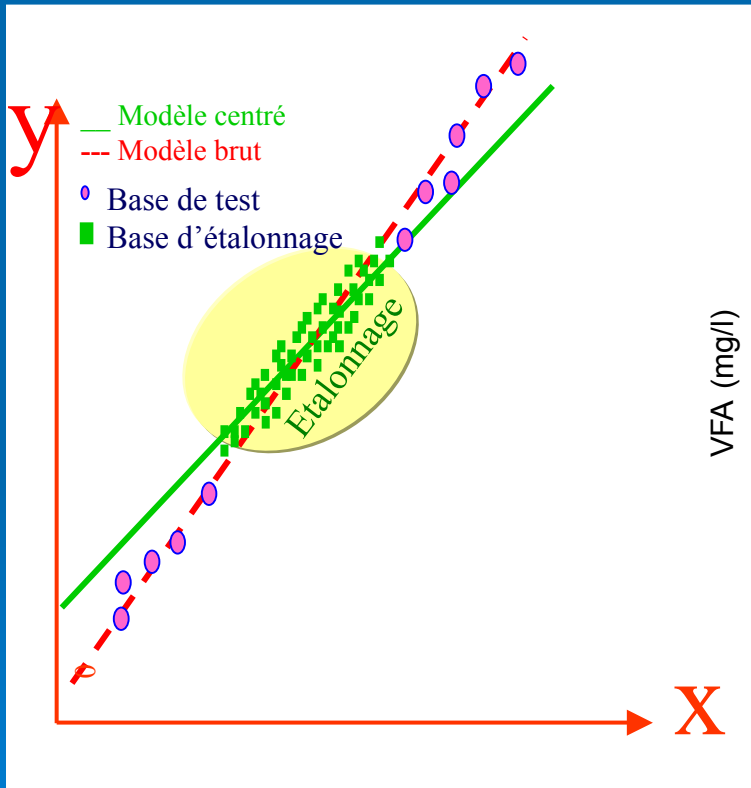
1. Etalonnage robuste (4/7)

- Effet de la sélection de la base d'étalonnage sur la robustesse du modèle

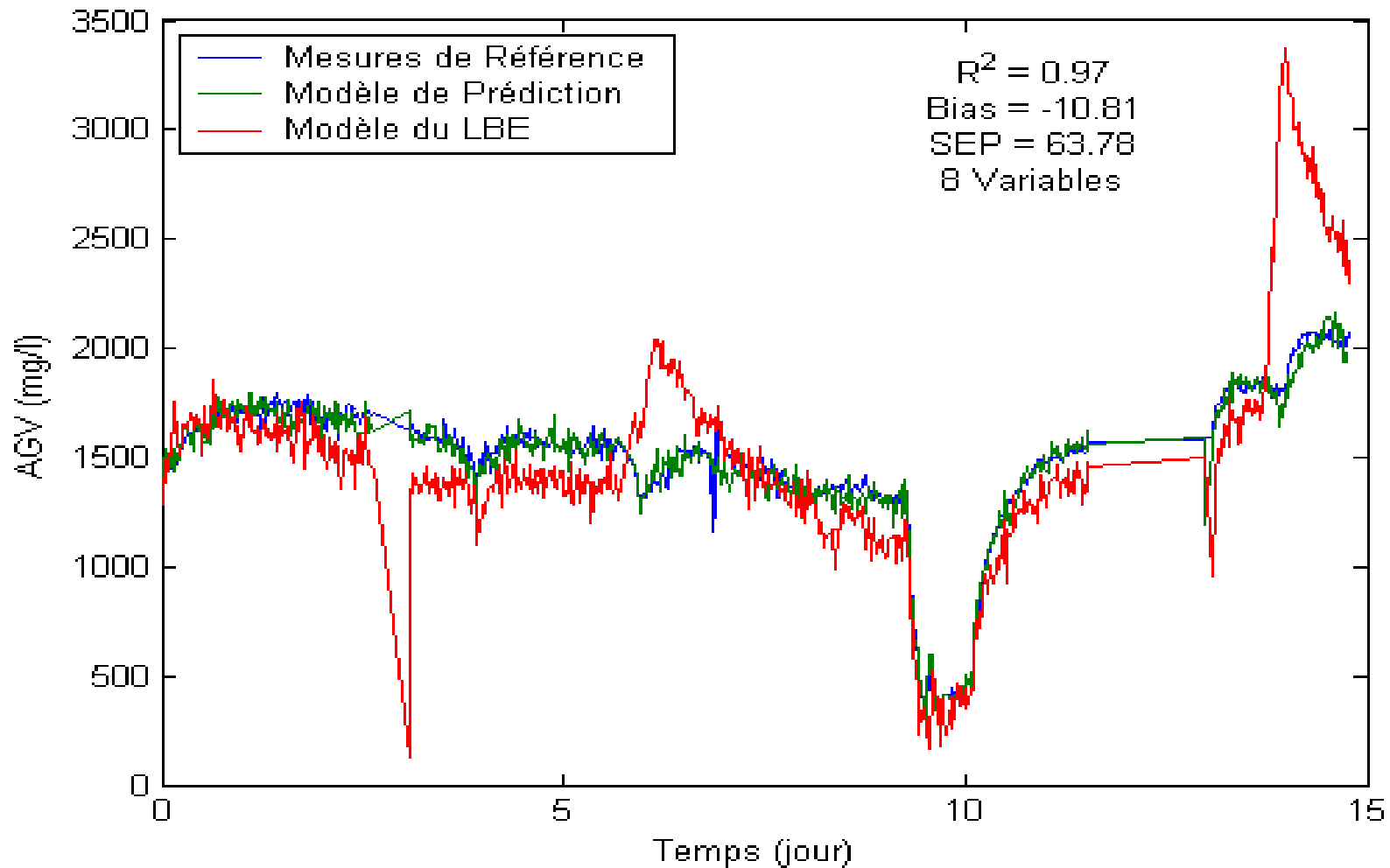


1. Etalonnage robuste (5/7)

➤ Effet du centrage sur la robustesse du modèle



1. Etalonnage robuste (6/7)



1. Etalonnage robuste (7/7)

Conclusion

- Optimisation de la sélection de la base d'étalonnage
- Ne pas utiliser le Centrage au hasard

2. Amélioration de la robustesse de l'étalonnage en ligne : (1/3)

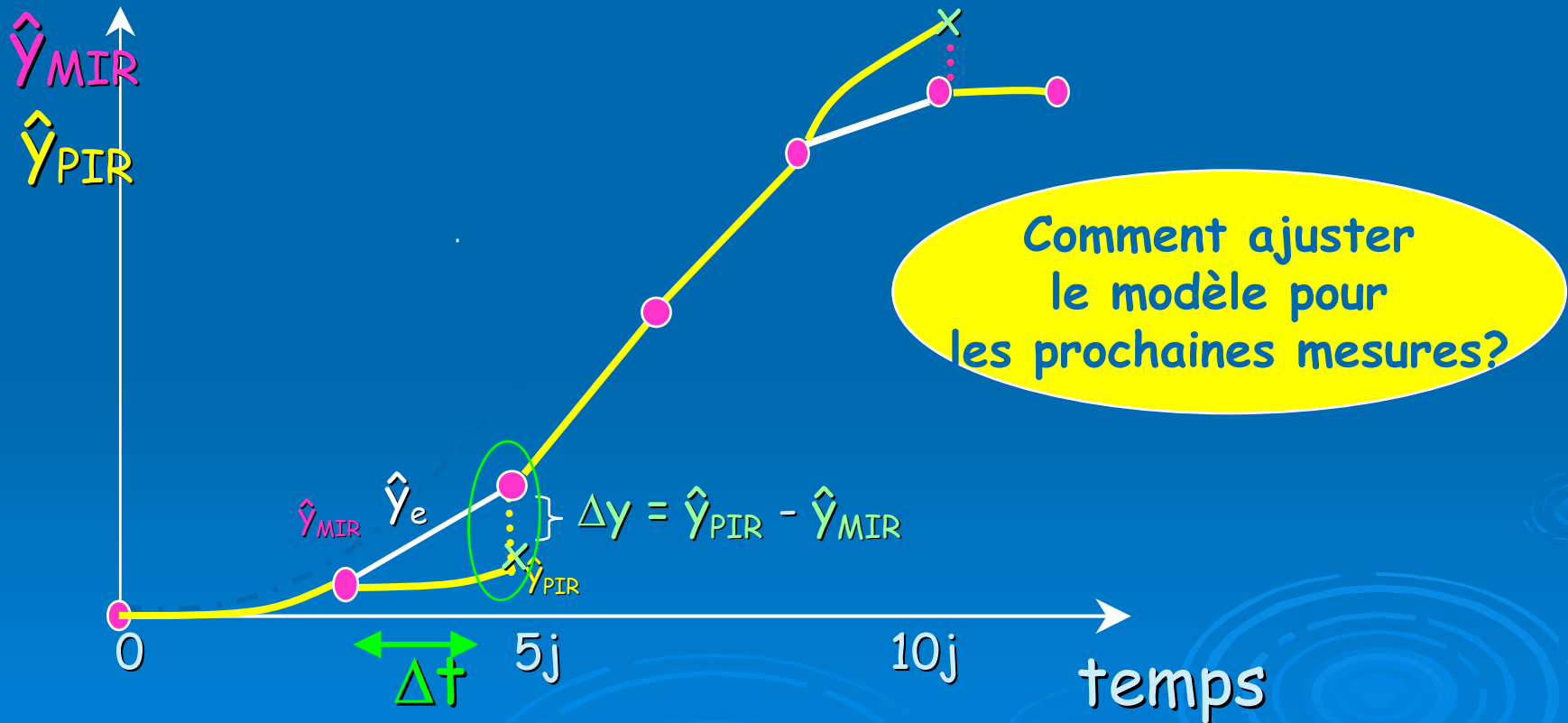
Prise en compte de la continuité des mesures dans le temps et Recalage en ligne

On suppose que :

- notre procédé est lent et continu.
- on dispose des mesures en MIR $\hat{y}_{\text{MIR}}$ prises à des intervalles de temps Δt peu fréquentes.

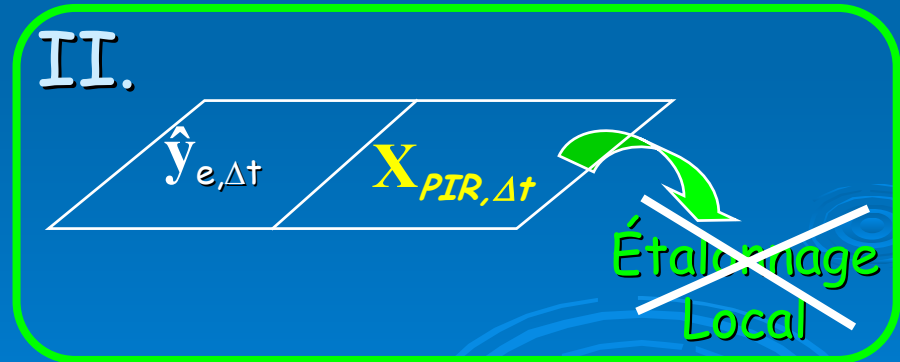
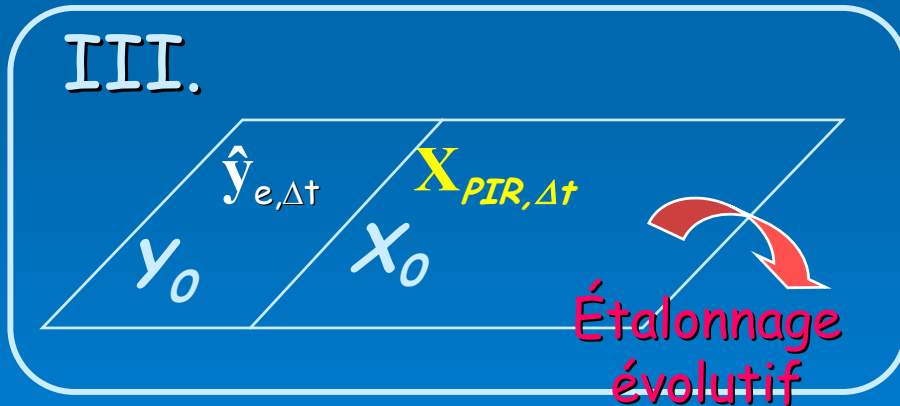
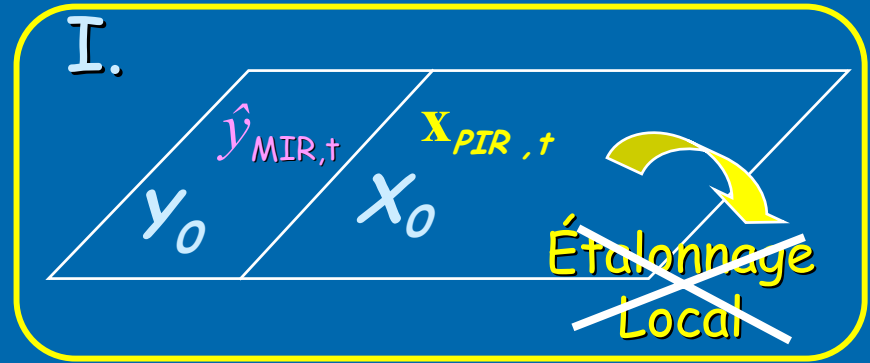
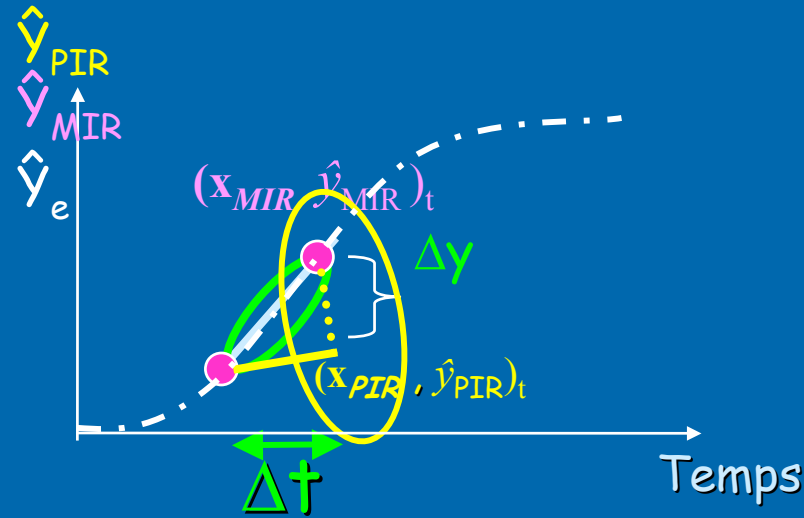
Prise en compte du temps et Recalage en ligne (2/3)

A priori : Etalonnage robuste X_0, y_0 du PIR



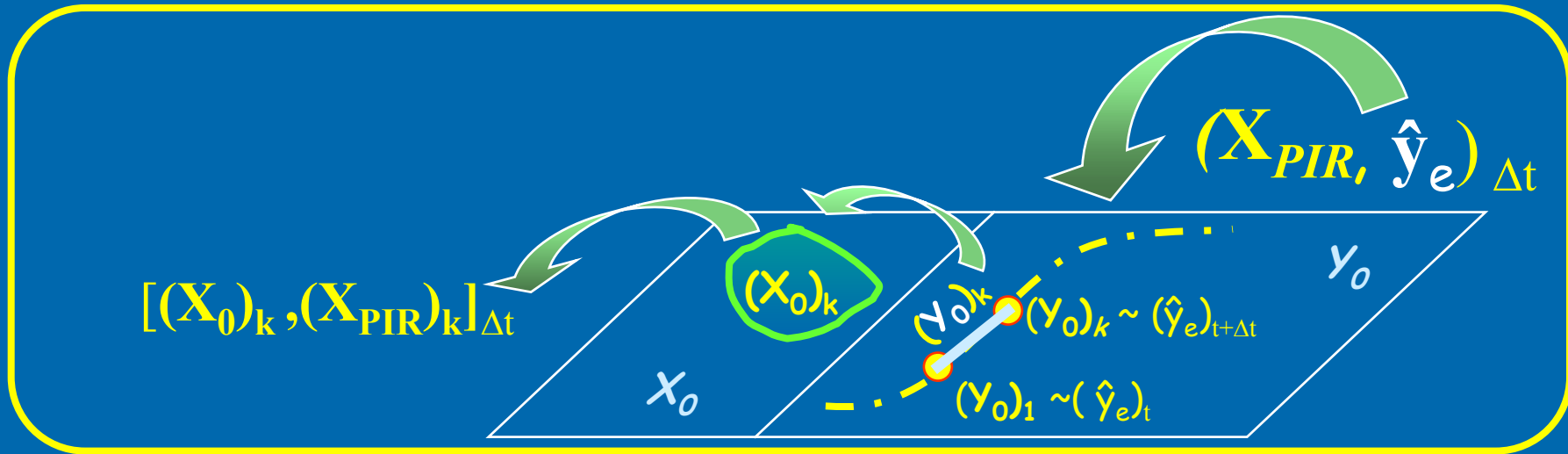
Prise en compte du temps et Recalage en ligne (3/3)

On dispose de x_{PIR} en ligne, Base d'étalonnage $(X_0, Y_0)_{PIR}$, x_{MIR}



- ✓ Prise en compte de l'historique du procédé
- ✓ Evolution de l'étalonnage robuste de base en fonction de celui du procédé

Diagnostic en ligne

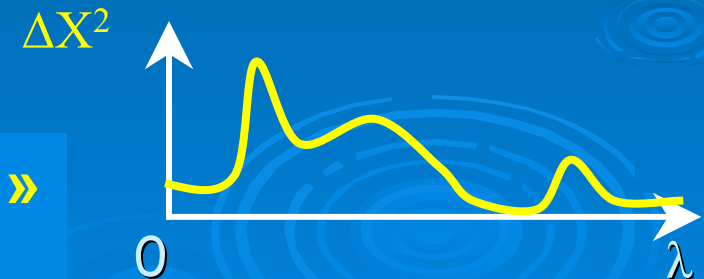


$$\Delta \mathbf{X}_{\Delta t} = \mathbf{X}_{PIR} - \mathbf{X}_0$$

— Interprétation —

$$\Delta \mathbf{x}_t = f(\lambda)$$

✓ Interprétation à chaque instant « t » de Δt les problèmes de dérive du modèle d'étalonnage



Avantages

- Détection de dérive
- Incrémentation de la base d'étalonnage
- Faire évoluer l'étalonnage en fonction de l'évolution du procédé de mesure
- Interprétation de cette dérive

Application : Projet IRVIN

« SUIVI EN LIGNE DE
FERMENTATIONS ALCOOLIQUES PAR
SPECTROMETRIE PROCHE INFRAROUGE »

Cemagref-INRA (Pech-Rouge)

Travail en cours....