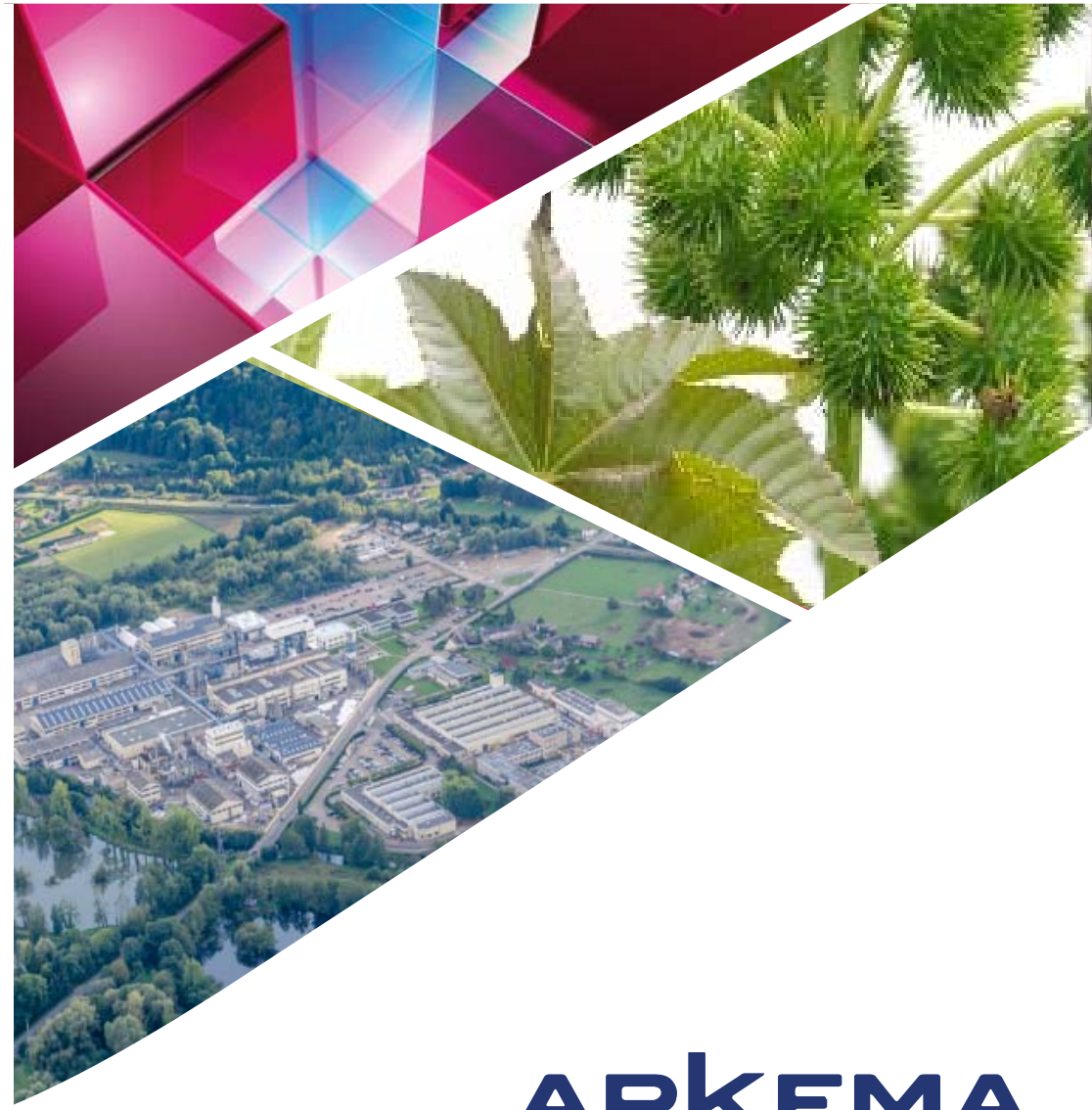
ÉVALUATION DE MINI SPECTROMÈTRES NIR POUR DES APPLICATIONS INDUSTRIELLES

Safia MONTAGNIER, Perrine HEBERT, Jean GUILMENT

ARKEMA CERDATO,
LABORATOIRE D'ETUDE DES MATÉRIAUX (LEM)
27470 SERQUIGNY - FRANCE



ARKEMA
INNOVATIVE CHEMISTRY

QUELLE TECHNOLOGIE POUR QUEL BESOIN ?

FTNIR

- 50 000€
- Largement utilisé dans l'industrie
- **Technologie : Transformer de Fourrier**
- Large gamme spectrale
- Analyses qualitatives et quantitatives

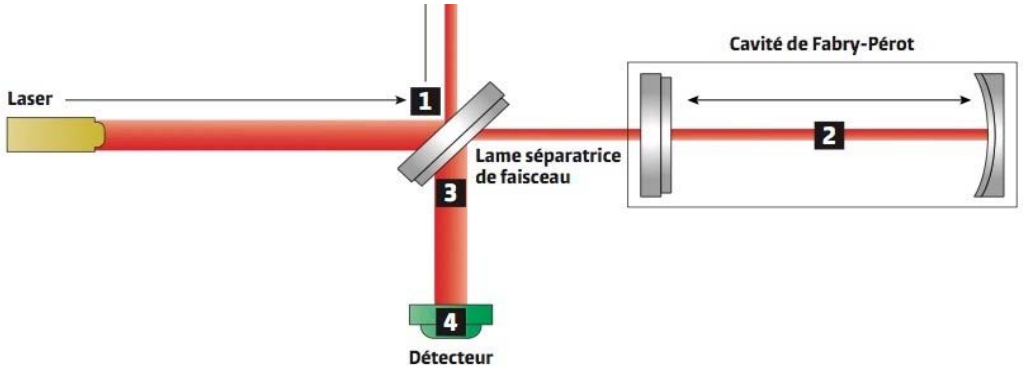
MiniNIR Sensor

- 2-5000€
- Récent sur le marché
- **Technologie : Fabry Pérot**
- Gamme spectrale limitée
- Performances à évaluer

Autres capteurs

- **De 100 à 25 000€**
- **Plus ou moins récents sur le marché**
- **NIR et/ou Raman**
- **Technologie : barrette de diode**
- **Résolution limitée**
- **Performances à évaluer**

TECHNOLOGIE FABRY PÉROT



- **Fabry Perot Interferometer**
  - 1 λ for one cavity length
  - Cavity length controlled with MEMS (Microelectromechanical systems)

SPECIFICATIONS VALUEs

- **Wavelength range**
  - 1.35 – 1.65 µm (NIRONE1.7)
  - 1.55 – 1.95 µm (NIRONE2.0)
  - 1.75 – 2.15 µm (NIRONE2.2)
  - 1.95 – 2.45 µm (NIRONE2.5)
- **Detector type Single element extended InGaAs**
- **Wavelength points Minimum step 0.1 nm,up to 512 in total**
- **SNR (typical, w/o averaging) > 10,000**
- **Size (W x L x H) 60 x 53 x 27 mm3**
- **Wavelength resolution (FWHM)**
  - 14 – 18 nm (NIRONE1.7)
  - 16 – 22 nm (NIRONE2.0)
  - 20 – 26 nm (NIRONE2.2)
  - Not availble (NIRONE2.5)
- **Illumination source 2 tungsten vacuum lamps Bulb life > 40,000 hrs**
- **Wavelength switching time 1 ms**
- **Wavelength temperature response (max.) 0.1 nm/°C**
- **Weight 90g**

RAPPEL DES RÉSULTATS OBTENUS SUR LES GRANULÉS

ARKEMA
INNOVATIVE CHEMISTRY

DISCRIMINATION ENTRE DES PRODUITS DE BASE ET/OU QUANTIFICATION

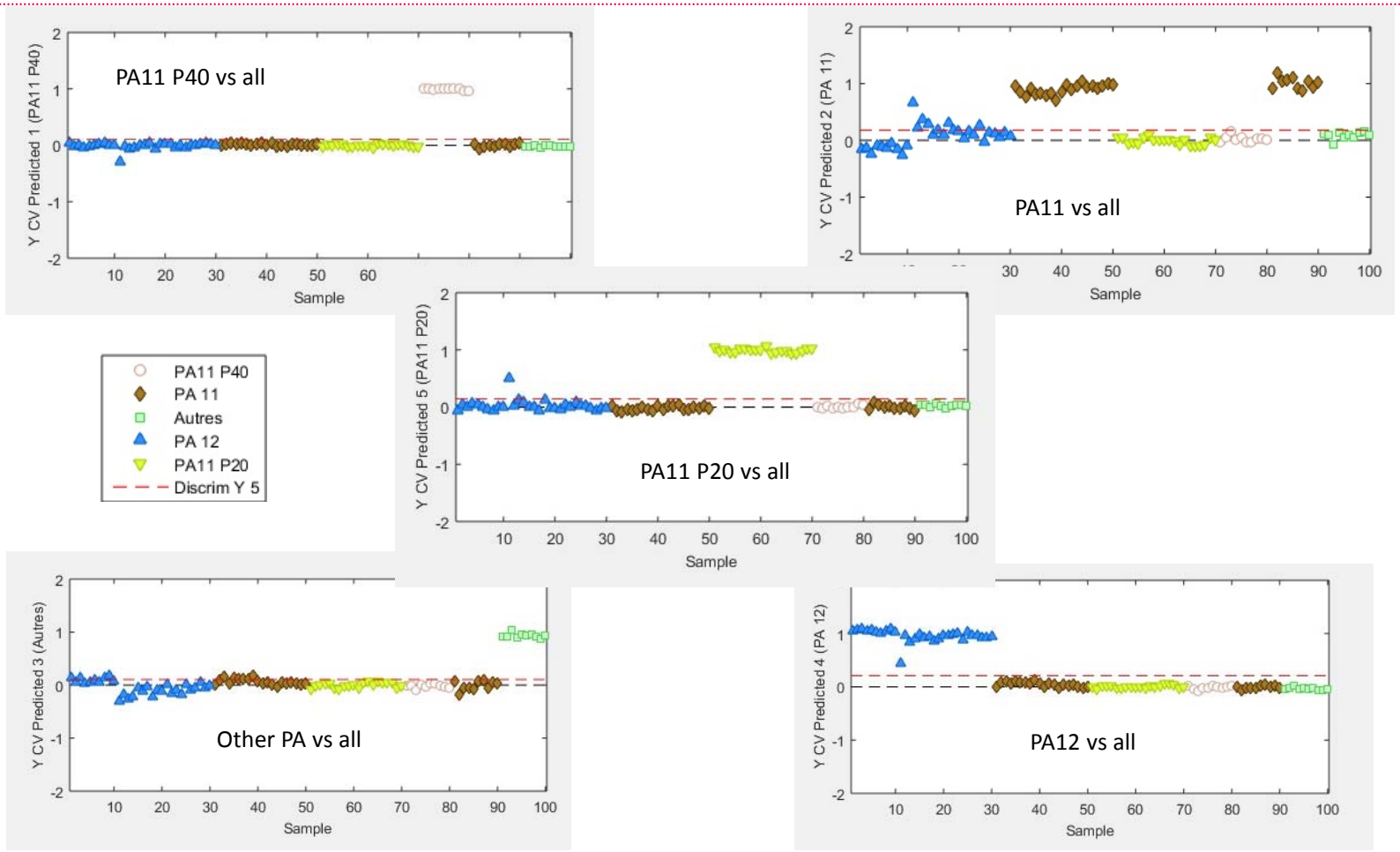
Produits plastifiés

- Séparation des plastifiés (PA11 P20, PA11 P40) vs non plastifiés (PA11, PA12)
- Séparation des produits plastifiés en fonction de leur taux de plastifiant (PA11, PA11 P20, PA11 P40)
- Prédiction du taux de plastifiant

Nature des produits

- Séparation de PA11 vs PA12 vs autres polyamides

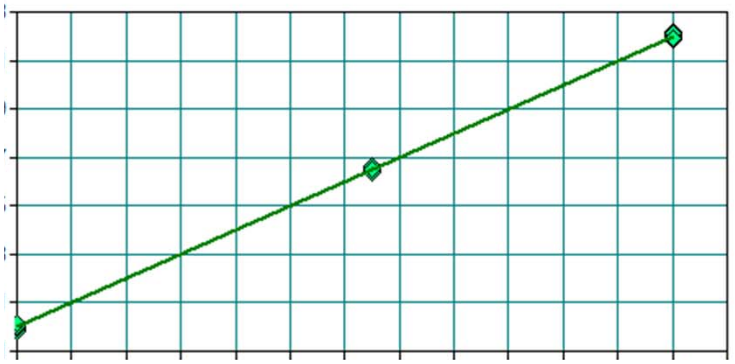
PLS-DA


PA11 P40 vs all
Y CV Predicted 1 (PA11 P40)
Sample
PA11 vs all
Y CV Predicted 2 (PA 11)
Sample
PA11 P40
PA 11
Autres
PA 12
PA11 P20
Discrim Y 5
PA11 P20 vs all
Y CV Predicted 5 (PA11 P20)
Sample
Other PA vs all
Y CV Predicted 3 (Autres)
Sample
PA12 vs all
Y CV Predicted 4 (PA 12)
Sample

PLS SUR LE TAUX DE PLASTIFIANT

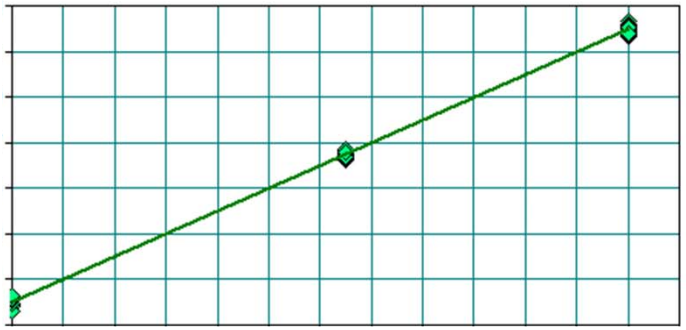
Une analyse
quantitative est possible

Fit vs True / Comp. 1 [mg] / Calibration

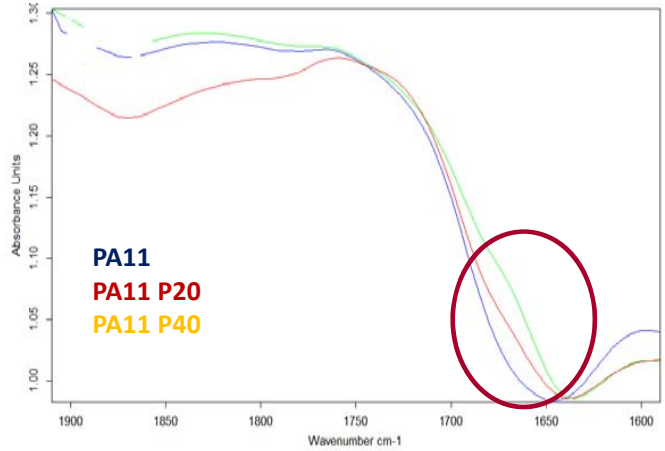


Rank: 8 R^2 = 99.97 RMSEE = 0.0947 RPD: 56.2
Validation No 2 New.q2

Prediction vs True / Comp. 1 [mg] / Cross Validation

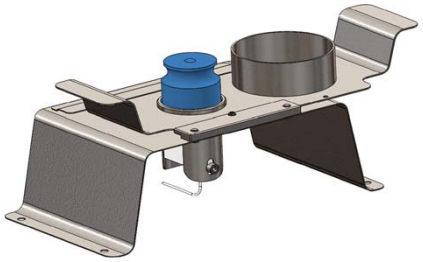


Rank: 8 R^2 = 99.9 RMSECV = 0.157 Bias: 0.00756 RPD: 31.2
Validation No 2 New.q2



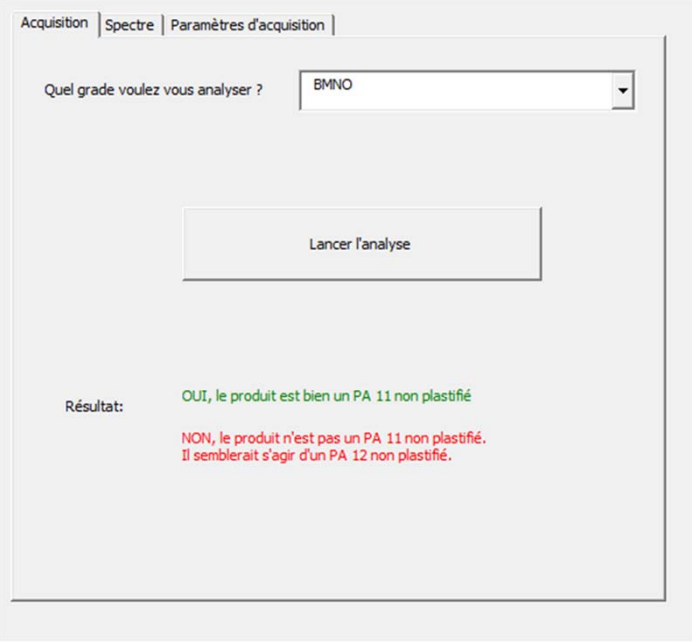
CONCLUSION

Le mini spectromètre NIR permet une discrimination entre les produits



- Plastifié vs non plastifié ➔ Facilement
- PA11 vs PA12 ➔ Plus difficilement

Le mini spectromètre NIR permet de quantifier le taux de plastifiant



- Signature spectrale évidente
- Fortes variations de concentrations (%)

Nécessité de développer

- Interface d'échantillonnage
- Interface informatique
- Interface chimiométrique

RÉSULTATS OBTENUS SUR DES LIQUIDES

ARKEMA
INNOVATIVE CHEMISTRY

FLUX ACRYLIQUES : CONTEXTE

- Les flux industriels que nous souhaitons analyser contiennent 3 produits principaux :
  - Acide
  - Alcool
  - Ester
- Ils contiennent également des éléments en plus faible quantité (Produits 1 et 2) et de l'eau.
- Les concentrations de chaque composé sont :

Substance	Concentration (en % massique)		
	Normale	Minimale	Maximale
Ester	30 à 40	25	60
Acide	10 à 20	10	25
Alcool	30 à 55	20	55
Produit 1	2 à 5	/	/
Produit 2	0,3 à 1	/	/
H2O	0,5 à 1	/	/

PLAN DE MÉLANGE

- **Nous nous intéressons uniquement aux 3 produits principaux (Acide, Alcool, Ester) avec un peu d'eau comme interférant.**

- **Un plan de mélange simple a été mis en place :**

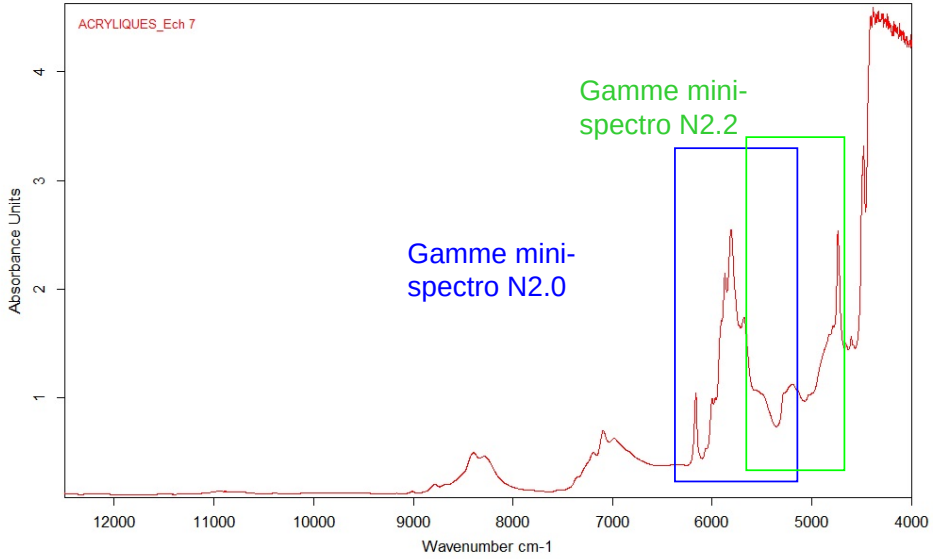
	% massique			
	Ester	Acide	Alcool	H2O
Solution 1	64,0	11,9	21,4	2,72
Solution 2	35,5	35,5	28,4	0,71
Solution 3	56,6	23,6	18,9	0,94
Solution 4	47,8	7,97	43,8	0,40
Solution 5	43,3	17,8	38,2	0,76
Solution 6	66,3	11,0	22,1	0,55
Solution 7	43,3	17,8	38,2	0,76
Solution 8	56,9	23,7	19,0	0,47
Solution 9	42,6	17,7	39,0	0,71
Solution 10	45,0	18,0	36,0	0,90

	% massique			
	Ester	Acide	Alcool	H2O
Solution 11	35,2	35,2	28,2	1,41
Solution 12	23,7	23,7	52,1	0,47
Solution 13	23,6	23,6	51,9	0,94
Solution 14	43,3	17,8	38,2	0,76
Solution 15	47,6	7,94	43,7	0,79
Solution 16	44,6	17,9	35,7	1,79
Solution 17	42,7	17,8	39,1	0,36
Solution 18	27,6	11,0	60,8	0,55
Solution 19	27,5	11,0	60,4	1,10

SPECTROMÈTRES MINI-NIR UTILISÉS

2 spectromètres « Spectral Engine » (modèles NIRONE 2.0 et 2.2) ont été testés. Ils sont identiques mis à part la gamme spectrale étudiée :

- N2.0 = 1550 – 1950 nm (soit 6450 – 5130 cm^{-1})
- N2.2 = 1750 – 2150 nm (soit 5715 – 4650 cm^{-1})

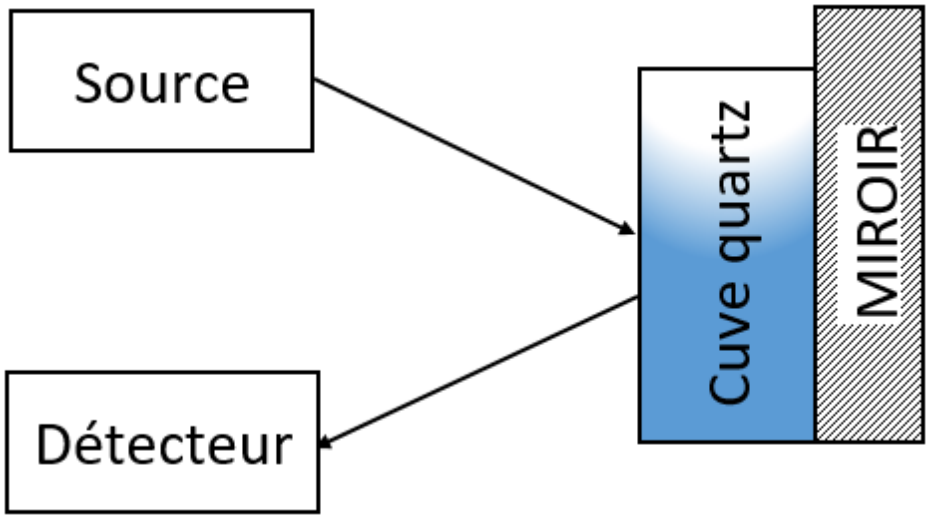


Principaux paramètres :

- analyse des solutions dans une cuve de 5 mm
- couplage avec des fibres optiques
- pas de 2 nm
- averaging de 1000 (nombre de mesures faite à chaque longueur d'onde avant de passer à la suivante)

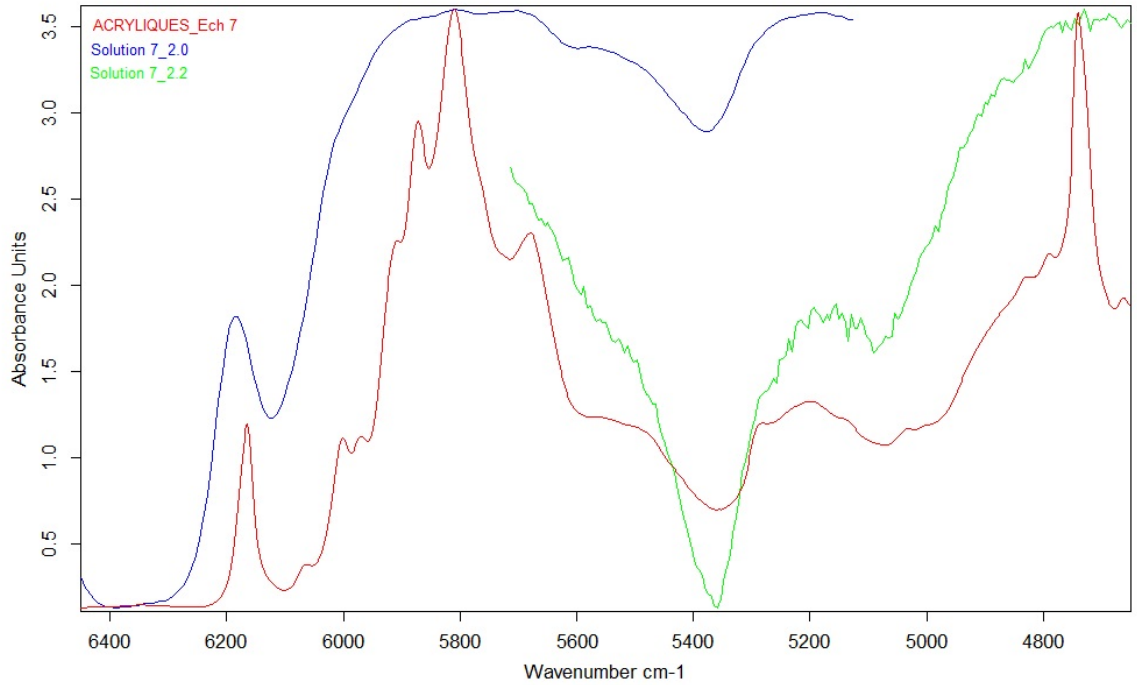
SPECTROMÈTRES MINI-NIR UTILISÉS

- **Pour ces premiers essais nous n'avons pas pu nous placer dans les conditions usine, c'est-à-dire en flux continu. Nous avons cependant adapté un montage « maison » en statique :**



SPECTROMÈTRES MINI-NIR UTILISÉS

- Les solutions ont donc été passées avec les 2 mini-NIR, mais également sur le spectromètre « classique » NIR MPA du laboratoire :

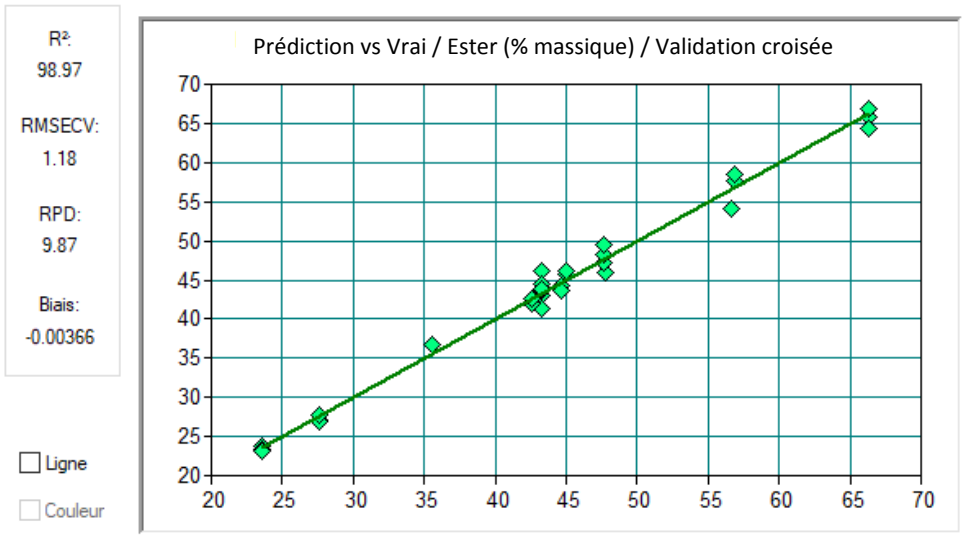


MPA
N2.0
N2.2

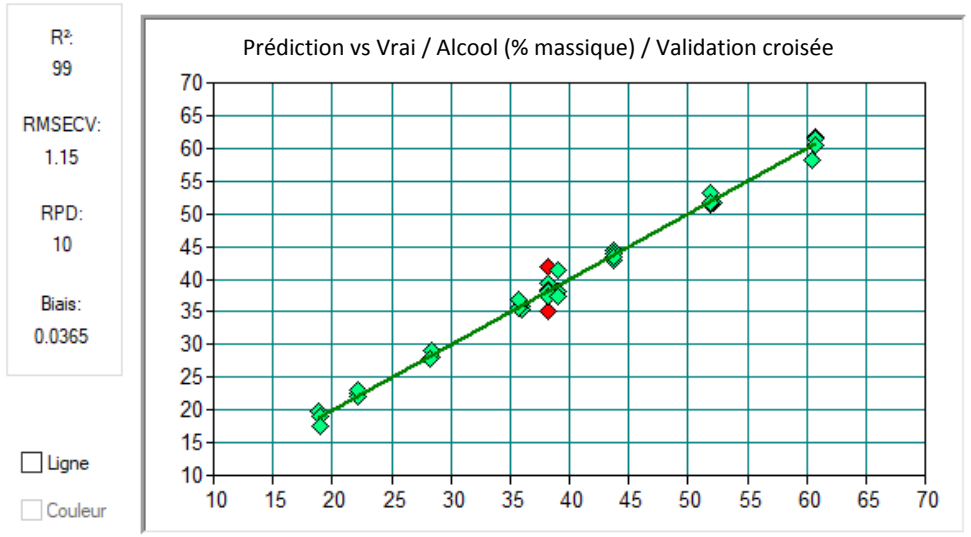
➔ On remarque que le spectre du N2.2 est très bruité. Il doit y avoir un problème avec ce spectromètre car le rapport S/N devrait être le même que celui du N2.0.

RÉALISATION DES MODÈLES NIR

- **Des modèles ont été réalisés pour chaque composé, après avoir passé les 19 solutions sur le mini spectromètre N2.0. Les spectres obtenus avec le N2.2 n'ont pas été utilisés pour réaliser des modèles NIR du fait de leur mauvais rapport S/N.**

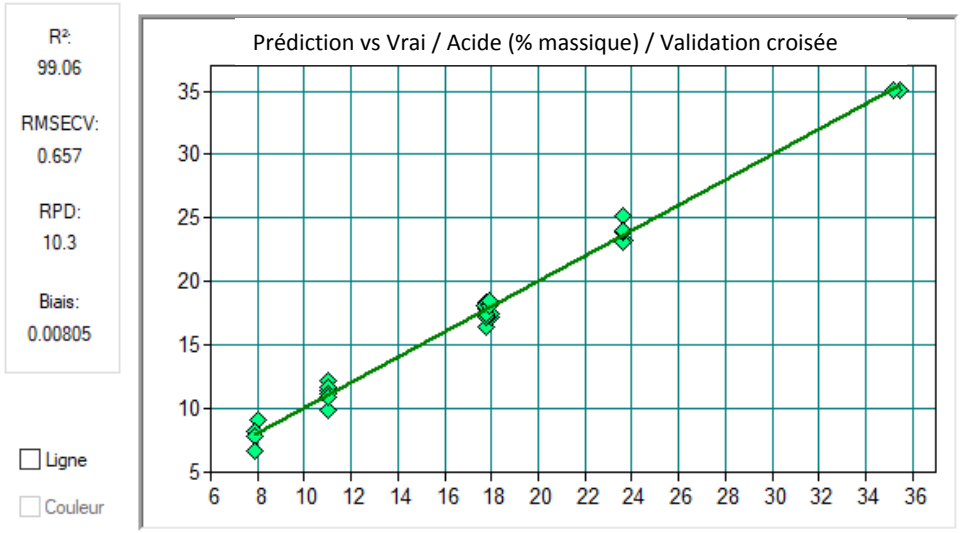


Ester

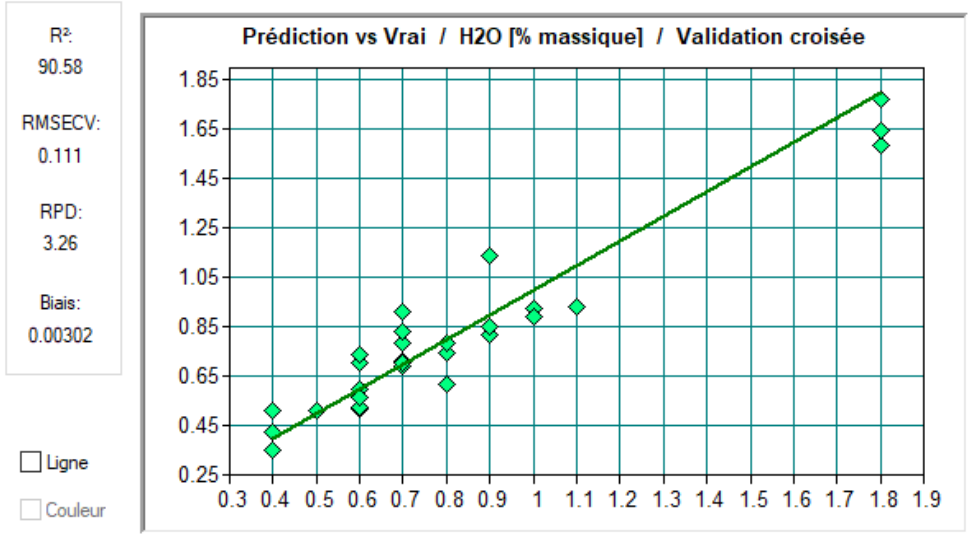


Alcool

RÉALISATION DES MODÈLES NIR



Acide



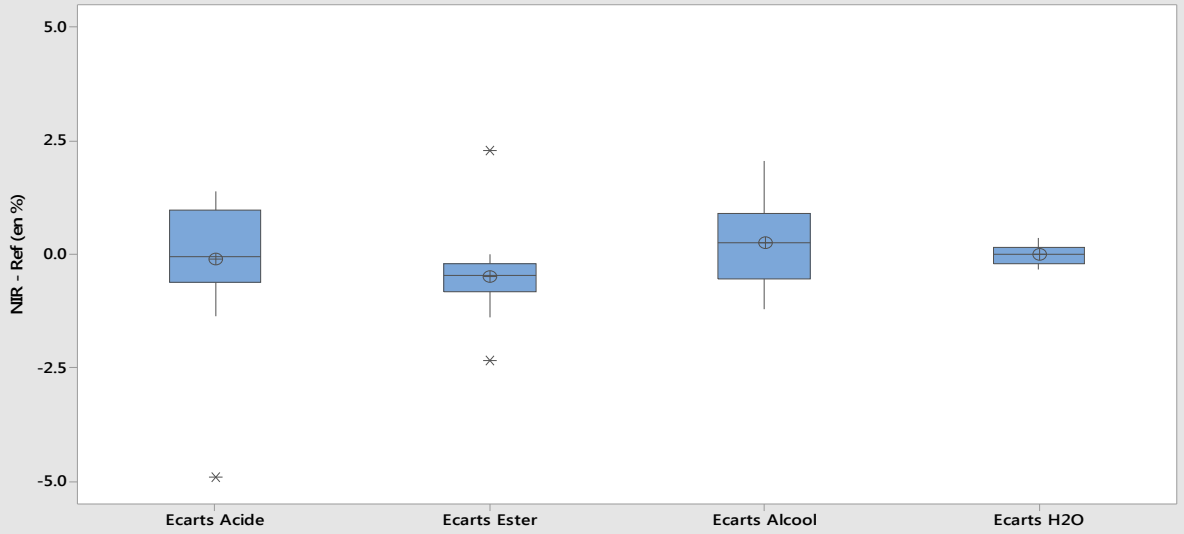
H2O

➔ **Les solutions ont été passées plusieurs fois le même jour afin d'avoir plus de points dans les modèles.**

TEST DES MODÈLES NIR SUR UN NOUVEAU JEU DE DONNÉES

- Les mêmes solutions ont été passées à une date différente afin d'avoir un jeu de données pour tester les modèles développés.

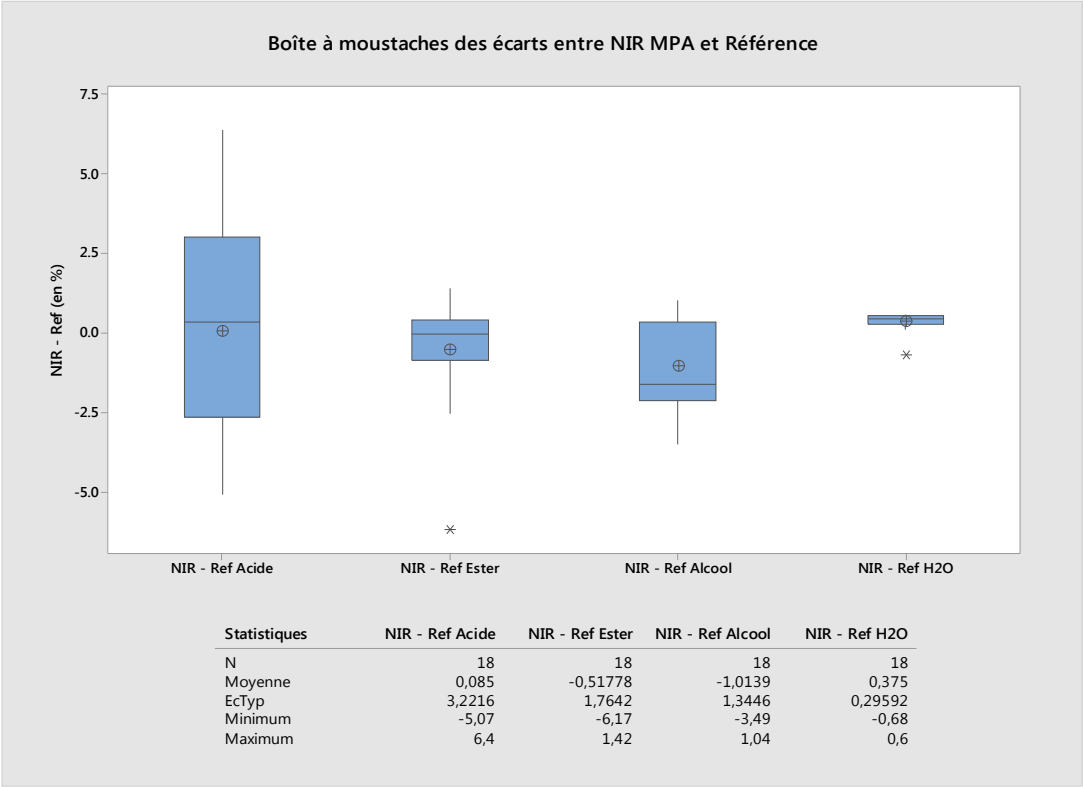
- Voici la représentation par boites à moustaches des écarts entre les prédictions et les valeurs vraies pour ce nouveau jeu de données :



Statistiques	Ecarts Acide	Ecarts Ester	Ecarts Alcool	Ecarts H2O
N	18	18	18	18
Moyenne	-0,10565	-0,48405	0,26182	-7,60E-03
EcTyp	1,4571	0,89730	0,97298	0,19823
Minimum	-4,9154	-2,34	-1,1824	-0,31138
Maximum	1,3948	2,2808	2,0696	0,38104

TEST DES MODÈLES NIR SUR UN NOUVEAU JEU DE DONNÉES

Zoom :



Statistiques	NIR - Ref Acide	NIR - Ref Ester	NIR - Ref Alcool	NIR - Ref H2O
N	18	18	18	18
Moyenne	0,085	-0,51778	-1,0139	0,375
EcTyp	3,2216	1,7642	1,3446	0,29592
Minimum	-5,07	-6,17	-3,49	-0,68
Maximum	6,4	1,42	1,04	0,6

➔ **On peut voir sur les boites à moustaches précédentes que malgré quelques points aberrants, la majorité des prédictions sont centrées sur zéro avec un écart-type plus ou moins important.**

RÉALISATION DES MODÈLES NIR

- Des modèles ont également été réalisés à partir des spectres passés sur le MPA, afin d'avoir une comparaison entre le mini-spectromètre et un spectromètre « classique ».

- Le tableau ci-dessous résume les performances des différents modèles réalisés sur le N2.0 et sur le MPA :

	Mini NIR 2.0	MPA (gamme spectrale 2.0)
Ester	R^2 = 98,97 RMSECV = 1,18 Biais = -0,0037	R^2 = 99,96 RMSECV = 0,25 Biais = 0,0039
Alcool	R^2 = 99,00 RMSECV = 1,15 Biais = - 0,0365	R^2 = 99,94 RMSECV = 0,296 Biais = 0,0053
Acide	R^2 = 99,06 RMSECV = 0,657 Biais = 0,0081	R^2 = 99,23 RMSECV = 0,658 Biais = - 0,0013
H2O	R^2 = 90,58 RMSECV = 0,111 Biais = 0,0030	R^2 = 95,31 RMSECV = 0,119 Biais = 0,0006

➔ Ces premiers modèles sur mini-NIR sont très prometteurs car leurs précisions sont très proches de celles obtenues avec les modèles du MPA (gamme spectrale réduite)

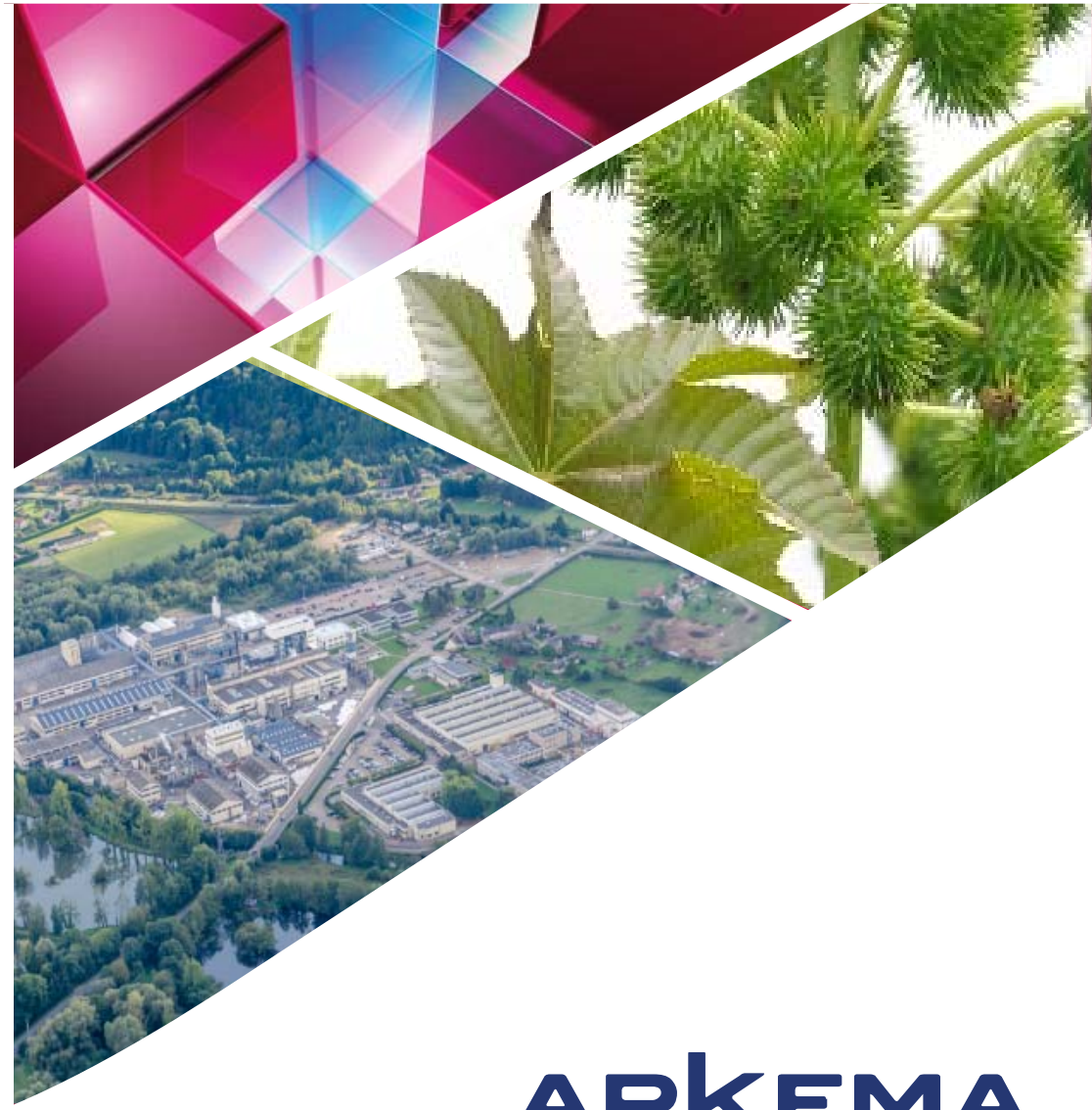
CONCLUSION - PERSPECTIVES

- Le mini spectromètre NIR testé ici semble intéressant de par sa simplicité : pas de pièce mobile contrairement à un spectromètre à barrette de diodes.

- Les résultats obtenus en laboratoire sur les liquides sont intéressant et semblent prometteur.

- La suite de l'étude consistera à adapter ce montage en ligne à l'échelle usine, sur un flux continu, avec un montage de ce type :

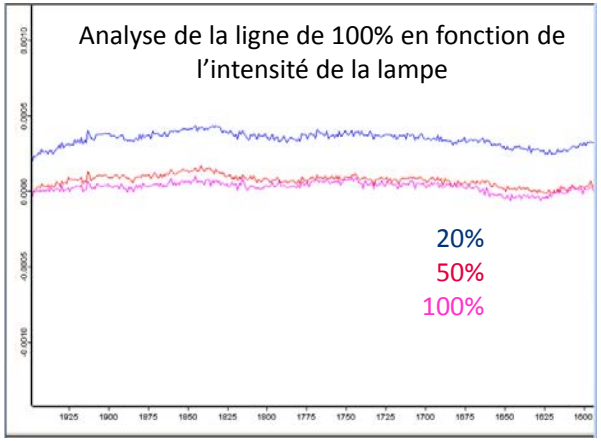
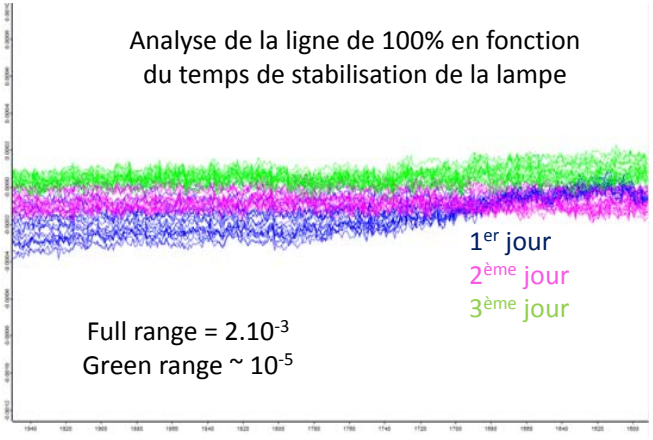
SI VOUS AVEZ DES QUESTIONS, N'HÉSITEZ PAS À LES POSER ?



ARKEMA
INNOVATIVE CHEMISTRY

QUELS SONT LES BESOINS ?

But : Temps d'analyse d'environ 20 secondes

- Temps analyse = Temps intégration * Nombre de scans * Nombre de points

- Paramètres :
  - Temps intégration = 0,1ms / pas
  - Nombre de points (Gamme (1550 – 1950 nm) / taille du pas (1, 2 or 10nm))