

Apport de l'informatique à l'analyse industrielle pour le contrôle et la conduite des procédés

La Section Centre-Est et les Groupes Chimie analytique et Informatique et automatisation en génie chimique de la Société de Chimie Industrielle ont organisé, les 18 et 19 septembre 1979, à l'Institut National des Sciences Appliquées de Villeurbanne, un colloque

consacré à l'apport de l'informatique à l'analyse industrielle pour le contrôle et la conduite des procédés.

On trouvera, ci-dessous, cinq communications présentées au cours de cette manifestation.

Exploitation du couplage d'un calculateur Tektronix 31 avec un spectromètre d'absorption atomique

par F.-X. Deloye, I. Voïnovitch, Mlle M. Chatelier * et J.-M. Bergue *

(Laboratoire central des Ponts et Chaussées, Paris et * Laboratoire régional des Ponts et Chaussées, Rouen.)

Introduction

Au cours du 3^e CISAF, qui s'est tenu à Paris, en septembre 1971, des groupes de mesures allant jusqu'à 110 valeurs ont été présentés par I. Voïnovitch et coll. (1) sur des dosages de calcium par absorption atomique avec interprétation statistique des résultats. Un examen détaillé des valeurs obtenues avait montré qu'un écart type choisi d'avance (0,20), voisin de l'écart type global pouvait être obtenu par prélèvement au hasard de 7 à 21 mesures parmi le lot des 110.

Cette remarque a eu pour conséquence première de limiter le nombre de passages d'une solution donnée tout en étant assuré que la précision du dosage d'un élément était maintenue.

La deuxième conséquence fut de faire germer dans les esprits l'idée d'optimiser le nombre de passages à effectuer pour chaque série de façon à obtenir une précision donnée; les temps d'intégration de l'époque étant de l'ordre d'une demi-minute à une minute, l'accélération des analyses pouvait être considérable sans perte de précision. C'est le concept de la variance imposée.

Il faut remarquer que dans la pratique la variance imposée n'a d'intérêt que si le calcul statistique est effectué en temps réel pour comparer la variance obtenue à la valeur

fixée d'avance de façon à décider ou non de la poursuite des mesures.

Couplage calculateur-spectromètre

Si l'application manuelle de la variance imposée était théoriquement possible avec des temps d'intégration de l'ordre de la minute, elle n'a pas été utilisée dans la pratique en raison de la contrainte que cela aurait représenté pour le manipulateur.

L'apparition d'une nouvelle génération de spectromètres travaillant avec des temps d'intégration beaucoup plus courts et susceptibles d'être couplés à un calculateur programmable a donné un regain d'intérêt au traitement statistique en temps réel des résultats d'intégration en absorption atomique. En effet, avec des temps d'intégration de l'ordre de la seconde, il n'est même plus concevable de demander à l'opérateur le relevé manuel « à la volée » des valeurs numériques.

En raison de ce qui précède, le couplage a été réalisé en 1978 entre le spectromètre IL 351 du Laboratoire régional des Ponts et Chaussées de Rouen et un calculateur de bureau Tektronix 31 à 512 pas de programme en configuration standard par l'intermédiaire d'un interface Tektronix 152. Dans la configuration actuelle, le calculateur fonctionne exclusivement pour l'acquisition et le traite-

ment statistique des valeurs d'intégration obtenues par le spectromètre.

Programmation

Comme l'indique V. V. Nalimov dans son traité sur l'application des statistiques mathématiques à l'analyse chimique (2), la seule notion qui ne fasse pas appel intuitivement à une loi de répartition est la « variance ». C'est une fonction dont l'emploi n'est pas commode car elle n'est même pas liée linéairement aux valeurs numériques des x_i , aussi est-il plus pratique d'utiliser le coefficient de variation en se gardant bien de lui donner une interprétation de statistique physique et en le définissant exclusivement comme le quotient de la racine carrée de la variance par la moyenne arithmétique \bar{x} des valeurs x_i de la variable aléatoire :

$$CV = \frac{1}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Le coefficient de variation ainsi défini présente de nombreux avantages pour la programmation :

- il est défini indépendamment de toute loi de répartition ;
- c'est un nombre pur qui n'est lié qu'à la variation des résultats et non à leur valeur numérique.

Cette dernière caractéristique est très importante du point de vue de l'utilisateur qui n'a pas à se soucier lors du lancement du programme de la valeur numérique attendue de son dosage.

Deux programmes ont été initialement réalisés :

- l'un à variance imposée suivant le principe énoncé dans l'introduction arrête les intégrations quand le coefficient de variation prend une valeur inférieure à un point de consigne donné par l'opérateur au départ ;

• l'autre intitulé « Coefficient de variation dynamique » indique au-dessous de chaque valeur le coefficient de variation cumulatif calculé à partir du début des intégrations. Ceci permet de suivre seconde après seconde, si on le désire, la variation des valeurs numériques et de leur écart-type. Ce second programme avait pour but initial d'aider la mise en application de la variance imposée en déterminant d'une façon simple les précisions que l'on pouvait attendre pour le dosage de chaque élément dans une configuration précise du spectromètre (monofaisceau, double faisceau, double canal, etc.).

Résultats

Après quelques tâtonnements pour trouver le coefficient de variation qu'il était raisonnable de demander *a priori* pour chaque élément, le programme « à variance imposée » a été mis en application avec succès pour le dosage du calcium et de l'aluminium dans les ciments. En effet, le nombre d'intégrations nécessaires pour obtenir pratiquement le même coefficient de variations qu'avec 11 mesures se situe en général entre 5 et 8, ce qui représente malgré tout un gain appréciable pour des temps unitaires d'intégration de 4 secondes (3).

Parallèlement, la représentation graphique du coefficient de variation dynamique en fonction du nombre de mesures a fait apparaître d'une façon générale une courbe en dents de scie asymétriques à pas constant qu'il serait difficile d'attribuer au hasard. Naturellement, le caractère cumulatif de la fonction utilisée entraîne un amortissement progressif qui se traduit par la diminution de la pente de chaque dent par rapport à la précédente, mais n'affecte en aucune manière la constance du pas observé (figure 1).

L'examen des valeurs brutes obtenues a montré des périodes de stabilité entrecoupées de brusques variations plutôt qu'une dérive continue ; cette dernière n'apparais-

sant pas toujours et ne se manifestant de toute façon que pour un nombre très important de mesures (plusieurs centaines). On est donc en présence d'un phénomène de « polystabilité » du bruit de fond dont la maîtrise serait de nature à réserver la fourchette de variance des résultats.

Pour mettre en relief d'une façon plus spécifique ce phénomène, un programme dit à estimateur dynamique glissant a été écrit. Il effectue le calcul statistique sur les n dernières intégrations de la série (n pouvant varier de 3 à 60).

Avec un tel traitement, si n est inférieur au nombre d'intégrations correspondant à une période de stabilité cette dernière se traduira par une variance très basse (voire nulle) alors que le passage d'une perturbation fera apparaître une crête hautement significative.

L'étude de la courbe estimateur dynamique glissant-temps est donc un révélateur qui permet l'analyse fine du bruit de fond de l'appareil. Un plan d'expérience s'appuyant sur ce dernier programme a été échafaudé en vue de localiser la provenance des perturbations non aléatoires.

Le dépouillement correspondant est loin d'être achevé mais ce que l'on peut dire, dès à présent, c'est que le programme à estimateur dynamique glissant joue pleinement son rôle de détecteur de perturbations.

Les programmes présentés ici ne sont qu'un aspect des possibilités offertes par le couplage du calculeur avec le spectromètre mais il convient de remarquer que l'introduction de la variable « temps » dans le calcul statistique et l'analyse du bruit de fond qui en découle n'ont été possibles que grâce aux microprocesseurs qui permettent le traitement en temps réel des valeurs brutes obtenues.

On dit fréquemment que la fonction crée l'organe, il arrive aussi que l'organe crée la fonction !

Bibliographie

- (1) I. Voïnovitch, G. Legrand et J. Louvrier, Dosage du calcium par absorption atomique en mono ou double faisceau et en double faisceau avec ou sans étalon interne, 3^e CI-SAFA, Paris (septembre 1971).
- (2) V. V. Nalimov, The application of mathematical statistics to chemical analysis, Pergamon Press, London (1963).
- (3) F. X. Deloye, I. Voïnovitch, J. M. Bergue et D. Chatelier, Sur l'utilisation de la variance imposée en spectrométrie d'absorption atomique, *C. R. Acad. Sci.* (séance du 16.7.1979, à paraître).

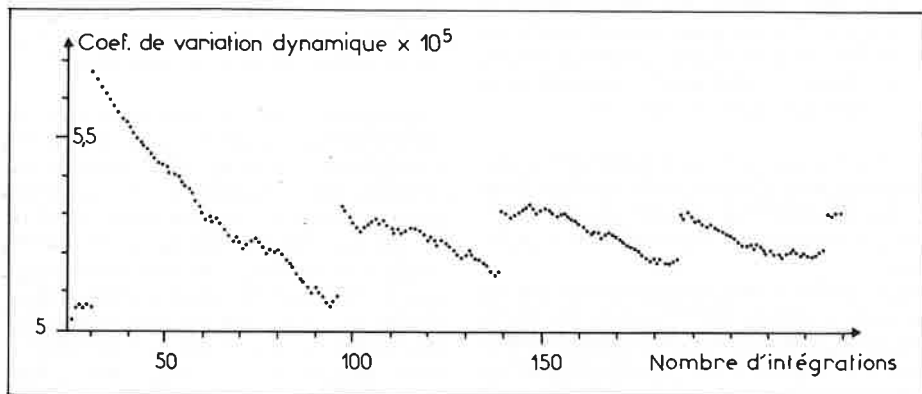


Figure 1.