



Développement de méthodes NIR en milieu liquide et/ou suspension

**N. CHEDOZEAU, P. HEBERT, C. HUCHER, L. JEANCOLAS, M. LANCHON,
S. MONTAGNIER, J GUILMENT***

Spectroscopie vibrationnelle, UV-Visible et analyse procédé in / on / at-line

CERDATO / Laboratoire d'Etude des Matériaux

*Téléphone : 33 (0)2 32 46 64 83

*Portable : 33 (0)6 03 20 23 60

MATÉRIAUX HAUTE PERFORMANCE
SPÉCIALITÉS INDUSTRIELLES
COATING SOLUTIONS



Chiffre
d'affaires
de **7,5 Md€***



19 000
salariés
dans le
monde



Une
présence
dans **50**
pays



137 sites
industriels



13 centres
de R&D

Arkema, Acteur mondial de la chimie de spécialités Premier chimiste Français

* Chiffres pro forma 2014



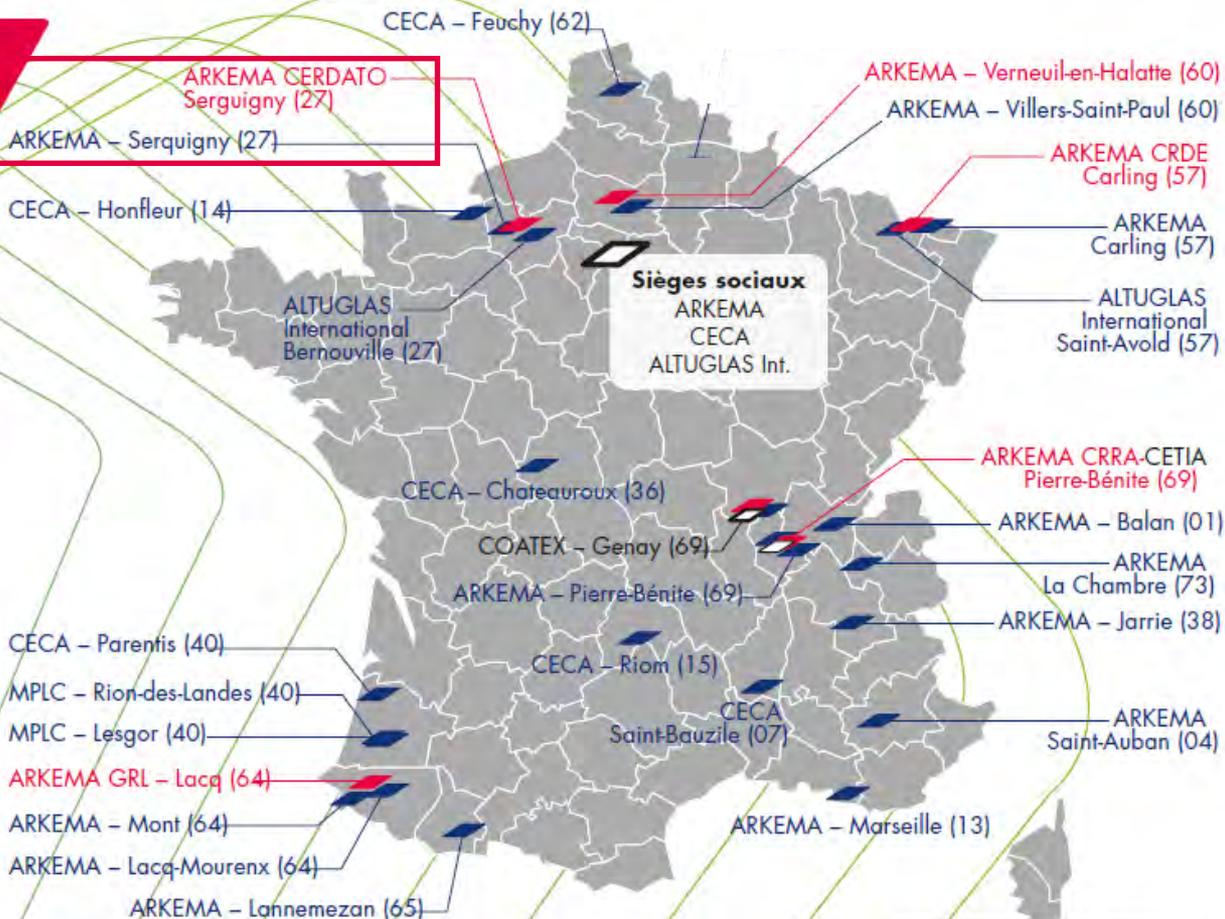
ARKEMA
INNOVATIVE CHEMISTRY

ARKEMA, PREMIER CHIMISTE FRANÇAIS

25
sites industriels en France

11% DU CA
du Groupe

près de 6 700 personnes



ARKEMA,

HELIOSPIR 7 Novembre 2016

Sièges sociaux
 Sites industriels (25)
 Centres de recherche (6)

ARKEMA
INNOVATIVE CHEMISTRY



Développement de méthodes NIR en milieu liquide et/ou suspension

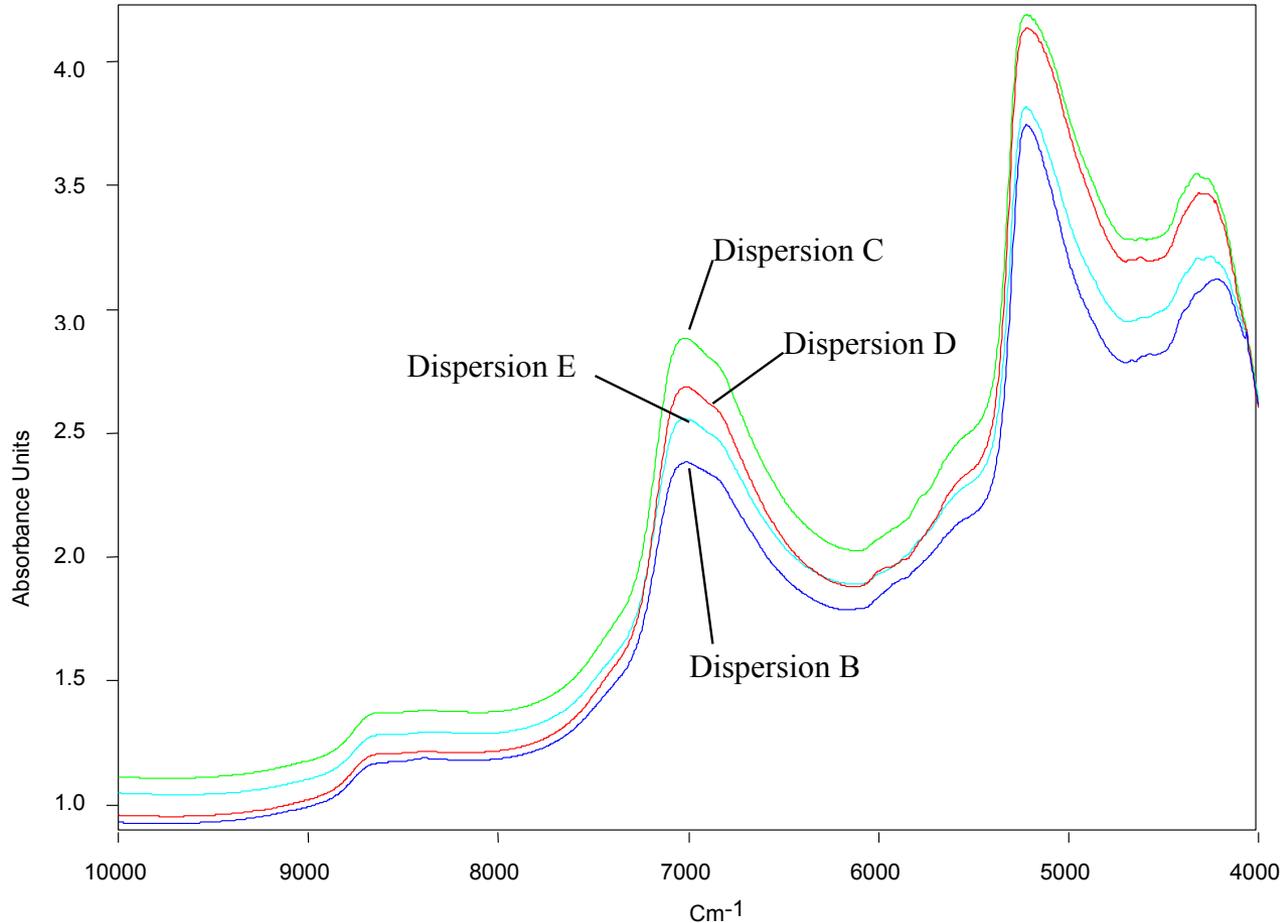
Quelques aspects qualitatifs (NIR et chimie)

Méthodes quantitatives at-line et on-line

Aspects qualitatifs du NIR

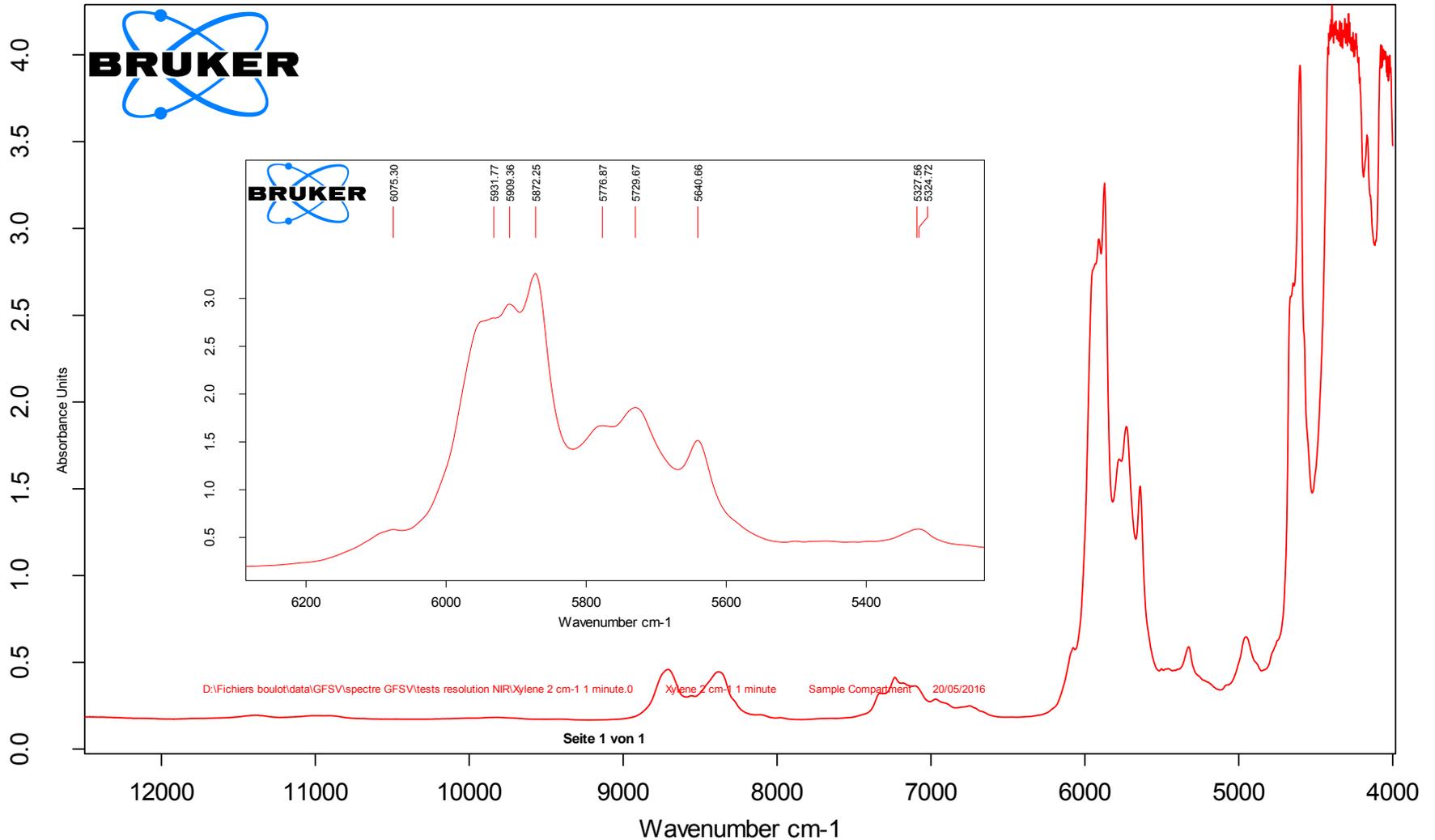
Les spectres NIR sont constitués de bandes larges et ne sont pas interprétables ???

Spectres NIR de dispersions photographiques dans la gélatine



Les bandes sont larges et montrent majoritairement la signature de l'eau

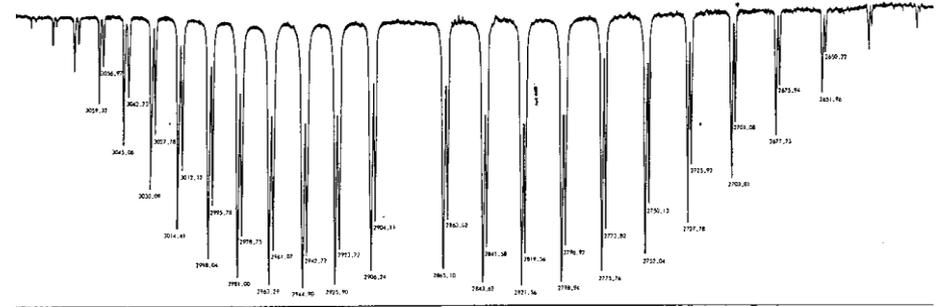
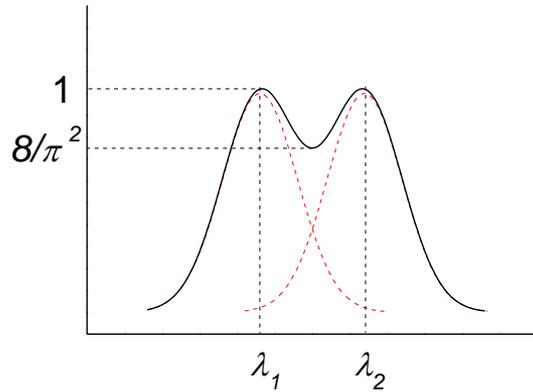
Analyse de liquides : Xylene



Les bandes sont fines et bien définies

Notion de résolution

Selon le critère de Rayleigh, 2 raies de même intensité seront considérées comme séparées (ou résolues) si le max. de l'une correspond avec le 1^{er} mini. de l'autre. Il faudra donc ajuster la résolution (pour FT : amplitude de déplacement du miroir en fonction de la largeur des bandes que l'on veut séparer, pour dispersif : fermer les fentes ou augmenter le nombre de traits du réseau)

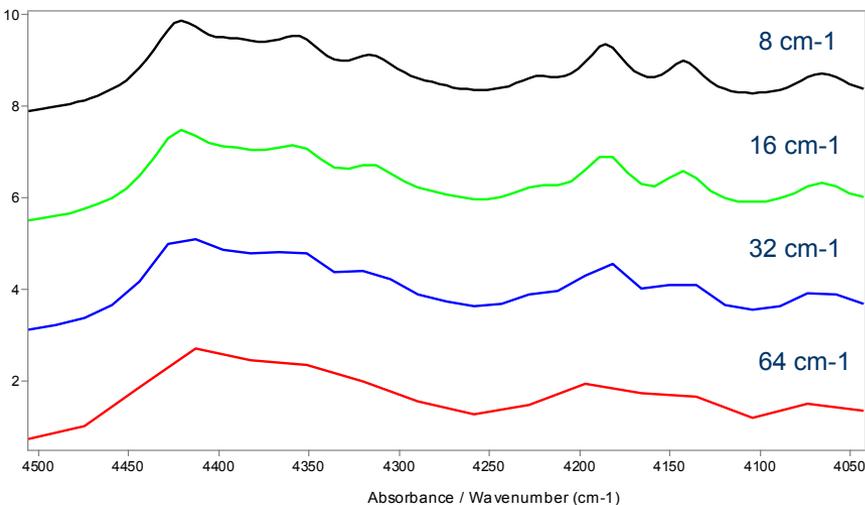


Bande d'absorption fondamentale d' $\text{HCl}_{(gaz)}$ entre 2 600 et 3 100 cm^{-1}

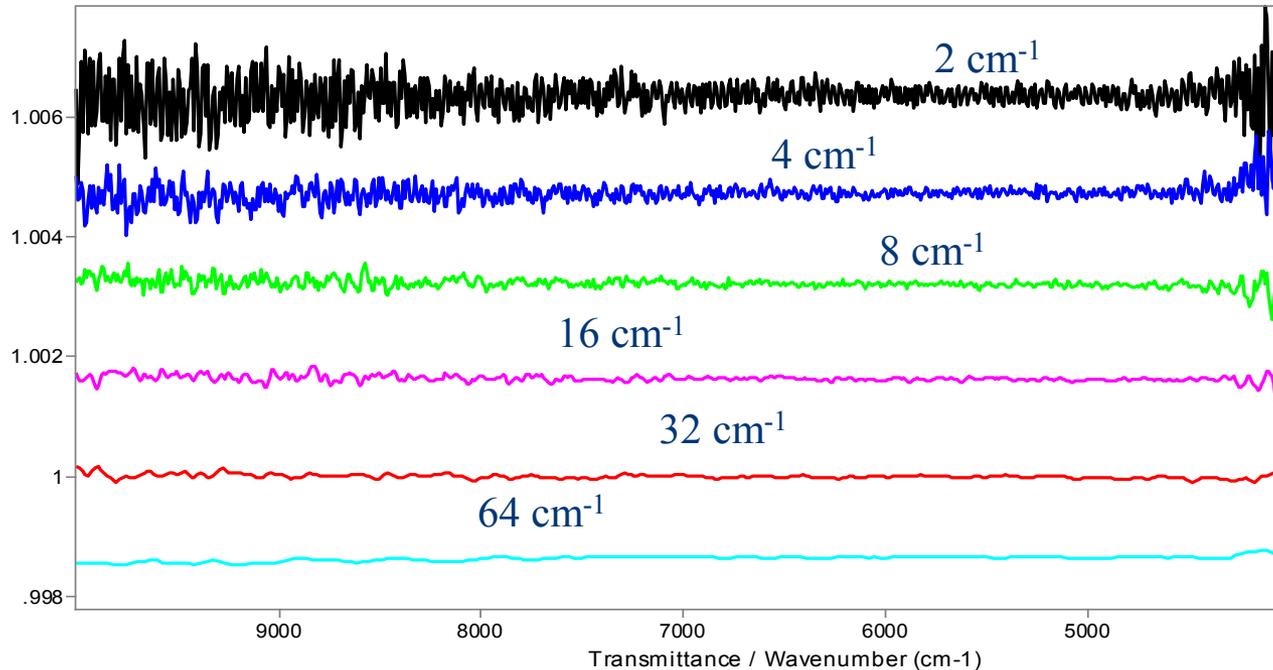
Les bandes sont dédoublées en raison de la présence des isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl (rapport environ 3 à 1).

H

Remarque: la résolution d'un interféromètre de Michelson est constante sur tout le domaine spectral car elle ne dépend que du déplacement du miroir ℓ , contrairement au cas du monochromateur pour lequel la dispersion dépend de la λ .



Effet de la Résolution sur S/N



Appareil FT-NIR

Res. 64 cm^{-1} 0.1 min $N = 3.6 \cdot 10^{-6}$

Res. 32 cm^{-1} 1 min $N = 0.7 \cdot 10^{-6}$

Res. 8 cm^{-1} 1 min $N = 2.2 \cdot 10^{-6}$

Res. 2 cm^{-1} 1 min $N = 6.7 \cdot 10^{-6}$

Spectromètre dispersif res. 8nm

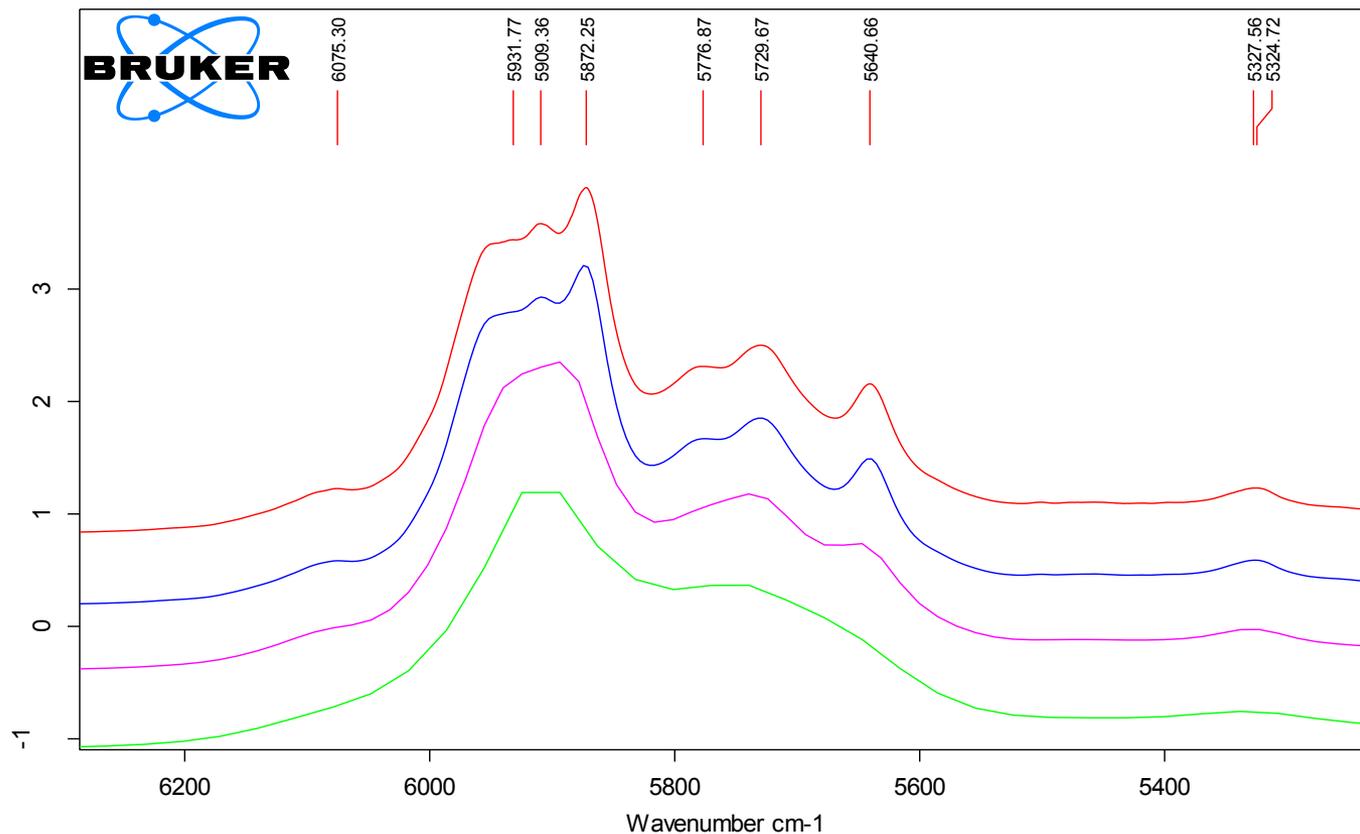
→ Res. 16 cm^{-1} à 4500 cm^{-1}

→ Res 30 cm^{-1} à 6100 cm^{-1}

→ Res 50 cm^{-1} à 7800 cm^{-1}

→ Res 80 cm^{-1} à 10000 cm^{-1}

Analyse de liquides : Xylene



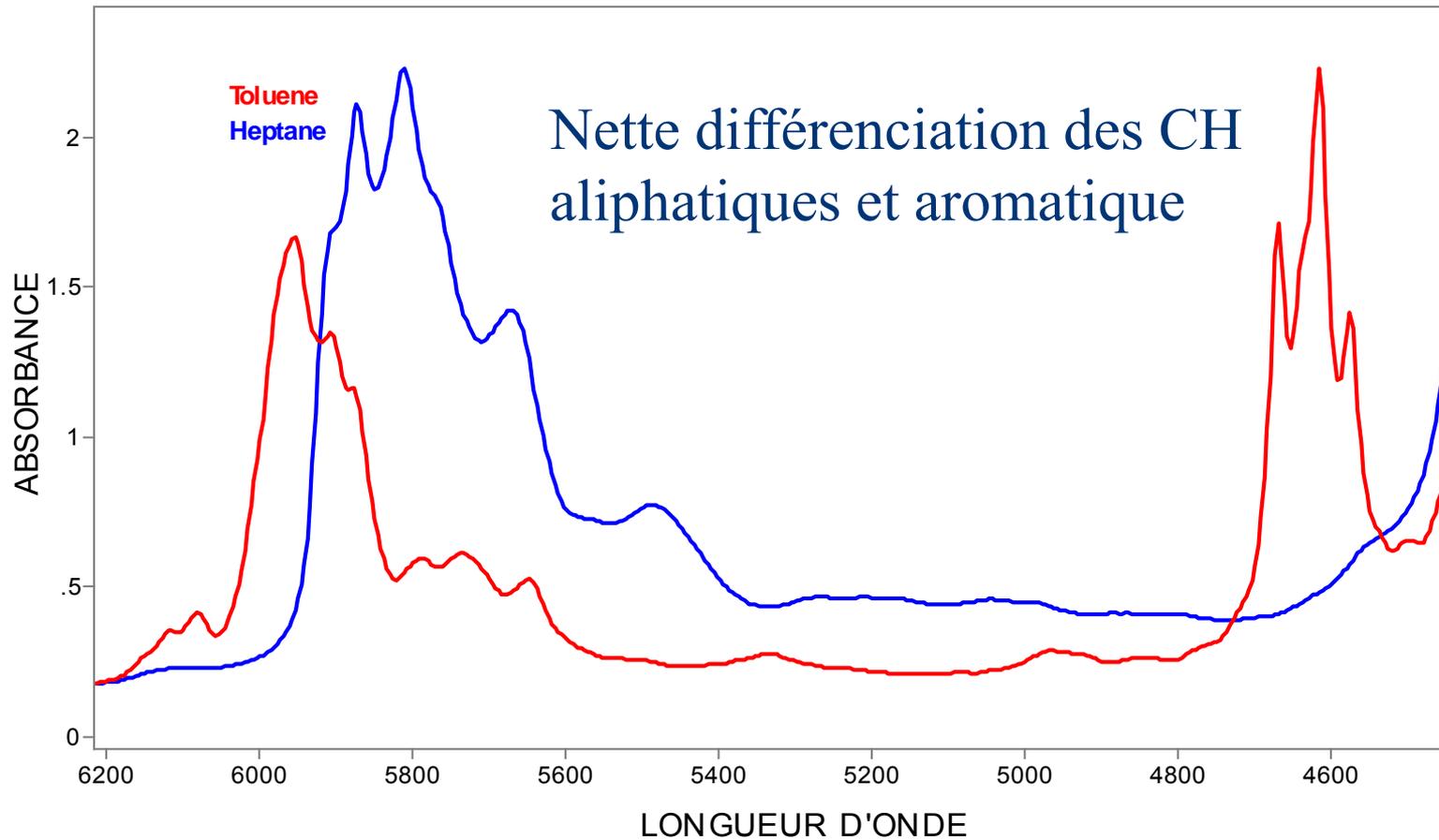
| | | | |
|--|---------------------------|--------------------|------------|
| D:\Fichiers boulot\data\GFSV\spectre GFSV\tests resolution NIR\Xylene 2 cm-1 1 minute.0 | Xylene 2 cm-1 1 minute | Sample Compartment | 20/05/2016 |
| D:\Fichiers boulot\data\GFSV\spectre GFSV\tests resolution NIR\Xylene 8 cm-1 1 minute.1 | Xylene 8 cm-1 1 minute | Sample Compartment | 20/05/2016 |
| D:\Fichiers boulot\data\GFSV\spectre GFSV\tests resolution NIR\Xylene 32 cm-1 1 minute.0 | Xylene 32 cm-1 1 minute | Sample Compartment | 20/05/2016 |
| D:\Fichiers boulot\data\GFSV\spectre GFSV\tests resolution NIR\Xylene 64 cm-1 0.1 minute | Xylene 64 cm-1 0.1 minute | Sample Compartment | 20/05/2016 |

Seite 1 von 1

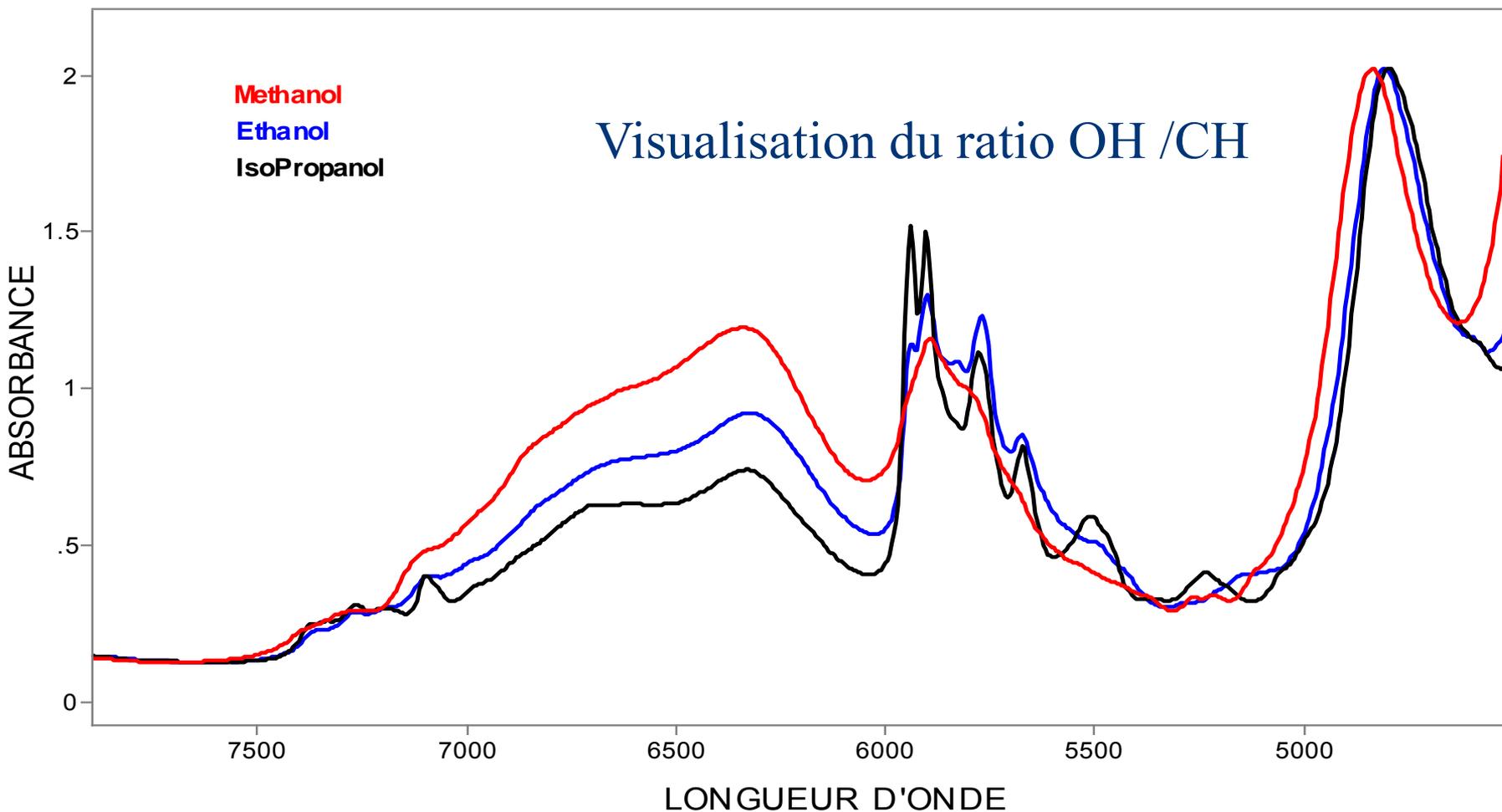
Une résolution de l'ordre de 8 cm⁻¹ permet de résoudre le spectre de façon optimale

Analyse de liquides

0 n

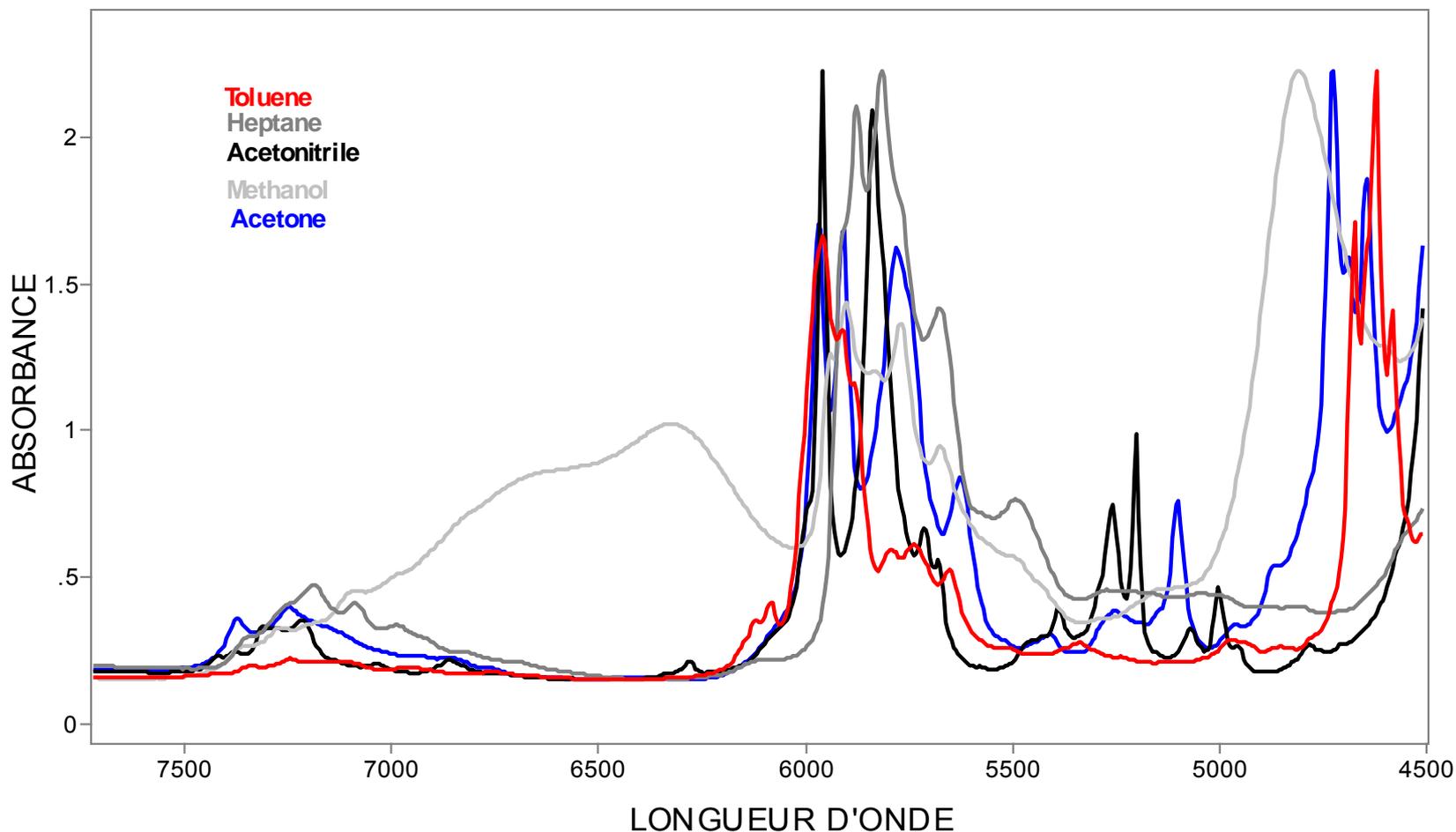


Analyse de liquides : Alcools



Analyse de liquides

0 n

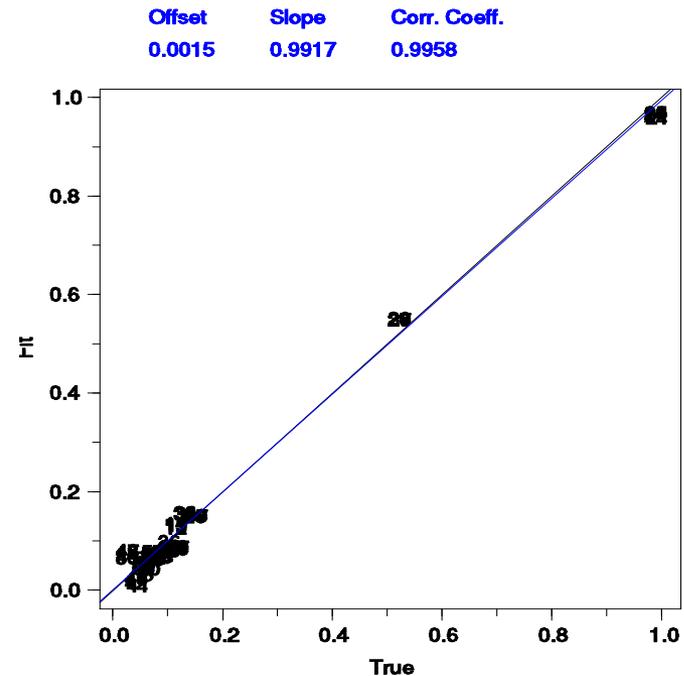
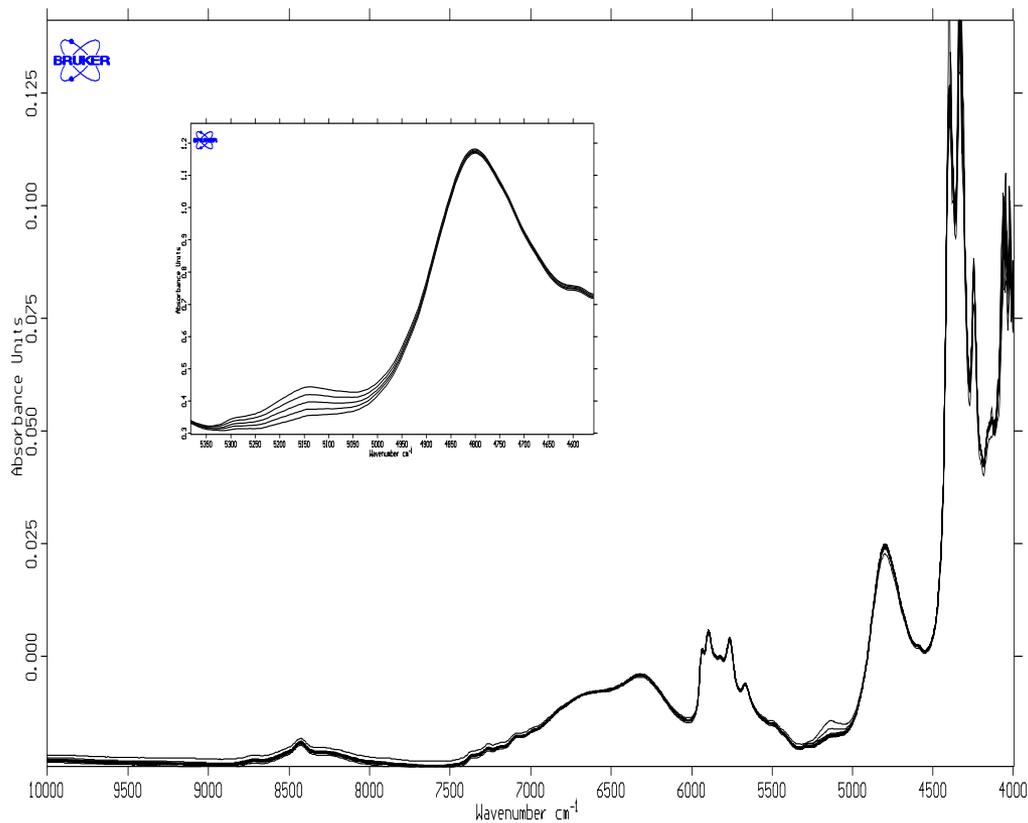


Possibilité d'interpréter partiellement les spectres,
besoin d'un travail d'attribution des modes

Aspects quantitatifs du NIR

- Cas où on peut préparer des solutions d'étalonnage
- Autres cas

Teneur en eau dans l'Ethanol



Spécification : < 0.01 % (100 ppm)

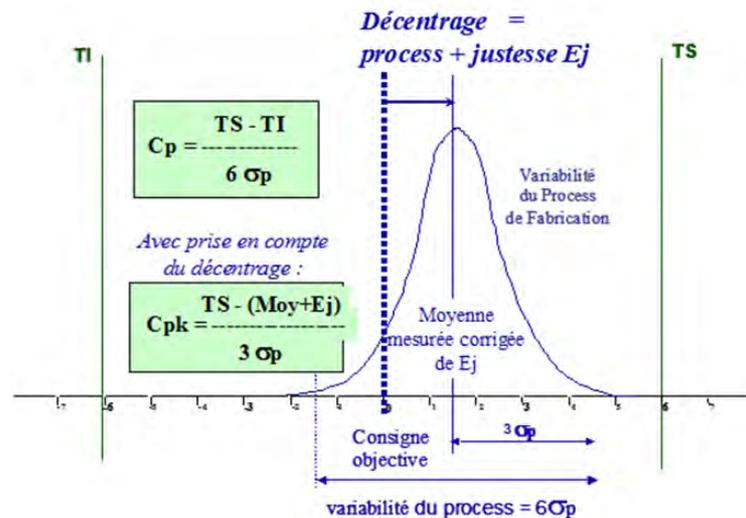
Seuil de détection : env. 10 ppm

précision : env. 10 ppm

Corrélation avec Karl-Fisher :

Pente = densité de EtOH

**Mesure de solutions simples
avec une précision meilleure
que 1% avec un TCI ≥ 4
(en collaboration avec R. CINIER
Laboratoire de recherches Kodak)**



High precision measurements: from the laboratory to the plant
Cinier R; Guilment J. Journal of Near Infrared Spectroscopy (1998), 6(1-4), 291-297

Solutions simples

Limitations des techniques analytiques de référence: Objectif de TCI = 4

$$TCI = [HSL-LSL] / 6 \cdot \sigma \text{ mesure}$$

UV-Vis. :

σ instrument = 0.05%

σ mesure = 0.2%

=> [HSL-LSL] atteignable sans dilution ~ 1.2 %

=> [HSL-LSL] atteignable avec dilution ~ 5%

Potentiométrie :

σ instrument = 0.1%

σ mesure = 0.3%

=> [HSL-LSL] atteignable ~ 7%

Chromatographie :

σ instrument = 0.1%

σ mesure = 0.25%

=> [HSL-LSL] atteignable sans dilution ~ 2.4 %

=> [HSL-LSL] atteignable avec dilution ~ 6%

Définitions

Composition

- solvant : eau ou méthanol
- Ingrédient actif
- additifs : biocides, pH buffers, ...

Concentrations

- De quelques mg/l à 500 g/l

Autres remarques

- De transparentes à très colorées
- Parfois contrôlées en pH
- Plus ou moins toxiques
- etc ...

Spectroscopie Proche Infrarouge : NIR

AVANTAGES

- **Bruit < 10 μ AU \rightarrow σ instrument < 0.001%**
- **Pas de préparation d'échantillon**
- **Acquisition rapide des spectres: co-addition**
- **Utilisation possible de fibres optiques : in line / on line**

INCONVENIENTS

- **Signal de l'eau très élevé**
- **Information spectrale convoluée**
- **Nécessité de méthodes chimiométriques (PCR, PLS, ...)**

Pour atteindre une précision finale de +/- 1%, σ mesure doit rester inférieur à 0.08%

Importance du choix des paramètres de mesure

Épaisseur de l'échantillon

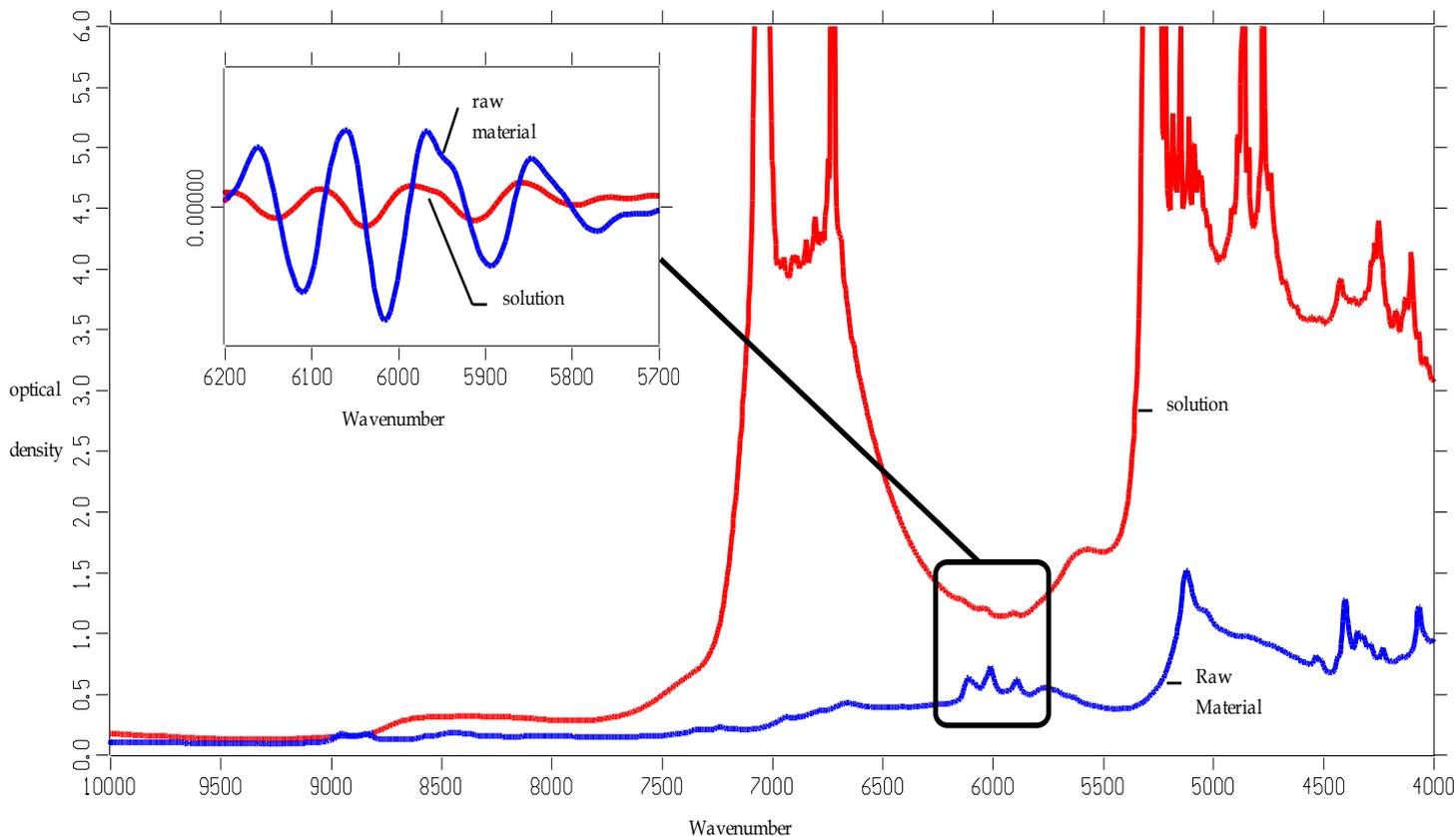
- Fibre optique
- Cellule
- Réflexion diffuse

Résolution spectrale

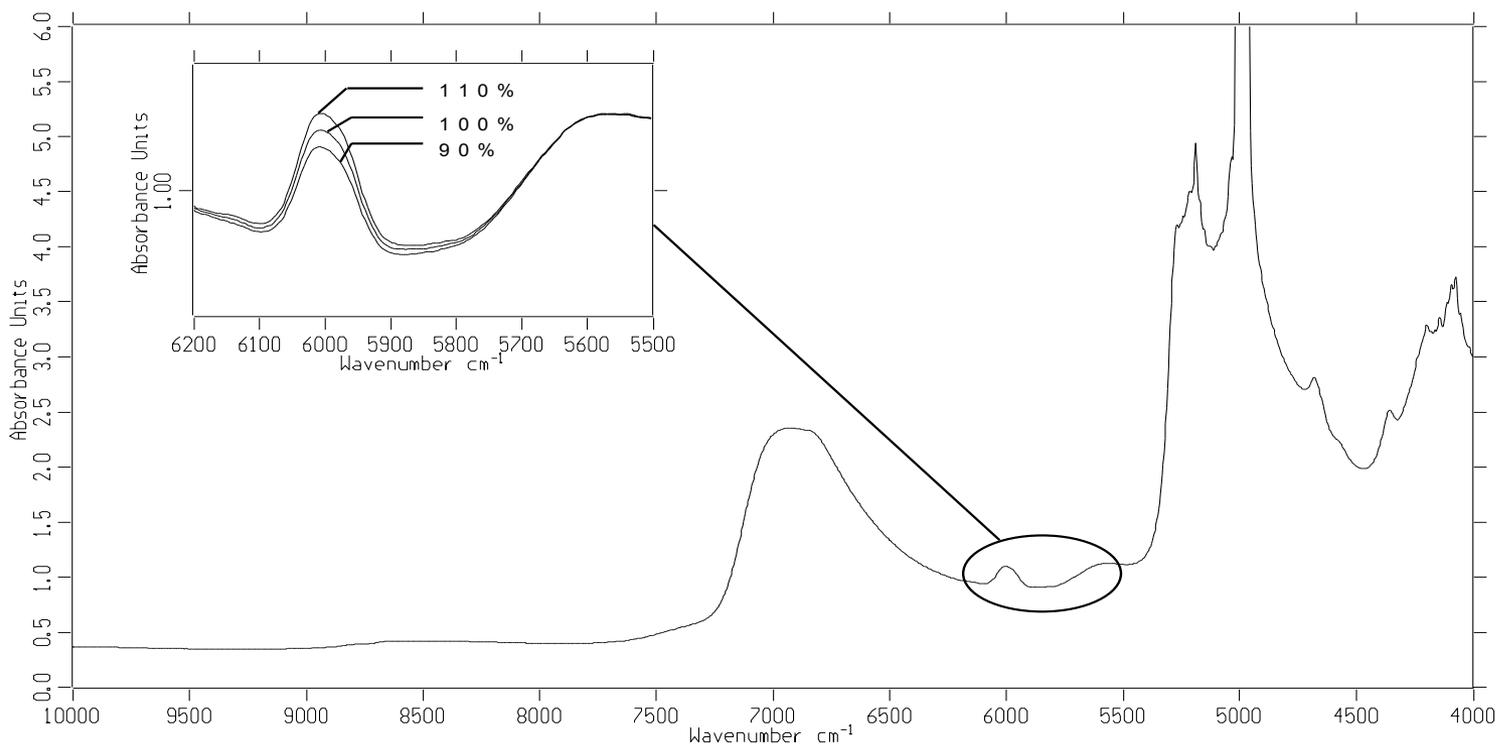
Temps d'acquisition

Traitement des spectres

- Dérivée
- Normalisation

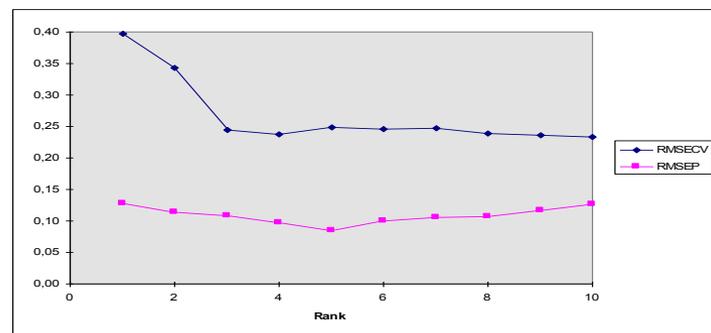


Exemple : resorcinol dans l'eau (300 g/l)



$$\text{PRESS} = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{i=1}^m (Y_i - \hat{Y}_i)^2}$$

$$\text{SEP} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2}$$



Paramètres

➤ **Nombre de scans :32 (30s)**

➤ **Nombre de mesures : 5**

➤ **Résolution : 8 cm⁻¹**

➤ **Epaisseur cellule: 4 mm**

➤ **Prétraitement
mathématique :**

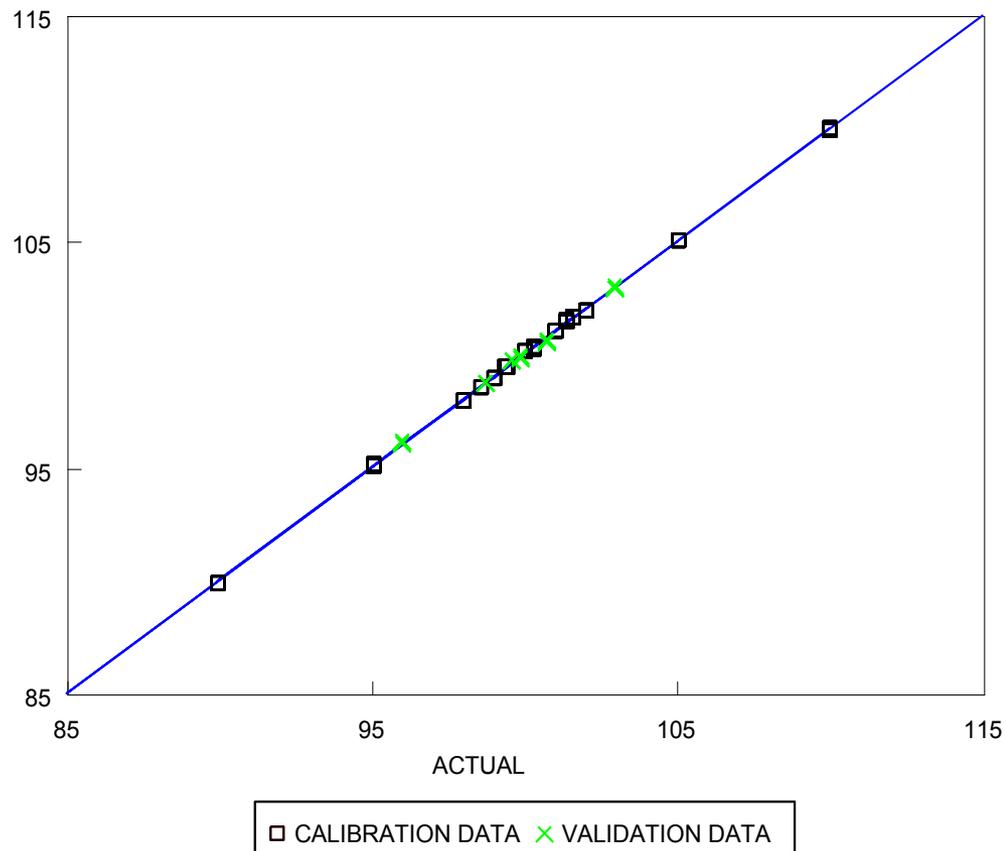
- 1st derivative, 13 points
- Normalisation vectorielle

➤ **Nombre de facteurs**

SEP final = 0.08%

UV-Vis. 1 σ = 0.38%

Gain supérieur à X4



Validation

➤ **Mesures sur des échantillons issus de production**

➤ **Mesures pendant 5 jours**

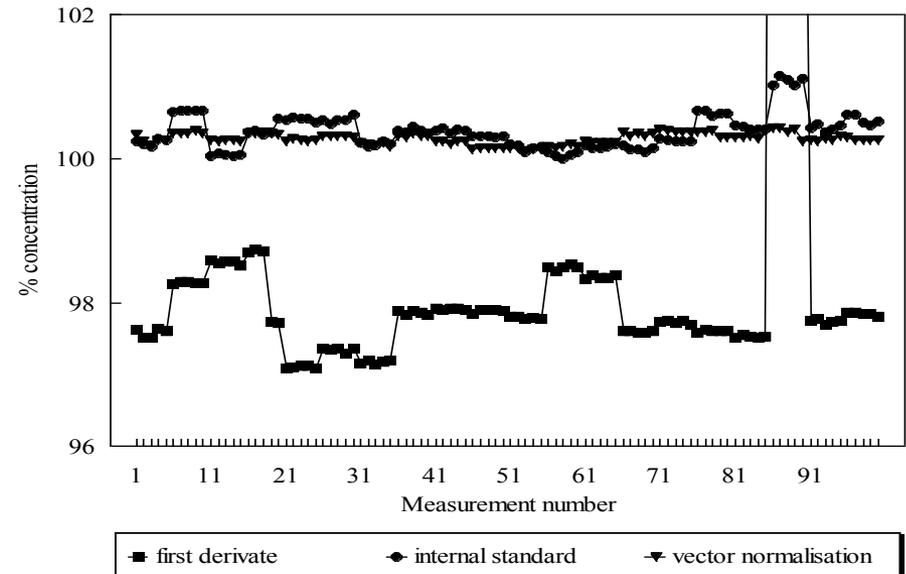
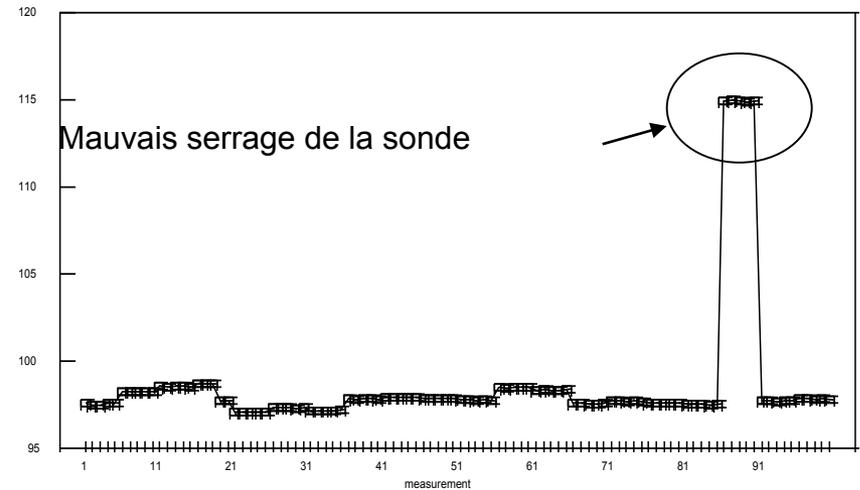
- 2 séries le matin (5 spectres)
- 2 séries l'après-midi (5 spectres)

➔ ***Influence des paramètres externes***

➤ **Répétabilité du trajet optique de la sonde**

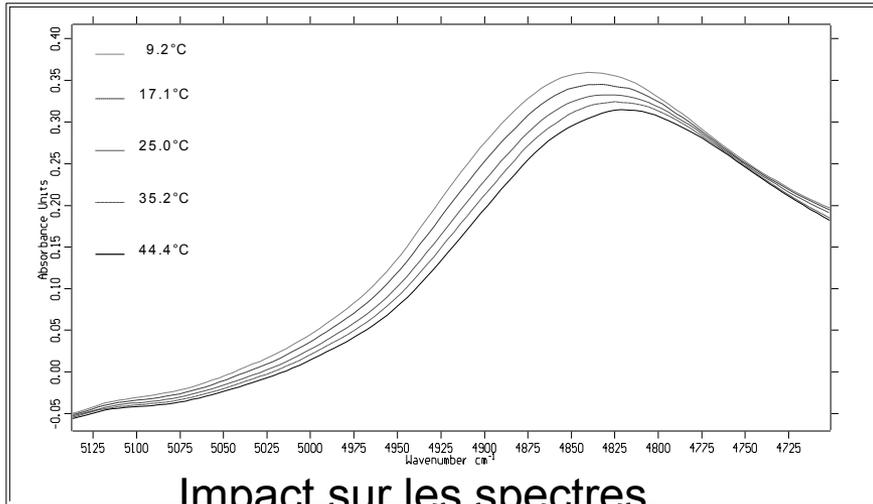
➤ **Traitement des données**

➤ **Température**

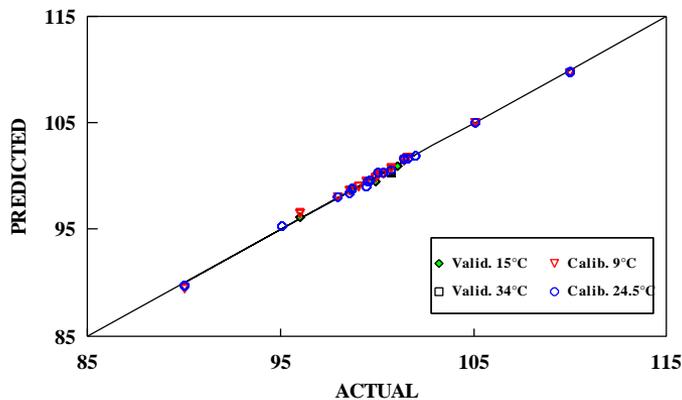


Validation externe : effet de la température

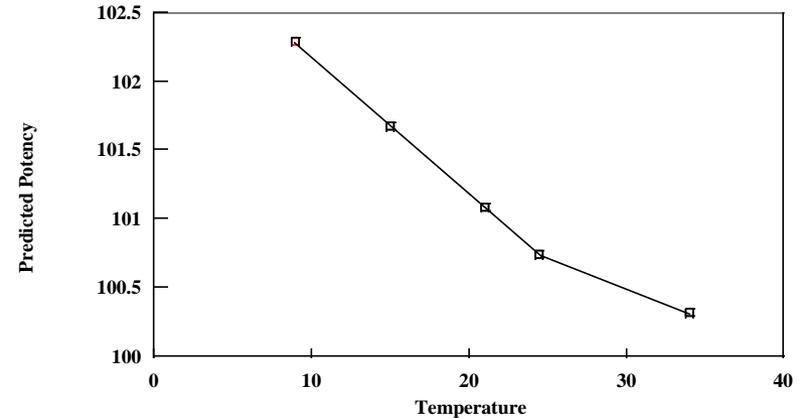
Mesure d'un même échantillon à différentes températures



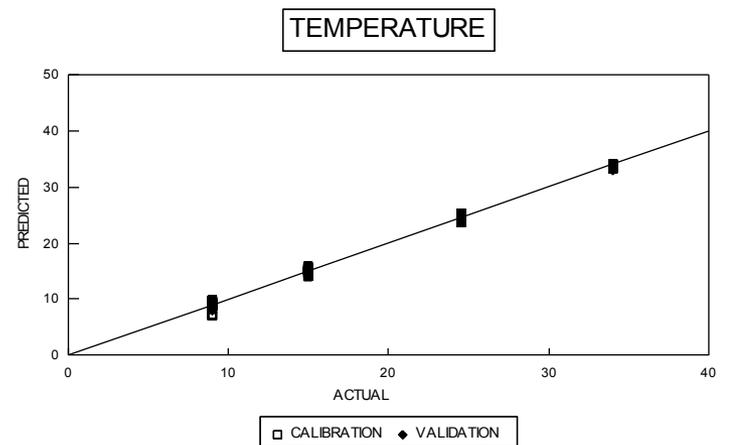
Impact sur les spectres



Modèle Incluant la température



Résultats sans correction

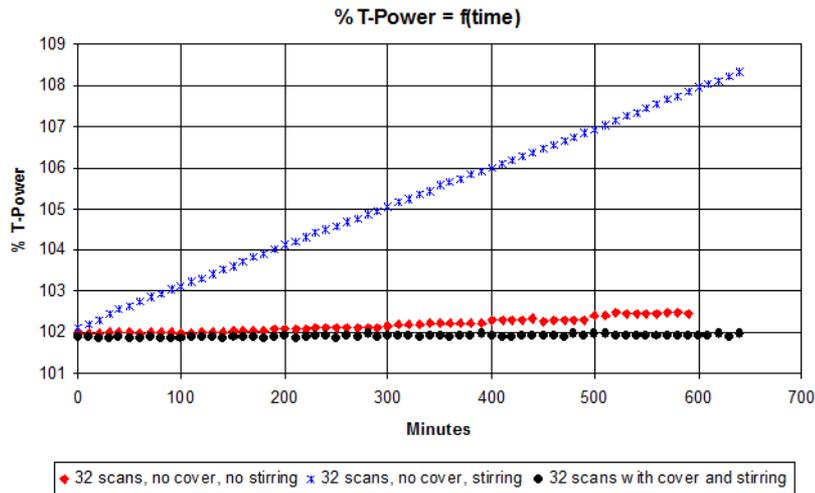


Validation externe : Résumé

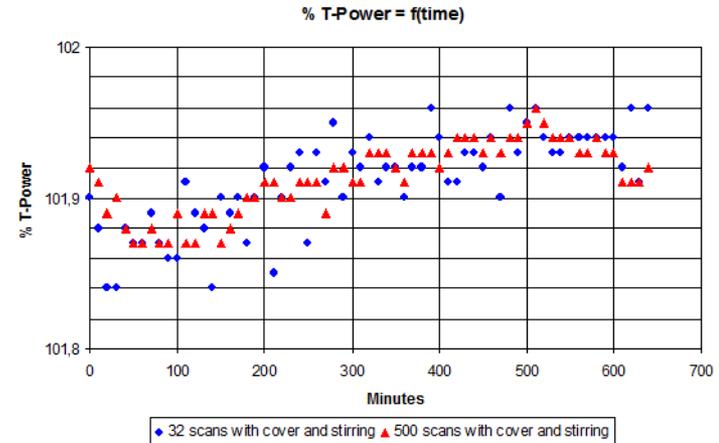
| MATHEMATICAL TREATMENT | AVERAGE VALUE | STANDARD DEVIATION (%) |
|---|---------------|------------------------|
| First Derivative | 99.0 | 3.76 |
| Internal standard | 100.4 | 0.24 |
| Vector-normalization (21 ^o C) | 100.3 | 0.08 |
| First derivative (except measurements 86-90) | 97.8 | 0.43 |
| Vector-normalization (different temperatures) | 99.9 | 0.14 |

Élément supplémentaires pour atteindre une très haute précision

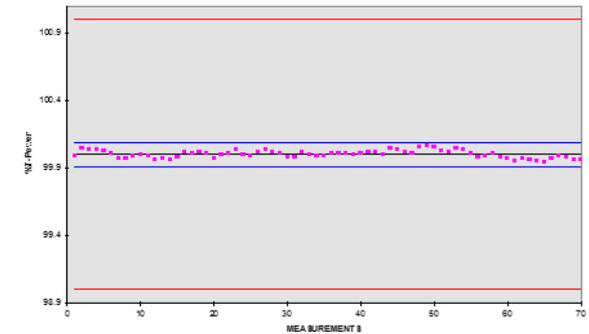
Evaporation



Effet du nombre de scans



Répétabilité sur 12h



| Sample | Stirring | Instrument | Cover | Scans | AVERAGE (%) | STANDARD DEVIATION | Comments |
|-----------------------------------|----------|-------------|--------|-------|--------------------|--------------------|--------------------------|
| AMP#311 | no | IFS 28/N | no | 32 | 102.117 | 0.167 | bundle |
| AMP#309 | no | IFS 28/N | no/yes | 500 | 101.963 | 0.102 | all the spectra in a row |
| AMP#194 | yes | IFS 28/N | no | 32 | not usable | not usable | |
| AMP#263 | yes | IFS 28/N | yes | 32 | 101.916 | 0.031 | |
| AMP#310 | yes | IFS 28/N | yes | 500 | 101.773 | 0.015 | all the spectra in a row |
| AMP#294 | yes | Vector 22/N | yes | 500 | 101.913 | 0.024 | |
| AMP#271 except records & and 2 | yes | IFS 28/N | yes | 32 | 102.260 102.265 | 0.030 0.013 | quartz immersion probe |
| AMP#271 | yes | IFS 28/N | yes | 500 | 102.214 | 0.011 | quartz immersion probe |

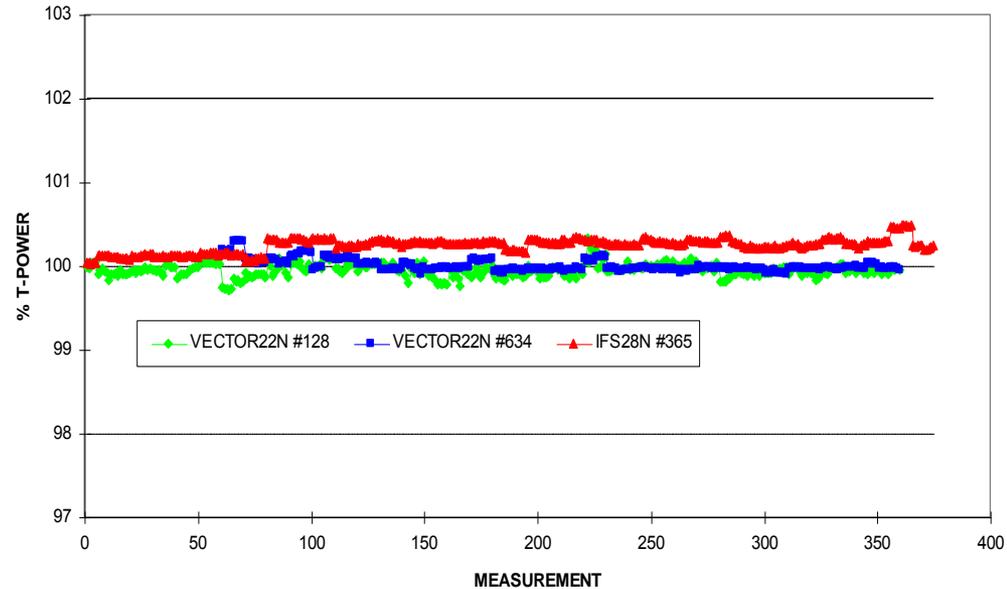
Contrôle de l'appareillage

- **Contrôle interne de l'instrument**

- Energy test
- Wavelength accuracy test (water band at 7306.74 Cm^{-1})
- Optical density test

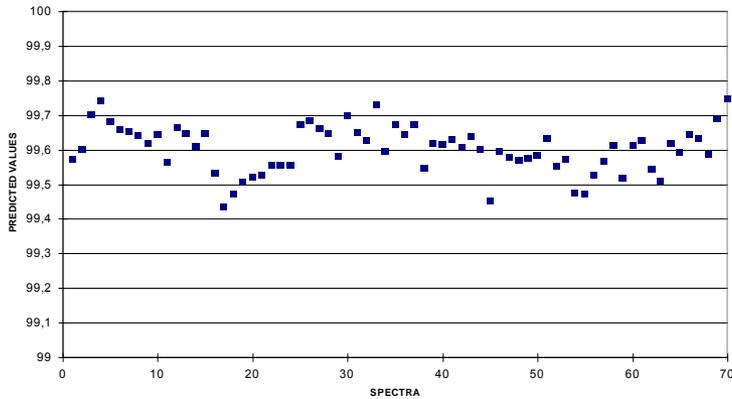
- **Contrôle externe de l'instrument**

- Solution de référence stable dans le temps ($\text{resorcinol solution } 330 \text{gl}^{-1}$)
- Prédiction des concentrations à partir d'une même méthode transférée sans ajustement
- charte de contrôle interactive

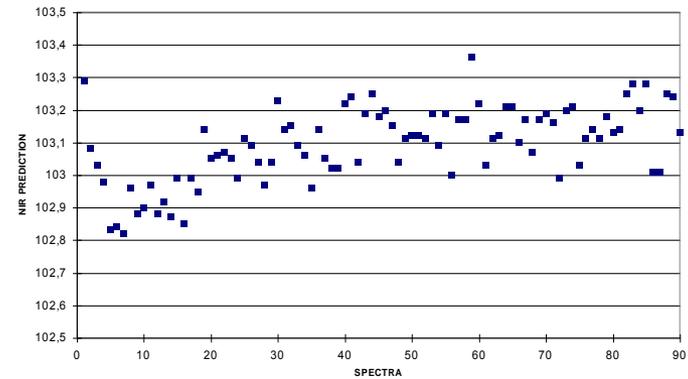


RESORCINOL SOLUTION
CONTROL CHART
(5 meas. per week)

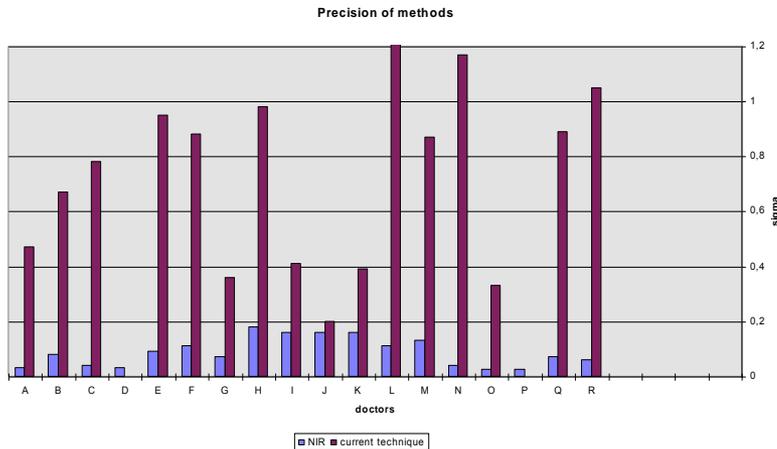
CONCLUSION



Solution at 7.2 g/l dans l'eau



Solution at 0.85 g/l dans le méthanol



Le transfert d'étalonnage est possible sans utiliser d'algorithmes complexes

Conditions :

- Standardiser les appareils (FT-NIR)
- Utiliser des méthodes robustes
- Travailler dans un environnement contrôlé ou minimiser l'impact

Avantages

- Précision meilleure que les techniques classiques (UV-Vis., HPLC, Potentiometrie, ...)
- Réduction du temps d'analyse
- Gain en sécurité



Dosage des taux d'eau et d'ODCB dans des solutions méthanoïques et des taux de MeOH dans des solutions aqueuses

Dosage des taux d'eau et d'ODCB dans des solutions méthanoïques et des taux de MeOH dans des solutions aqueuses

- **Objectif** → Pilotage d'un outil industriel pour optimiser les lavages en réduisant le temps d'analyse des solutions de clairçage au méthanol ou à l'eau (Eau, MeOH, ODCB et Aluminium) lors de la réception des échantillons dans le labo, afin de réaliser les bilans matières complets (précision d'environ 1%).

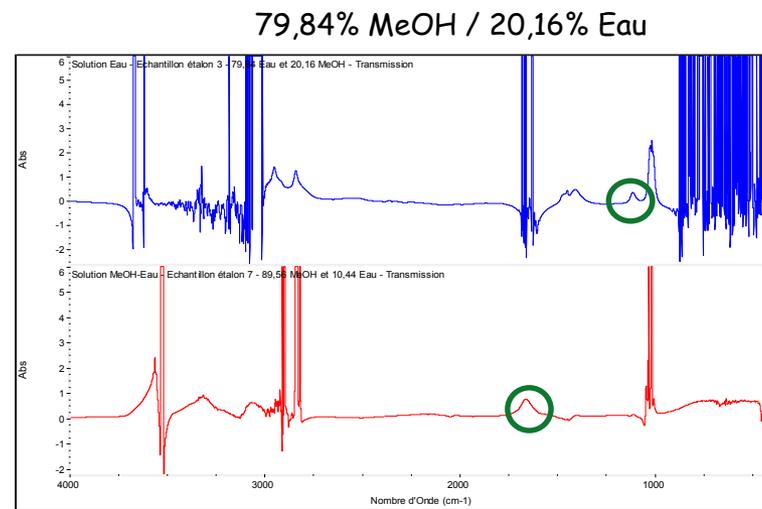
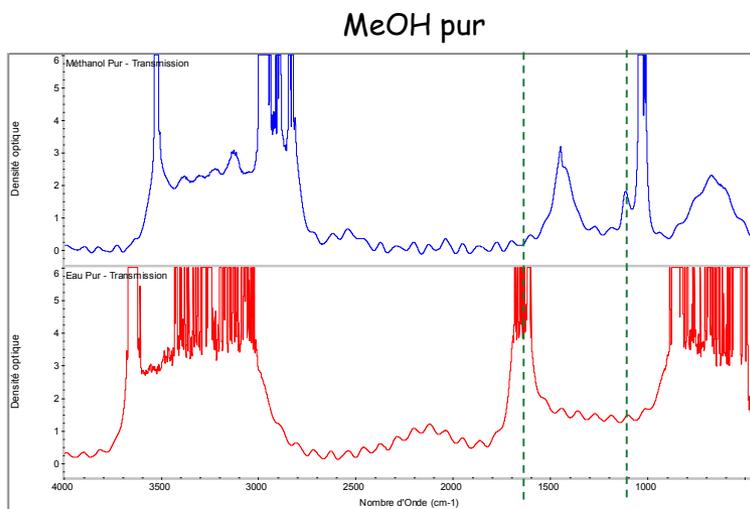
➡ Donc, il est nécessaire de connaître les diverses fractions massiques dans le solvant organique ternaire (Eau, MeOH, ODCB) présentes majoritairement soit dans l'eau soit dans le MeOH.

- **Besoin** → Doser les trois composés par une seule et même technique (diminuer les différentes incertitudes de mesure si diverses techniques d'analyses)
- **Proposition** → Analyse MIR ou NIR at-line par les opérateurs et/ou les techniciens pour obtenir les trois taux (Eau, Méthanol et ODCB contenus dans une solution) en 10 min et en une seule mesure
 - Méthode de référence par pesée, échantillons préparés au labo
 - Etalonnage par MIR pour développement méthode NIR sur les lots industriels

Dosage des taux d'eau, d'ODCB et de MeOH par MIR

Protocole de dosage de l'eau, du MeOH et de l'ODCB par MIR

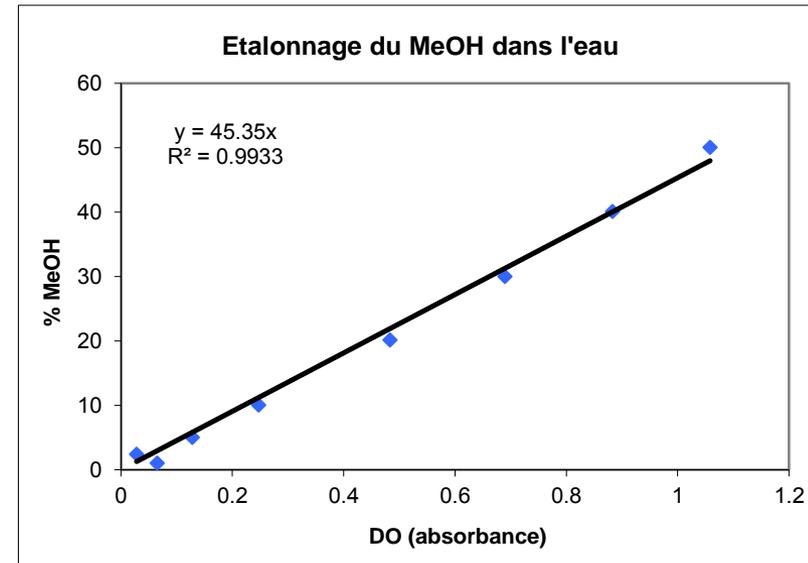
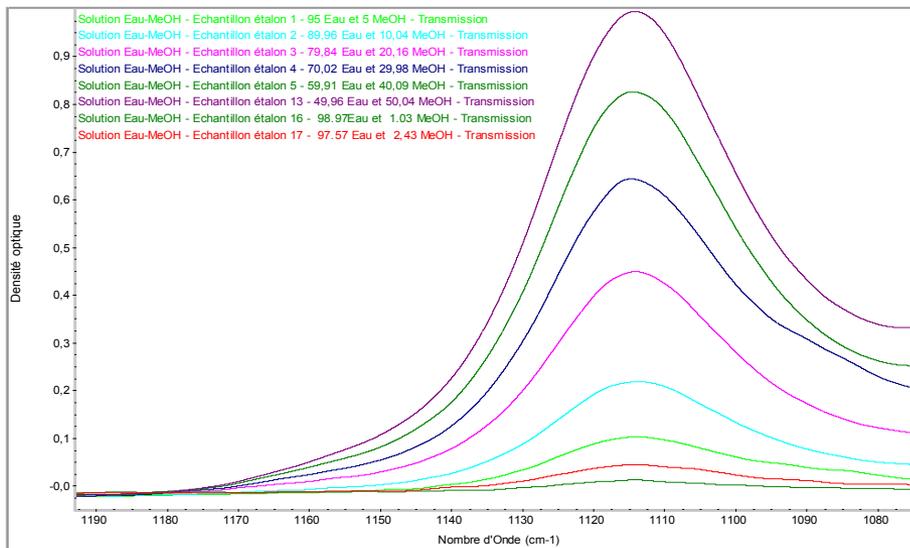
- Etalonnage par MIR des trois solutés séparément
 - Introduire dans la cuve en ZnSe une solution de solvant seul (MeOH ou eau), afin de réaliser le background
- ➡ On a choisi une cuve en ZnSe, car une cuve en KBr (couramment utilisée) se dissout en présence d'eau
- ➡ On réalise un background du solvant seul, car lorsque l'on passe l'échantillon ensuite il n'y a que la contribution du soluté



Dosage du MeOH dans des solutions aqueuses

Etalonnage par MIR pour le taux de MeOH dans l'eau

- 8 solutions étalons de mélange binaire Eau + Méthanol
- Etalonnage sur la bande à 1110 cm^{-1}
- Ligne de base en prenant la tangente à 1239 cm^{-1}

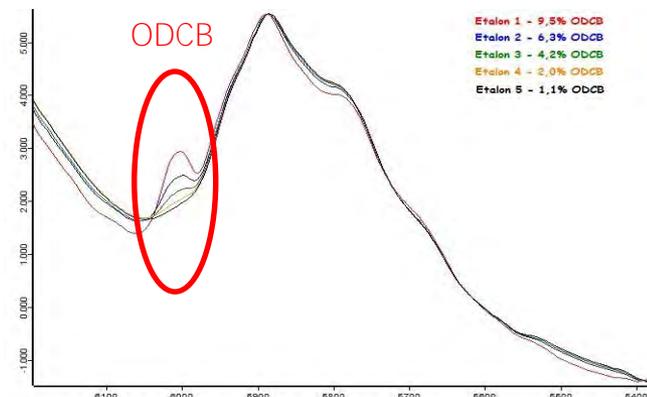
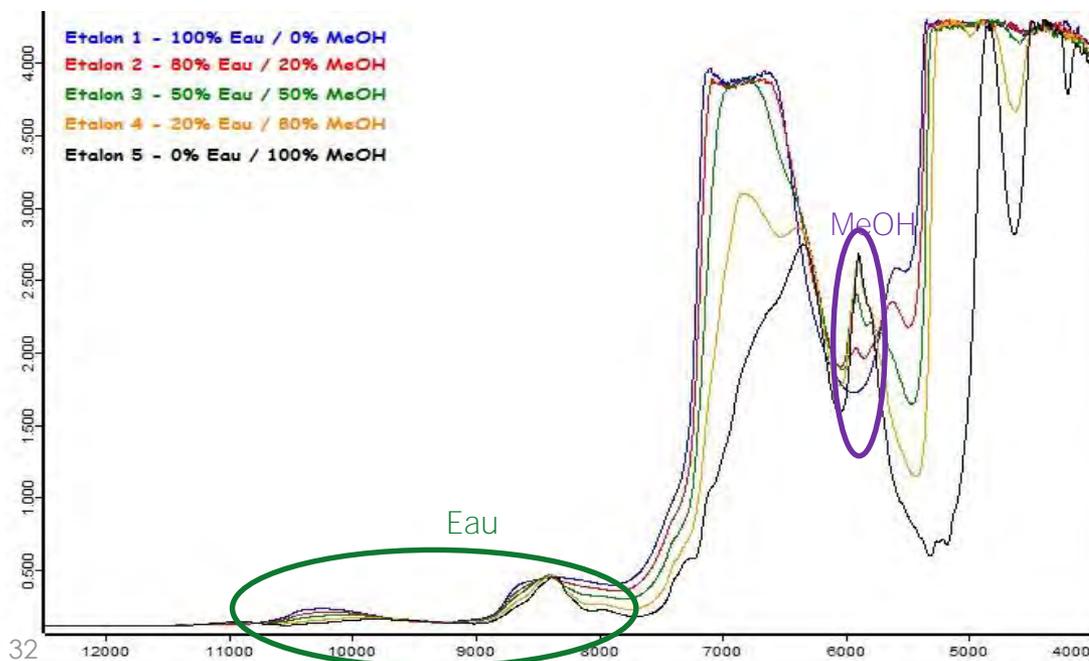


Dosage des fractions massiques de MeOH dans l'eau par MIR de 1% à 50%

Dosage des taux d'eau, d'ODCB et de MeOH par NIR

Protocole d'analyse de l'eau, du MeOH et de l'ODCB dans des solutions aqueuse ou méthanoïque par NIR

- Analyse par le spectromètre NIR Bruker MPA en transmission → analyse plus facile qu'en MIR
- Diverses solutions étalons + divers prélèvements industriels
- Trois acquisitions spectrales par échantillon sur trois prélèvements différents

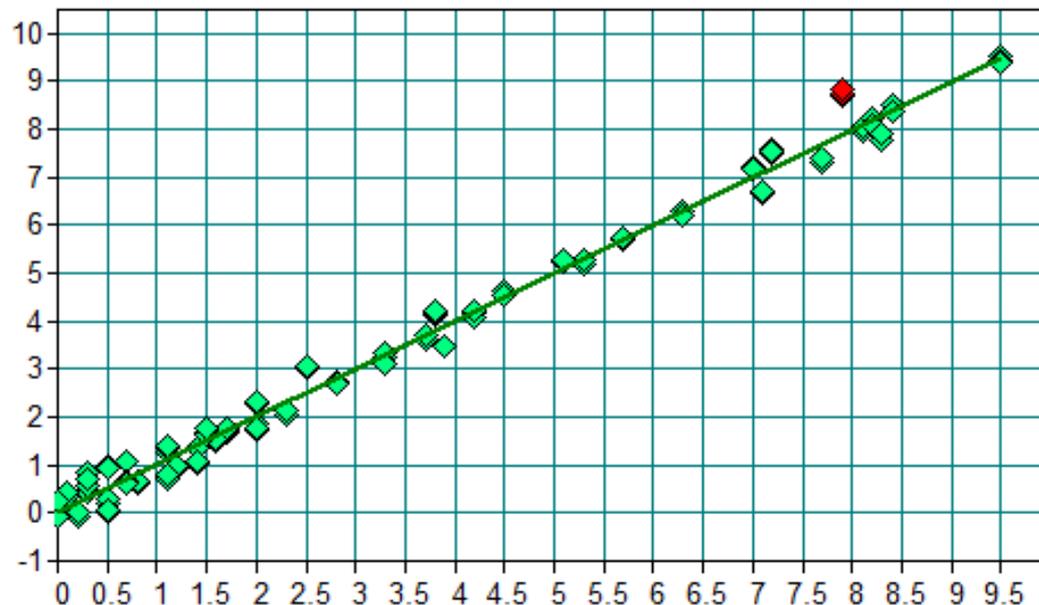


Dosage des taux d'eau, d'ODCB et de MeOH par NIR

- % d'ODCB dans le Méthanol

| | |
|--|--|
| Gamme d'étalonnage | 0 à 9,5% |
| Nombre d'échantillons | 44 |
| Gamme spectrale (cm ⁻¹) | 6067,36 - 5970,93 cm ⁻¹ |
| Nombre de facteurs | 3 |
| RMSECV | 0,294 |
| Biais | -0,00929 |
| R ² | 98,98 |
| Pré-traitement hors zone de calibrage | Pas de pré-traitement |
| Pré-traitement dans la zone de calibrage | Dérivée première (17 point de lissage) |
| Type de validation | Croisée avec 30% d'échantillons exclus (13 échantillons) |

Prédiction vs Vrai / % ODCB [%] / Validation croisée



Dosage des taux d'eau dans des solutions méthanoïques et des taux de MeOH et d'ODCB dans des solutions aqueuses

Conclusion :

- Avec une seule mesure par NIR, on peut ainsi obtenir dans une solution de clairçage les trois taux (MeOH, Eau et ODCB) en 10 min
- La précision obtenue par NIR est proche de la précision recherchée pour les trois solutés :
 - % MeOH : ~ 2%
 - % Eau : ~ 3%
 - % ODCB : ~ 0,3%
- Amélioration possible du modèle NIR en ajoutant plus **d'échantillons** industriels possédant des taux **d'eau**, de MeOH et **d'ODCB** variable
- Réduire la gamme des méthodes
- Possibilité de faire un test sur **l'unité** de production pour validation du modèle



Dosage MeOH dans oDCB

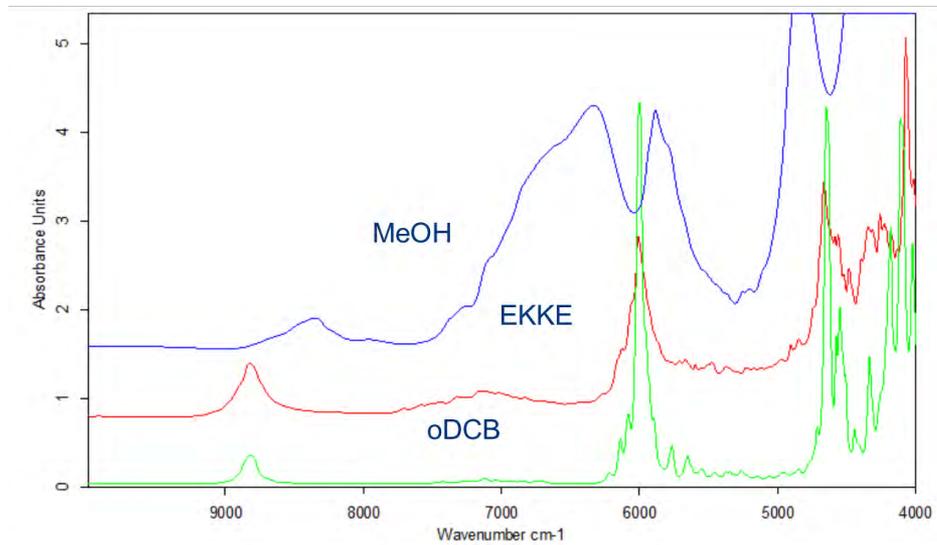
HELIOSPIR 7 Novembre 2016

ARKEMA
INNOVATIVE CHEMISTRY

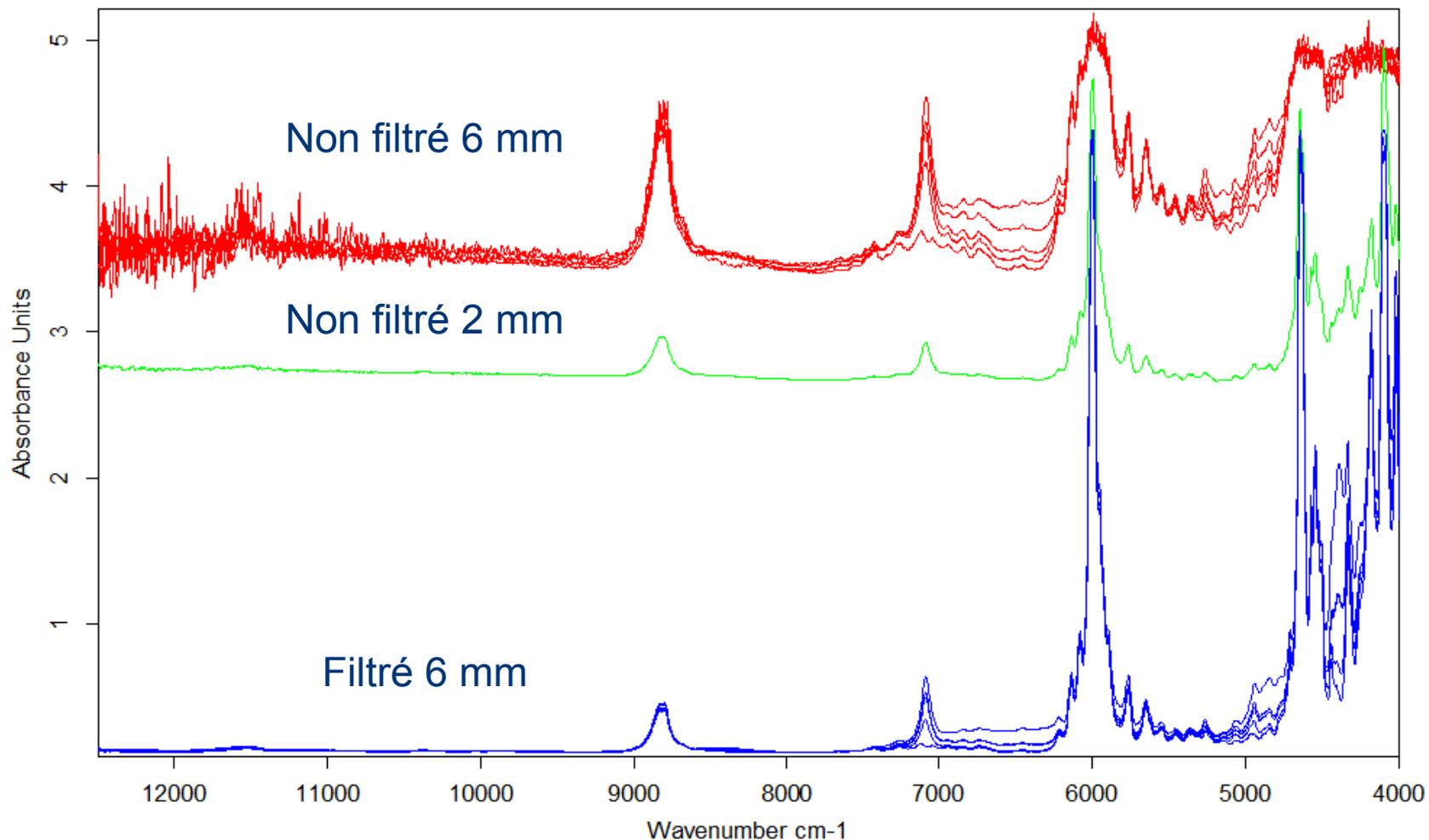
Dosage MeOH dans oDCB

- L'EKKE (Ether Ketone Ketone Ether) est le monomère du PEKK (Poly Ether Ketone Ketone) polymère de très hautes performances.
- Lors de l'étape de polymérisation, il est nécessaire d'éliminer le MeOH du mélange EKKE / oDCB
- L'objectif est de garantir une teneur en MeOH inférieure à 2% dans un milieu contenant ~10% d'EKKE en suspension

Produits purs

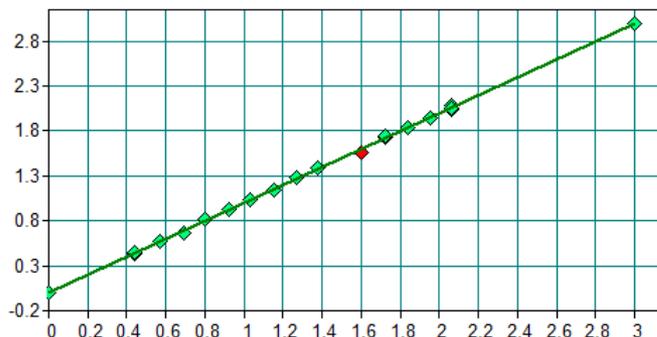


Spectres NIR du milieu oDCB/EKKE / MeOH



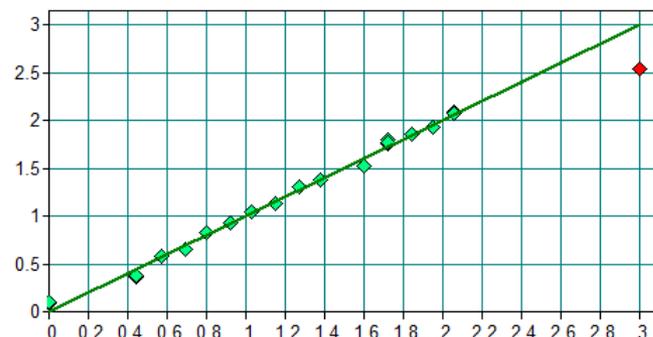
Dosage MeOH dans oDCB

Fit vs Vrai / MeOH [%] / Calibrage



Rang: 6 $R^2 = 99.96$ RMSEE = 0.0181 RPD: 51
Validation No 9 2016 08 25 Dosage MeOH dans EKKE-ODCB-MeOH non filtré

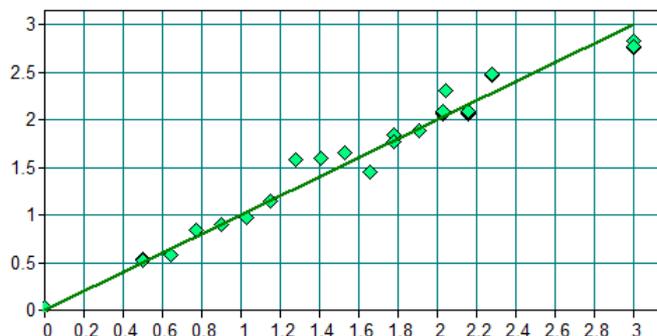
Prédiction vs Vrai / MeOH [%] / Validation croisée



Rang: 6 $R^2 = 98.13$ RMSECV = 0.106 Biais: 0.00723 RPD: 7.33
Validation No 9 2016 08 25 Dosage MeOH dans EKKE-ODCB-MeOH non filtré

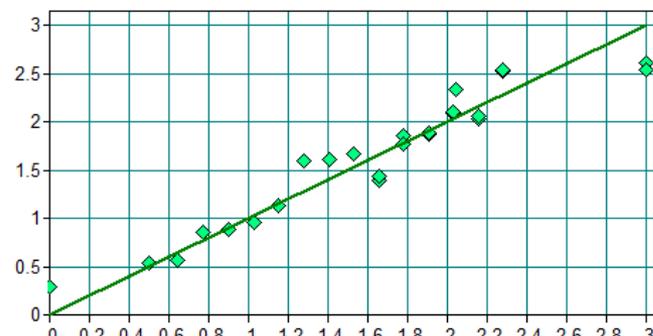
Droites de calibration avant filtration

Fit vs Vrai / MeOH [%] / Calibrage



Rang: 4 $R^2 = 97.27$ RMSEE = 0.14 RPD: 6.05
Validation No 6 + 2016 08 30 Dosage MeOH dans EKKE-ODCB-MeOH filtré

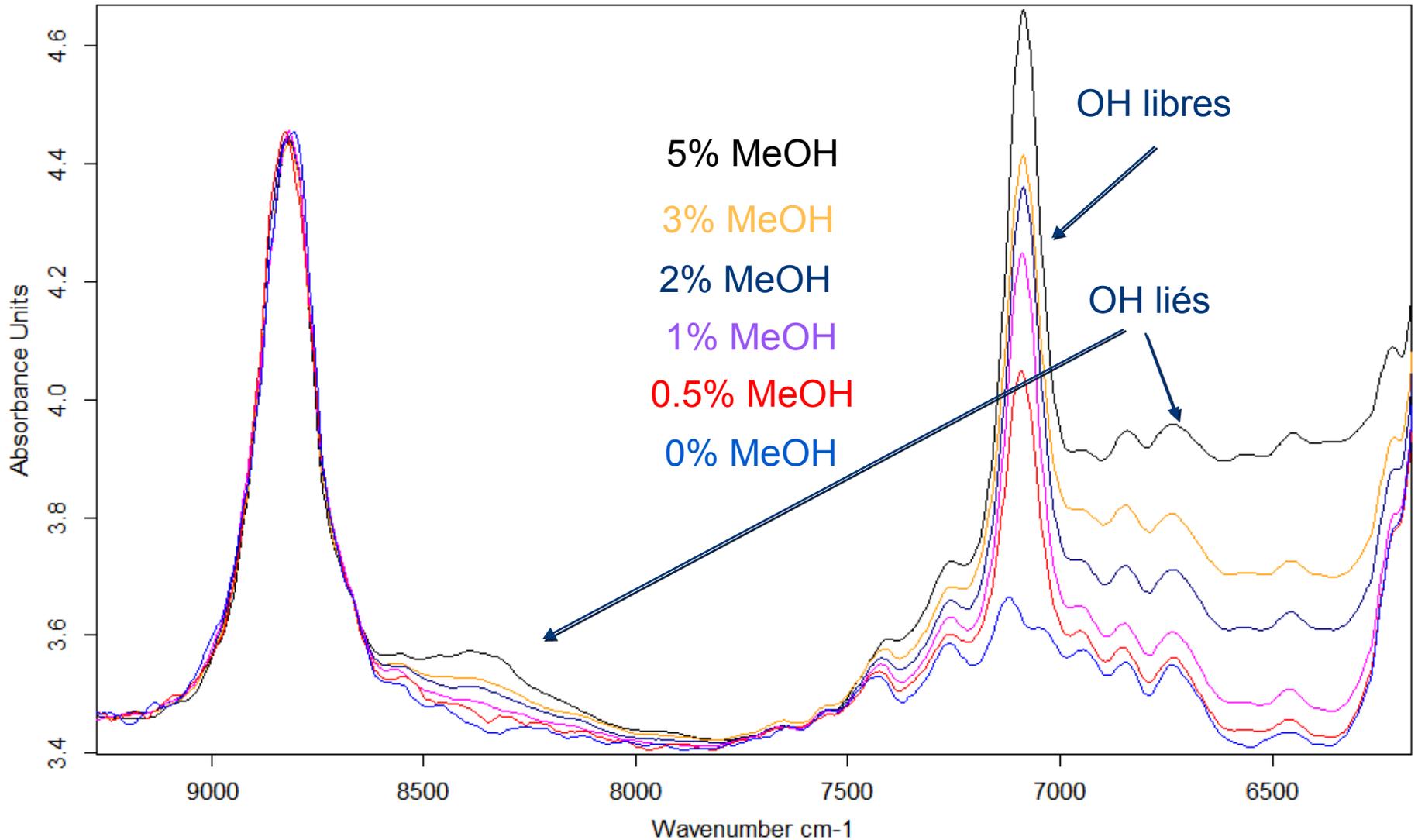
Prédiction vs Vrai / MeOH [%] / Validation croisée



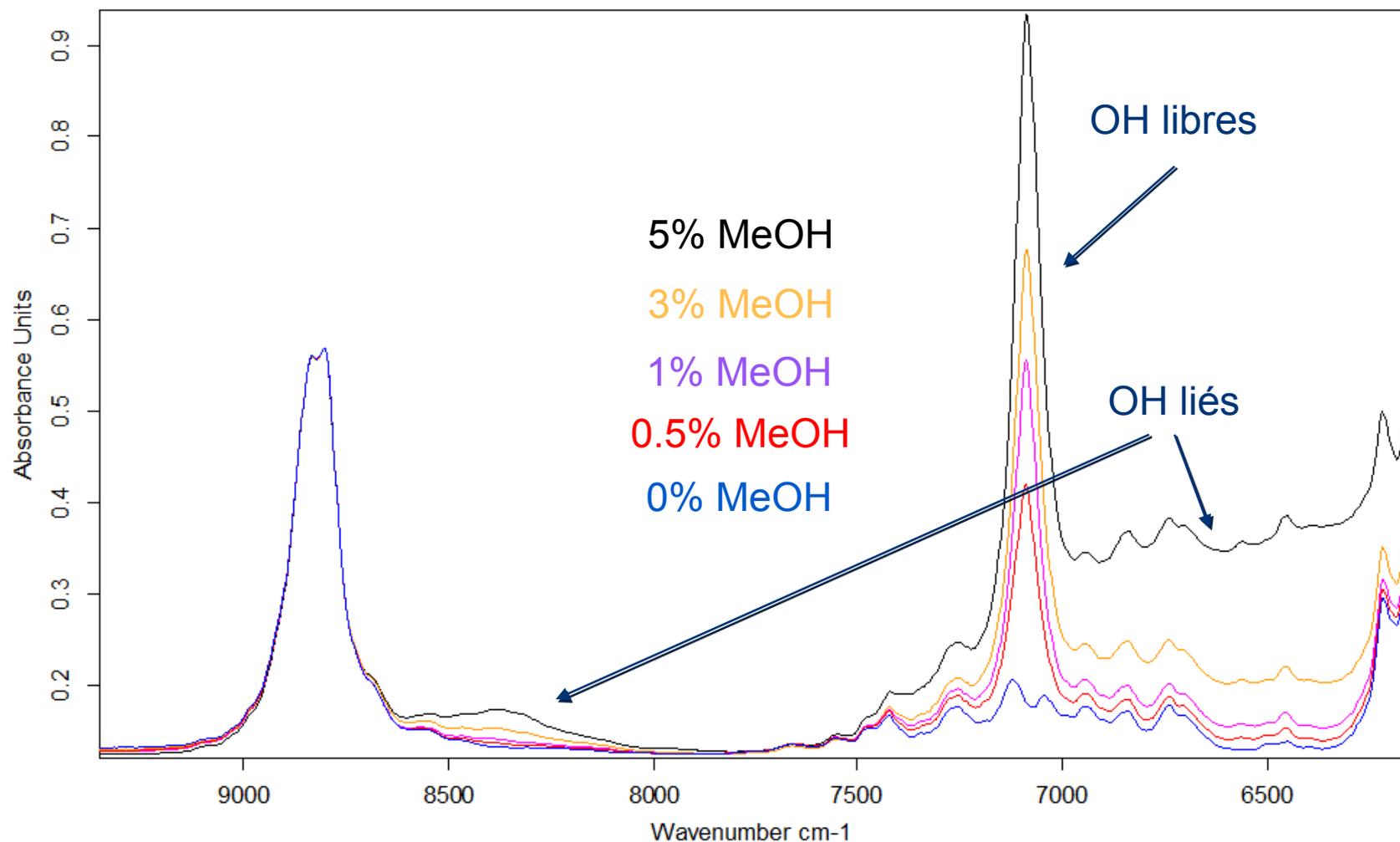
Rang: 4 $R^2 = 93.64$ RMSECV = 0.201 Biais: -0.00278 RPD: 3.97
Validation No 6 + 2016 08 30 Dosage MeOH dans EKKE-ODCB-MeOH filtré

Droites de calibration après filtration

Spectres NIR du milieu oDCB/EKKE / MeOH



Spectres NIR du milieu oDCB / MeOH après filtration



Validation externe

| %oDCB dans la suspension | %EKKE dans la suspension | %MeOH dans la suspension | %MeOH échantillon filtré | Masse oDCB dans la suspension | Masse EKKE sec dans la suspension | Masse MeOH dans la suspension | Poids total réel (g) |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| 88,52% | 10,11% | 1,38% | 1,53% | 22,1276 | 2,5268 | 0,3439 | 24,9983 |
| 88,51% | 10,11% | 1,38% | 1,54% | 22,1304 | 2,5275 | 0,3460 | 25,0039 |
| 88,52% | 10,10% | 1,38% | 1,53% | 22,1313 | 2,5260 | 0,3444 | 25,0017 |
| 88,51% | 9,65% | 1,84% | 2,04% | 22,1319 | 2,4119 | 0,4599 | 25,0037 |
| 88,52% | 10,57% | 0,92% | 1,03% | 22,1333 | 2,6422 | 0,2296 | 25,0051 |

Les prédictions obtenues sont :

| %MeOH réel dans la suspension | %MeOH prédit dans la suspension | %MeOH réel dans l'éch filtré | %MeOH prédit dans l'éch filtré | Ecart Non filtré/Filtré | Ecart relatif (%) Non filtré/Filtré |
|-------------------------------|---------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| 0.92 | 1,00 | 1.03 | 1,01 | 0,06/0,02 | 6,5/1,9 |
| 1.38 | 1,46 | 1.53 | 1,50 | 0,08/0,03 | 5,8/2,0 |
| 1.38 | 1,36 | 1.54 | 1,76 | 0,02/0,22 | 1,4/ 14,3 |
| 1.38 | 1,35 | 1.53 | 1,81 | 0,03/0,28 | 2,2/ 18,3 |
| 1.84 | 1,84 | 2.04 | 1,79 | 0,00/0,25 | 0,0/ 12,3 |

Compromis à trouver entre le bruit spectral et le bruit chimique !



Analyse en ligne

HELIOSPIR 7 Novembre 2016

ARKEMA
INNOVATIVE CHEMISTRY

Nitrilation d'un diacide

Procédé

- non catalysé
- Sous pression de NH_3
- Une étape à T1 puis à T2
- Durée totale ~24h
- Rendement >93% (Compromis entre disparition des fonctions acide et amide et formation de triazines)
- Contrôle par prélèvement et analyse GC (temps de réponse de 1 à 2h)

Evolution

- Catalyse
- Même paramètres procédé
- Diminution du temps de réaction ~12h

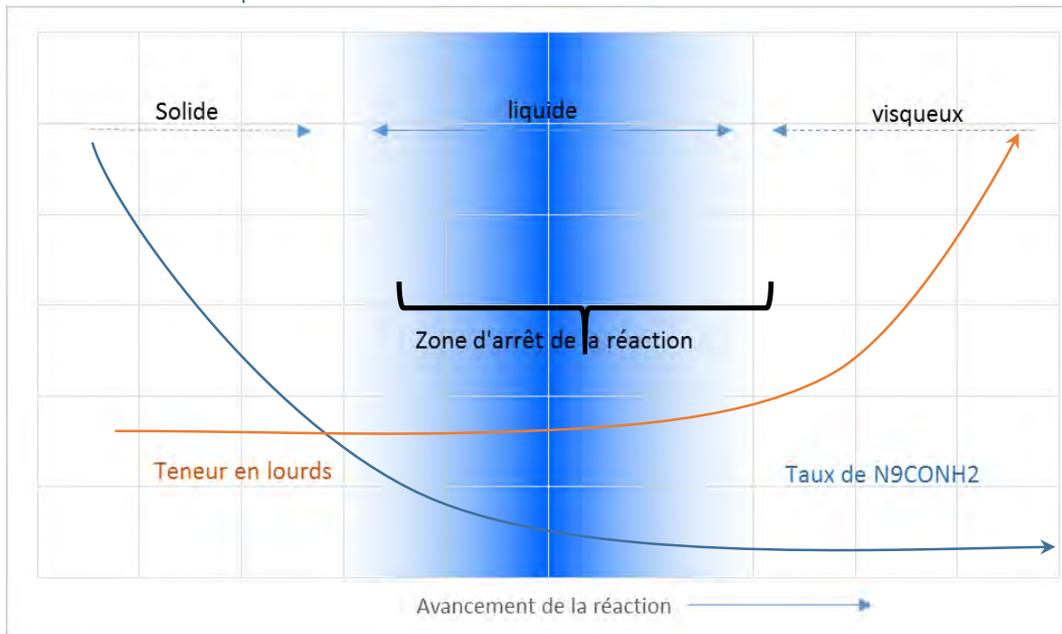
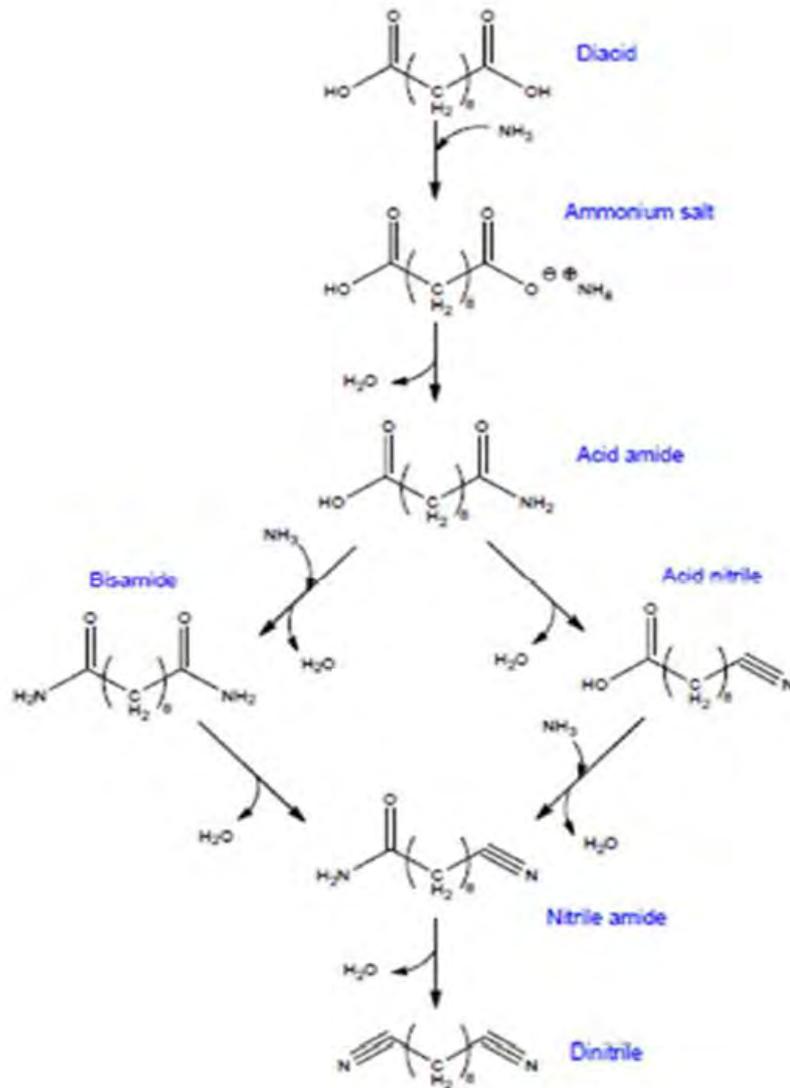


Schéma Reactionnel



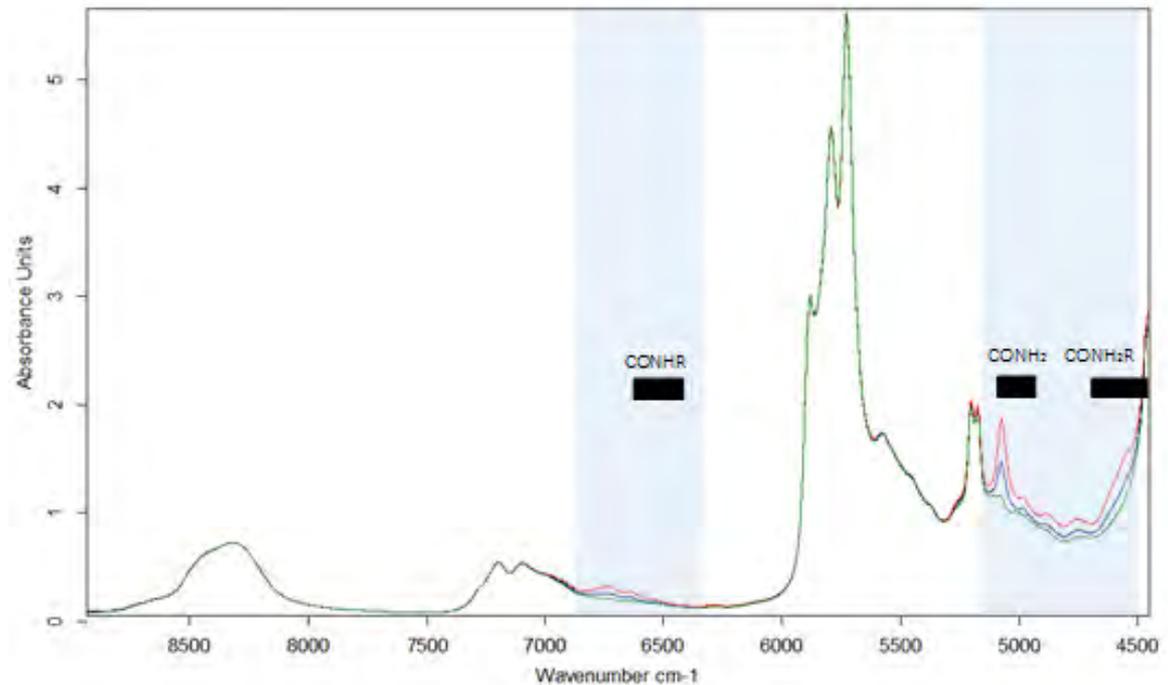
Essais analyses NIR

At-line

- Le spectre NIR permet de **visualiser et d'identifier les espèces**
- Perturbation par les lourds(triazine) mais possibilité de filtrer
- Analyse rapide mais besoin de prélever

On-line

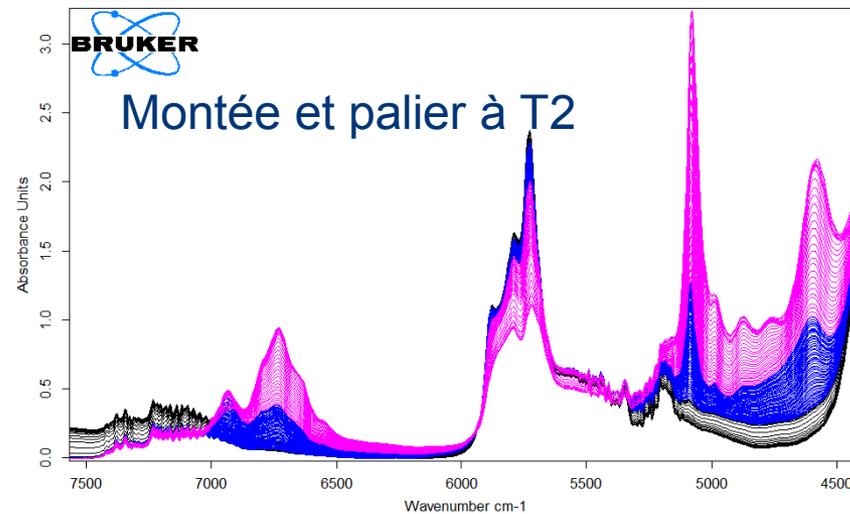
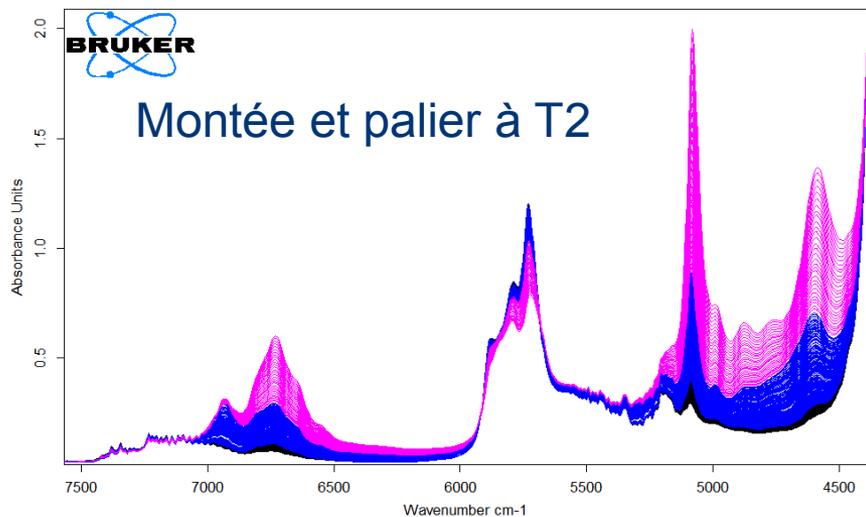
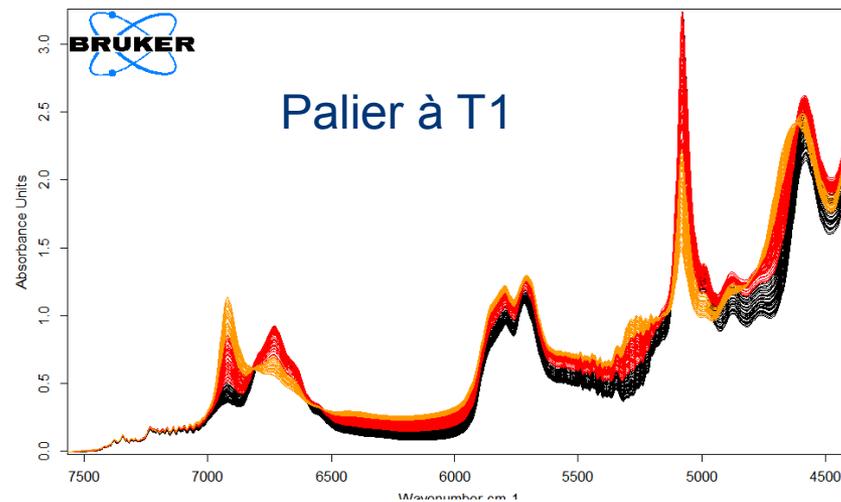
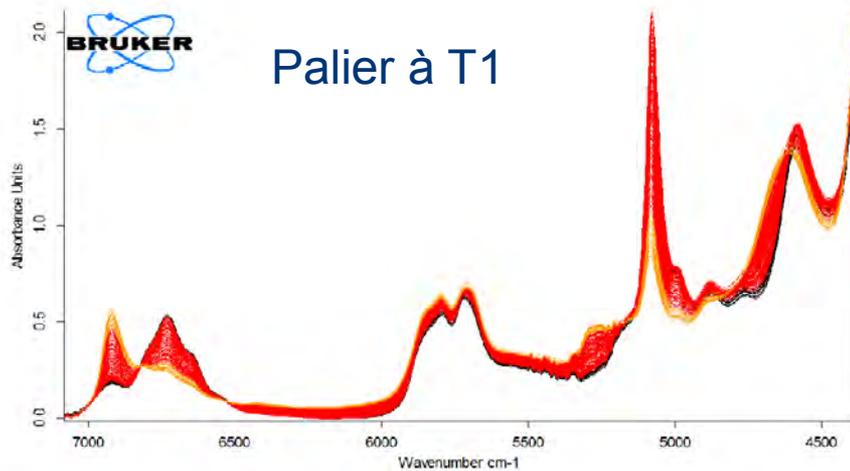
- Mesures à haute température
- Toutes les espèces sont en solution
- Pas de prélèvements



Essais sur pilote



Essais sur pilote

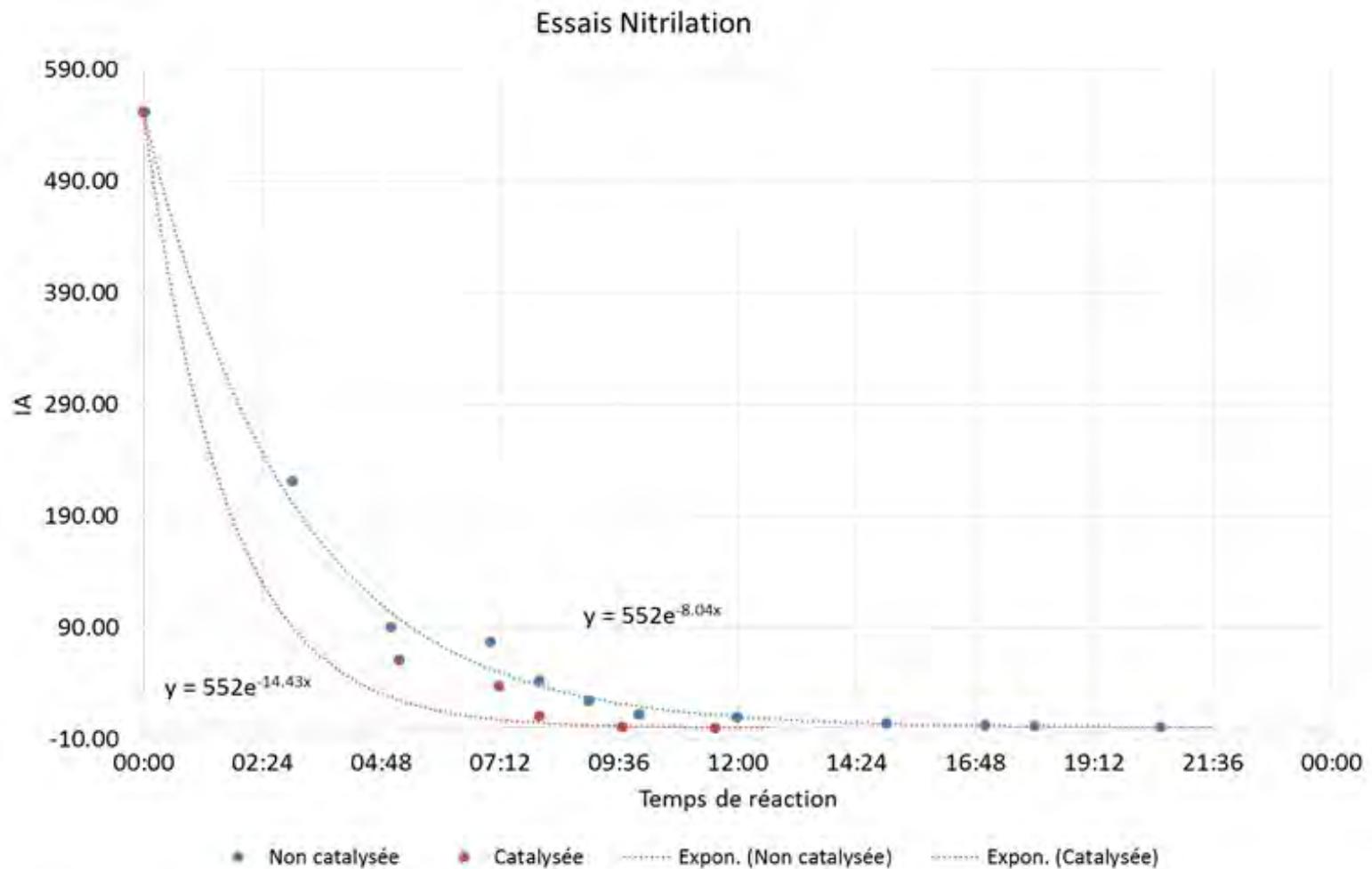


Réaction non catalysée

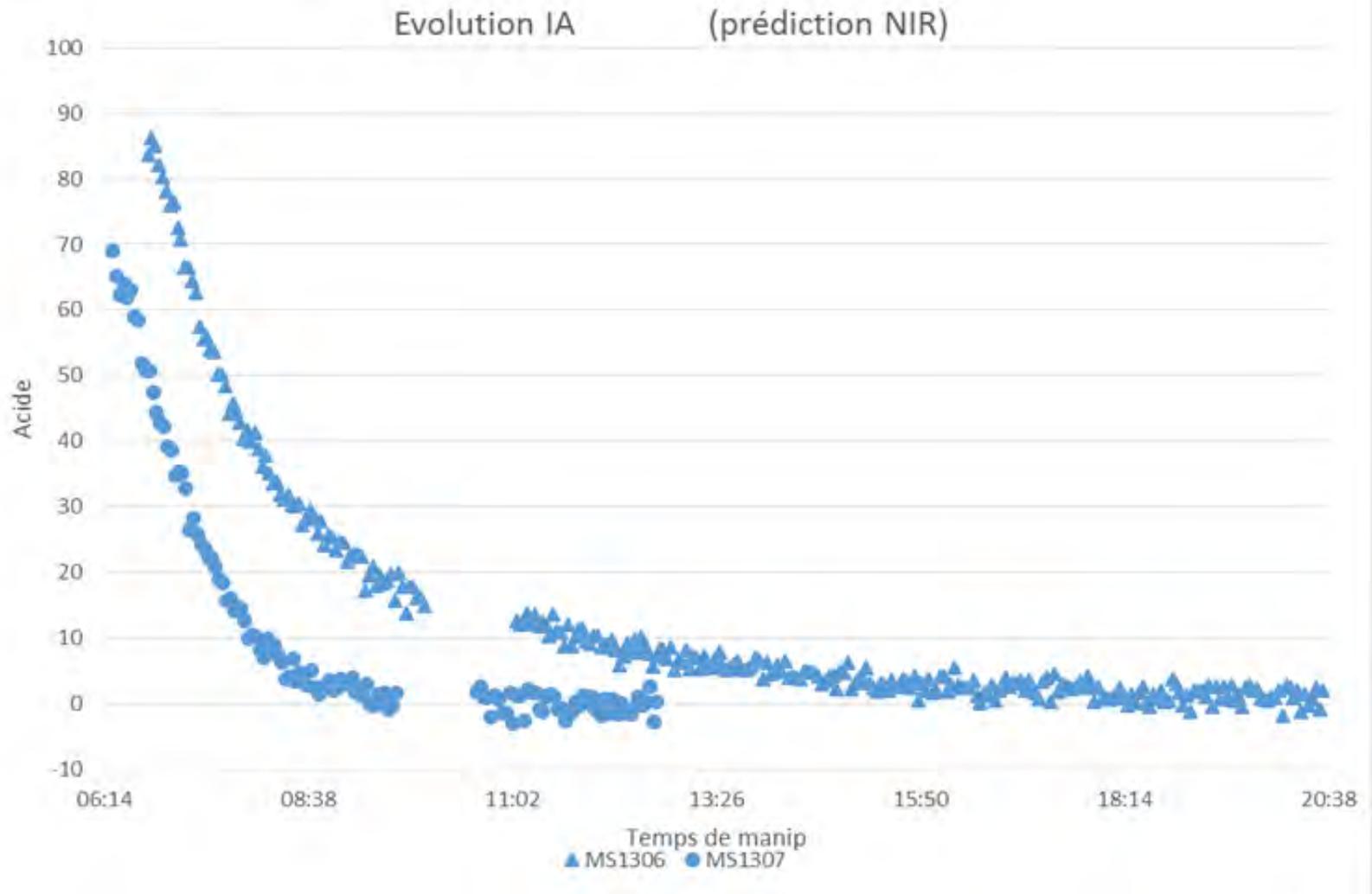
Réaction catalysée

Essais sur pilote

Suivi de l'Indice d'Acide (IA potentiométrie)

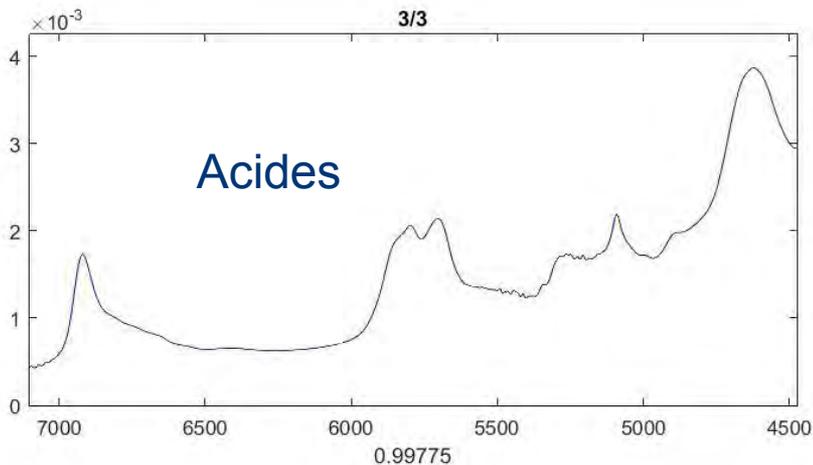
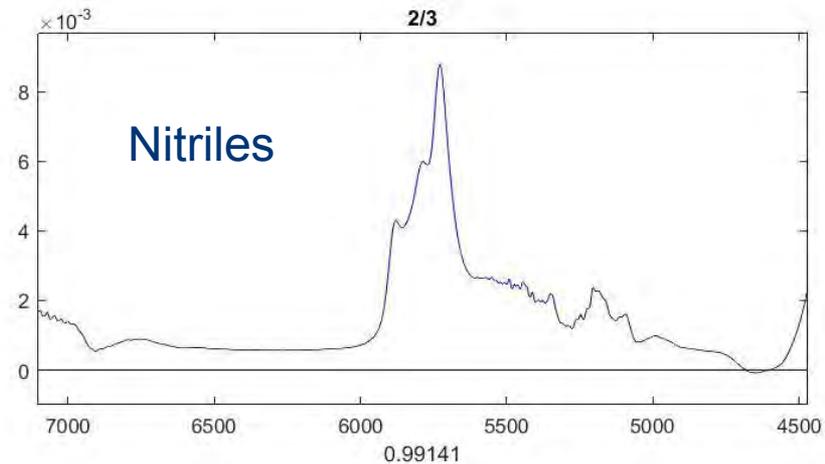
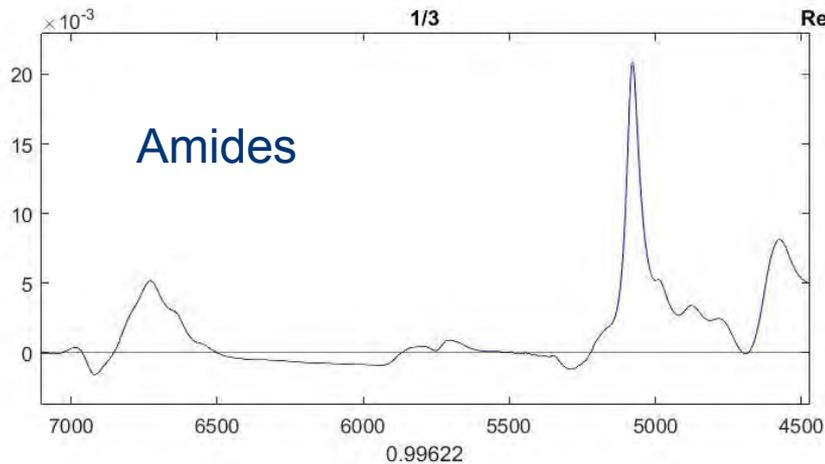


IA : NIR prediction



Essais sur pilote

Utilisation de SIMPLISMA*



Spectres calculés

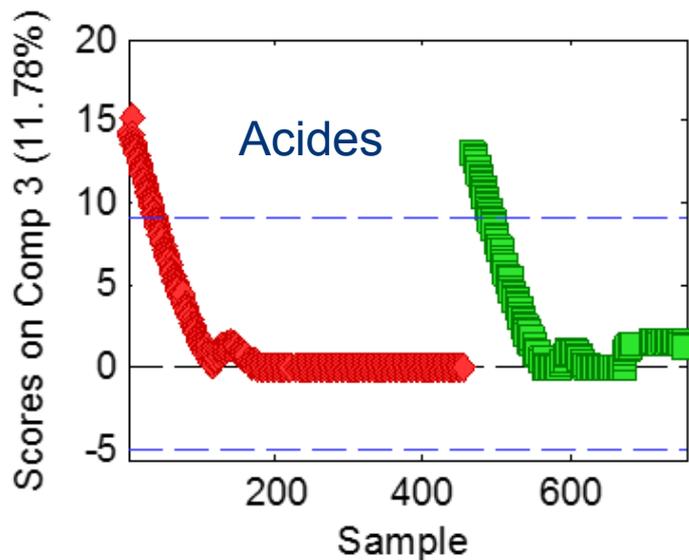
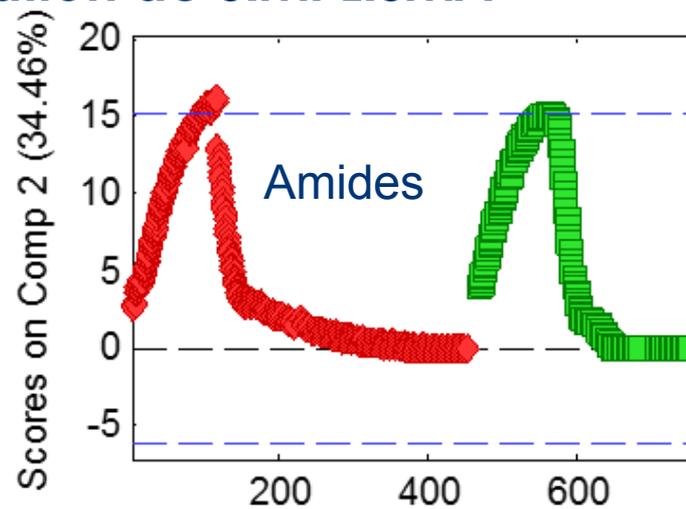
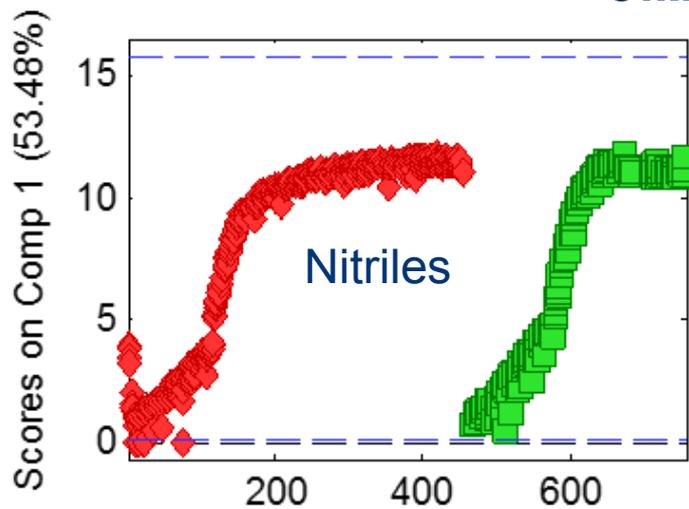
* Interactive self-modeling mixture analysis,
W. Windig, J. Guilment, Anal. Chem, 63, 1991, 1425-1432.

Self-modeling mixture analysis of second derivative near infrared spectral data using the SIMPLISMA approach,
W. Windig, D.A. Stephenson, Anal. Chem, 64, 1992, 2735-2742.

Simplification of alternating least squares solutions with contrast enhancement
W. Windig, J. Shaver, M. Keenan, B. Wise
Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 117 (2012) 159-168

Essais sur pilote

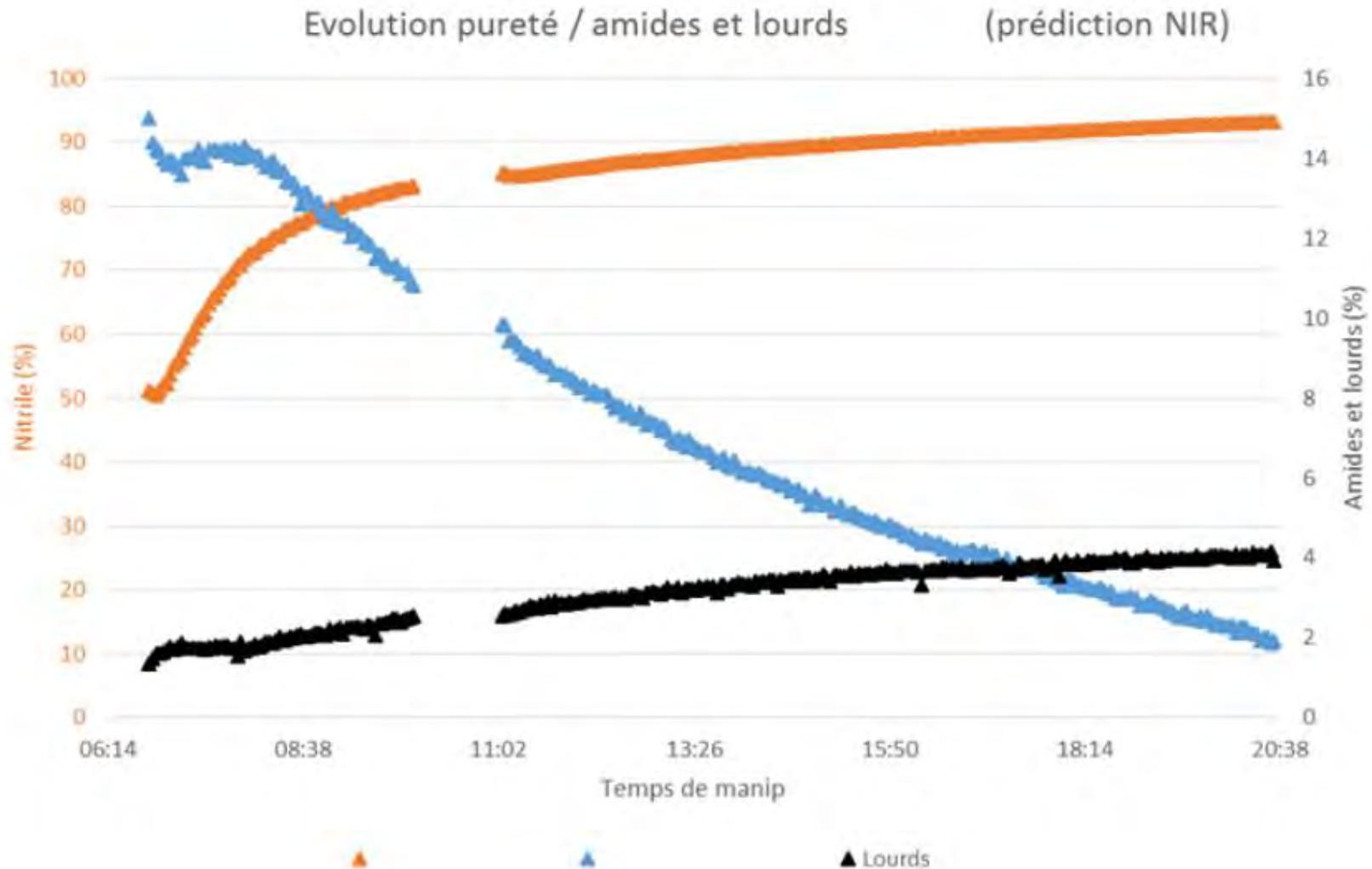
Utilisation de SIMPLISMA



Profils calculés

Prédictions NIR / étalonnage GC

(réaction non catalysée)



Nitrilation d'un diacide

- **Démonstration de la faisabilité**
 - **Visualisation de l'effet du catalyseur**
 - **Possibilité d'extrapoler les données par calcul**
- ➔ **Suite à prévoir**
- **Besoin de valeurs de référence (GC en cours d'analyse)**
 - **Utilisation des valeurs calculées par SIMPLISMA pour l'étalonnage**



Si vous avez des questions,
n'hésitez pas à les poser

?