



Méthode d'orthogonalisation pour améliorer la robustesse des applications NIR en ligne

Dubuc Perrine¹, Montagnier Safia¹, Guilment Jean¹

Lallemand Jordane² et Roussel Sylvie²

¹ ARKEMA - CERDATO / Laboratoire d'Étude des Matériaux (LEM) - Route du Rilsan, 27470 Serquigny – France - perrine.dubuc@arkema.com

² Ondalys - 4 rue Georges Besse, 34830 Clapiers, France - jlallemand@ondalys.fr

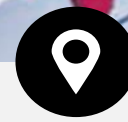
MATÉRIAUX HAUTE PERFORMANCE
SPÉCIALITÉS INDUSTRIELLES
COATING SOLUTIONS



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

Amérique du Nord

32%
des
ventes

- 34 sites de production
- 3 centres de R&D
- 3 400 employés

Europe

43%
des ventes

- 61 sites de production
- 7 centres de R&D
- 10 800 employés

Asie et reste du monde

25%
des
ventes

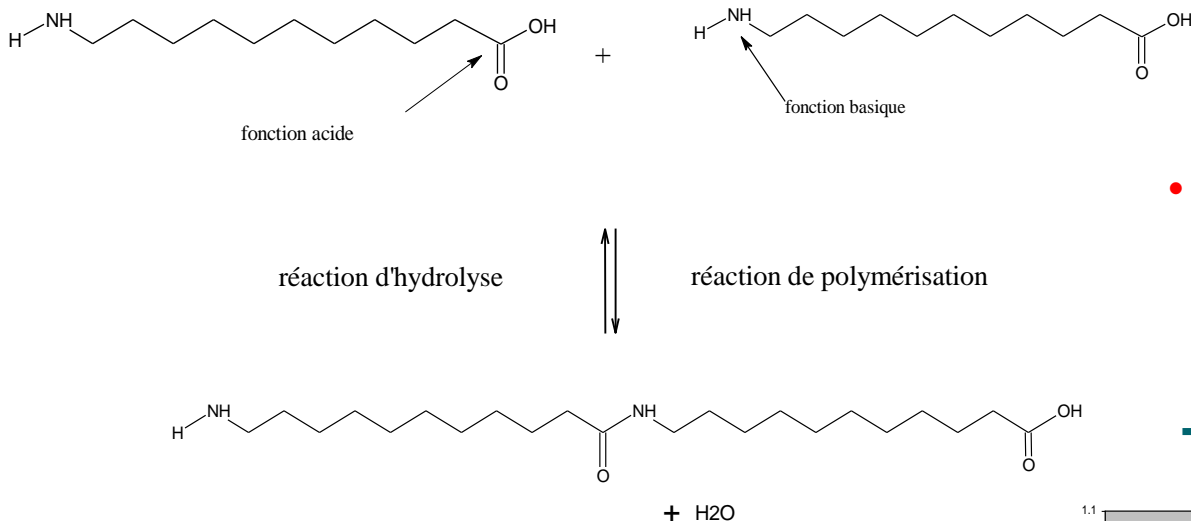
- 42 sites de production
- 3 centres de R&D
- 4 800 employés

ARKEMA
INNOVATIVE CHEMISTRY

Sommaire

- Description du procédé
- Développement du NIR at-line
- Développement du NIR on-line
- ➔ Problème de robustesse du modèle on-line
- Comparaison de solutions pour améliorer la robustesse des modèles on-line

Polymérisation en phase solide de poudres par spectroscopie Proche Infrarouge



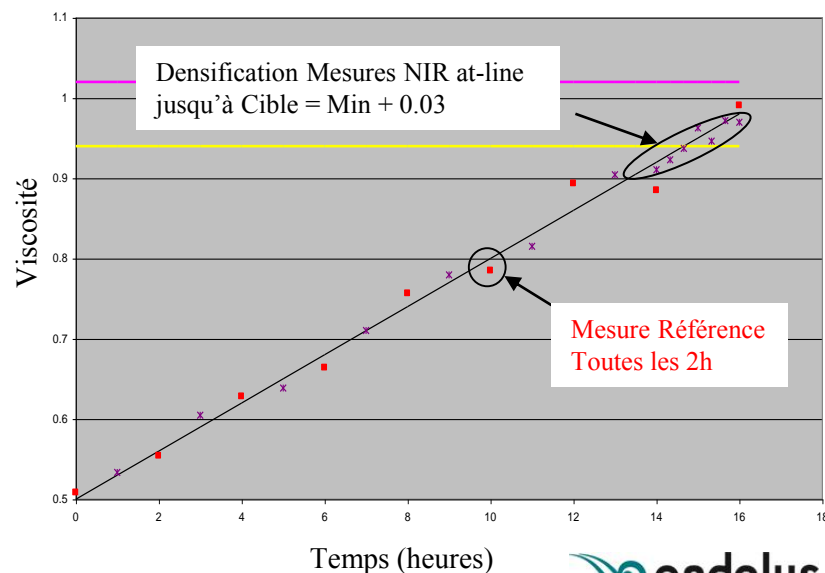
• Méthode de référence

- Mesure de viscosité en solution
- Écart-type moyen : 0.015
- Temps de mesure entre 1 et 2h

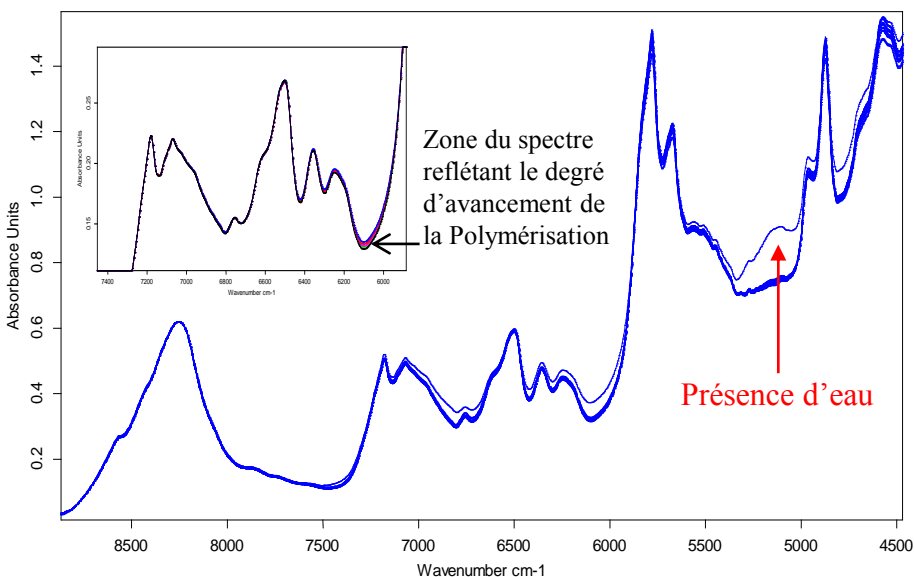
➔ Développement d'une méthode NIR at-line

• Procédé :

- Polymérisation par voie solide
- Élimination d'eau dans une enceinte chauffée et sous vide
- Passage d'une visco de 0.5 à environ 1 (0.9 à 1.2)
- Spécifications en visco de 0.05 à 0.12



Suivi NIR at-line de la polymérisation



☹ Sensibilité de la mesure NIR à :

- La température de l'échantillon
 - ➔ Etalonnage à température ambiante
 - ➔ Attente d'environ 10 minutes avant toute mesure
- La teneur en eau
 - ➔ Etalonnage sur produit sec
 - ➔ Mesure directement à l'atelier

☺ Le spectre NIR contient une information sur la longueur des chaînes polymères

☺ Possibilité de corréler le NIR avec la visco

$$\eta = KM_w^\alpha \text{ avec } \alpha \sim 0.5$$

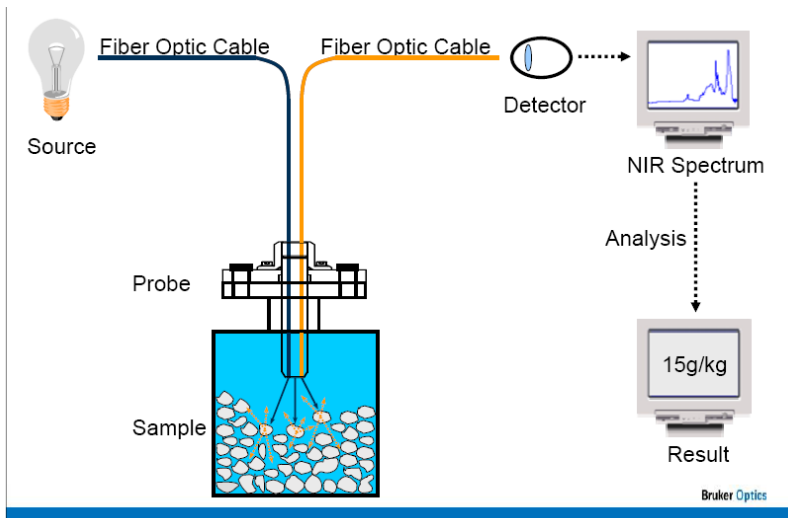
➔ Possibilité d'effectuer la mesure « at-line »

- Temps de mesure de l'ordre de la minute
- Mesure sans contact à travers le flacon
- Mesure par les opérateurs de production

☺ Méthode NIR at-line
équivalente à Référence

Pour aller plus vite....

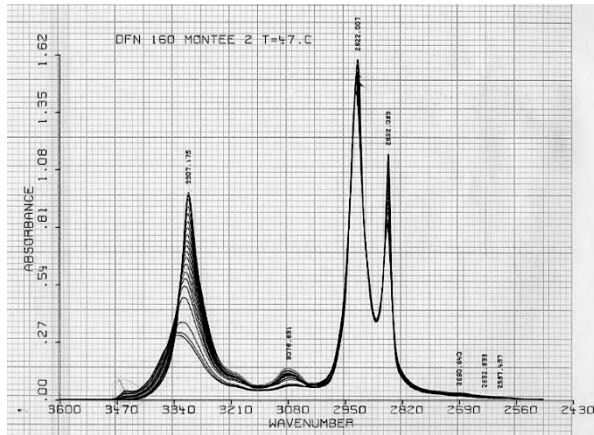
Suivi NIR on-line de la polymérisation



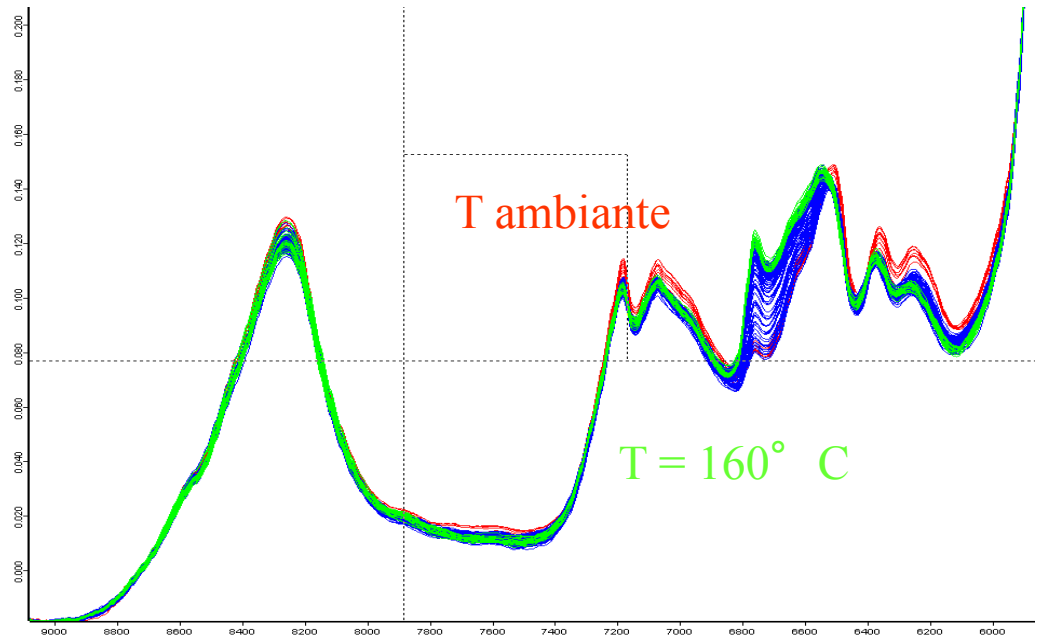
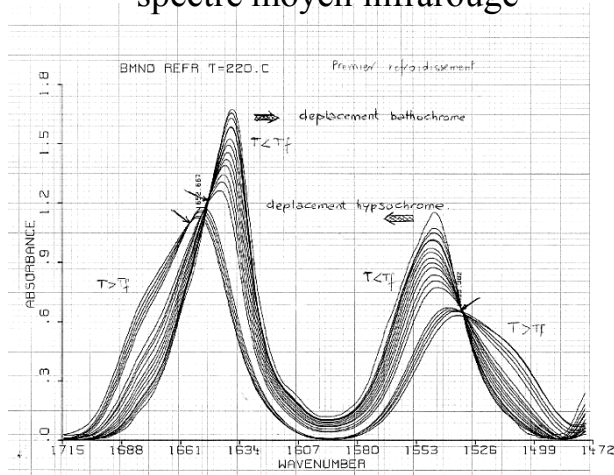
Mesure en réflexion diffuse dans les poudres



Evolution du spectre NIR avec la température



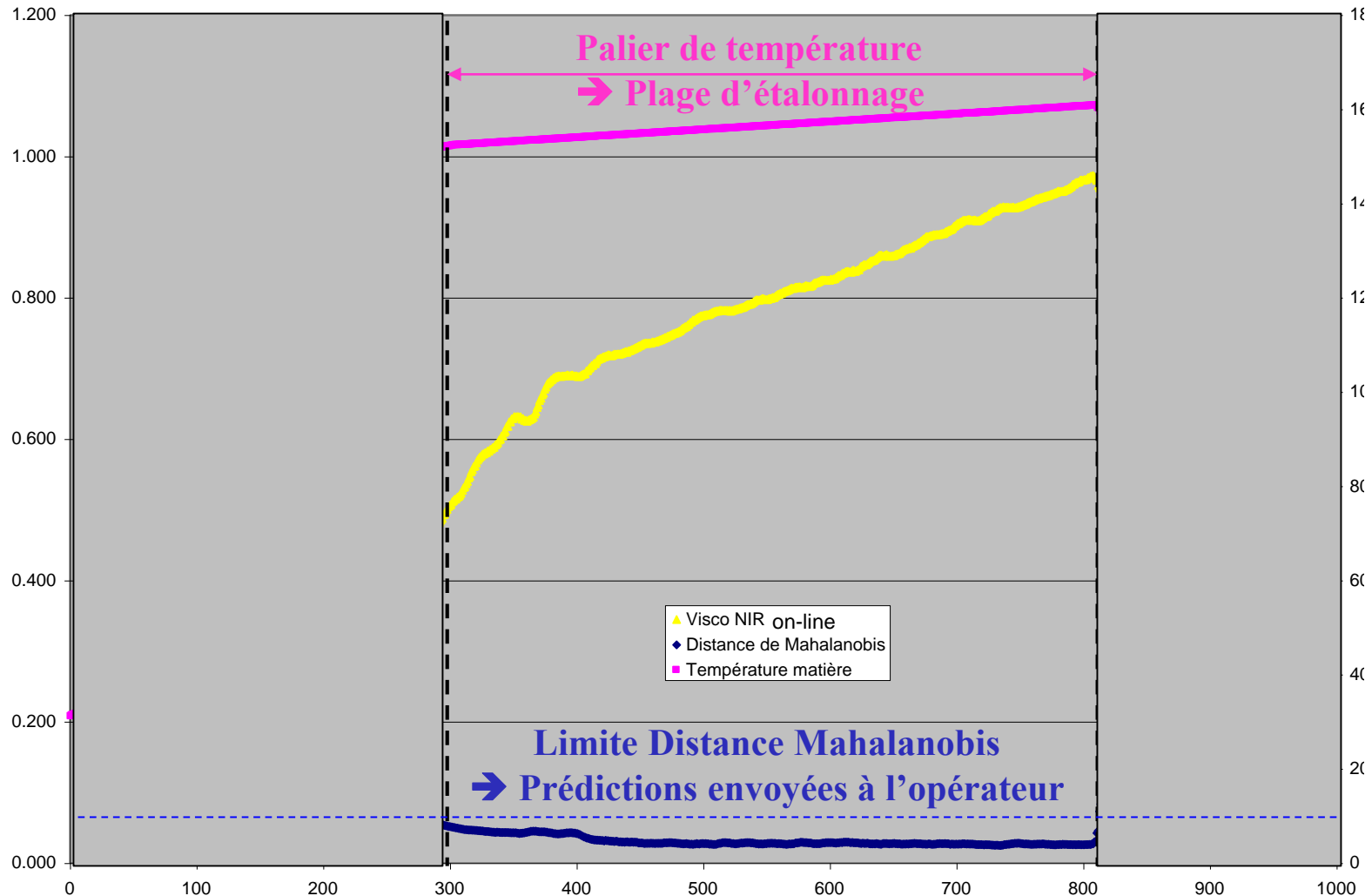
Effet de la température sur le spectre moyen infrarouge



Effet de la montée en température sur le spectre proche infrarouge

→ Etalonnage sur les spectres au palier de température à 160° C

Exemple de suivi de réactions en ligne : usine

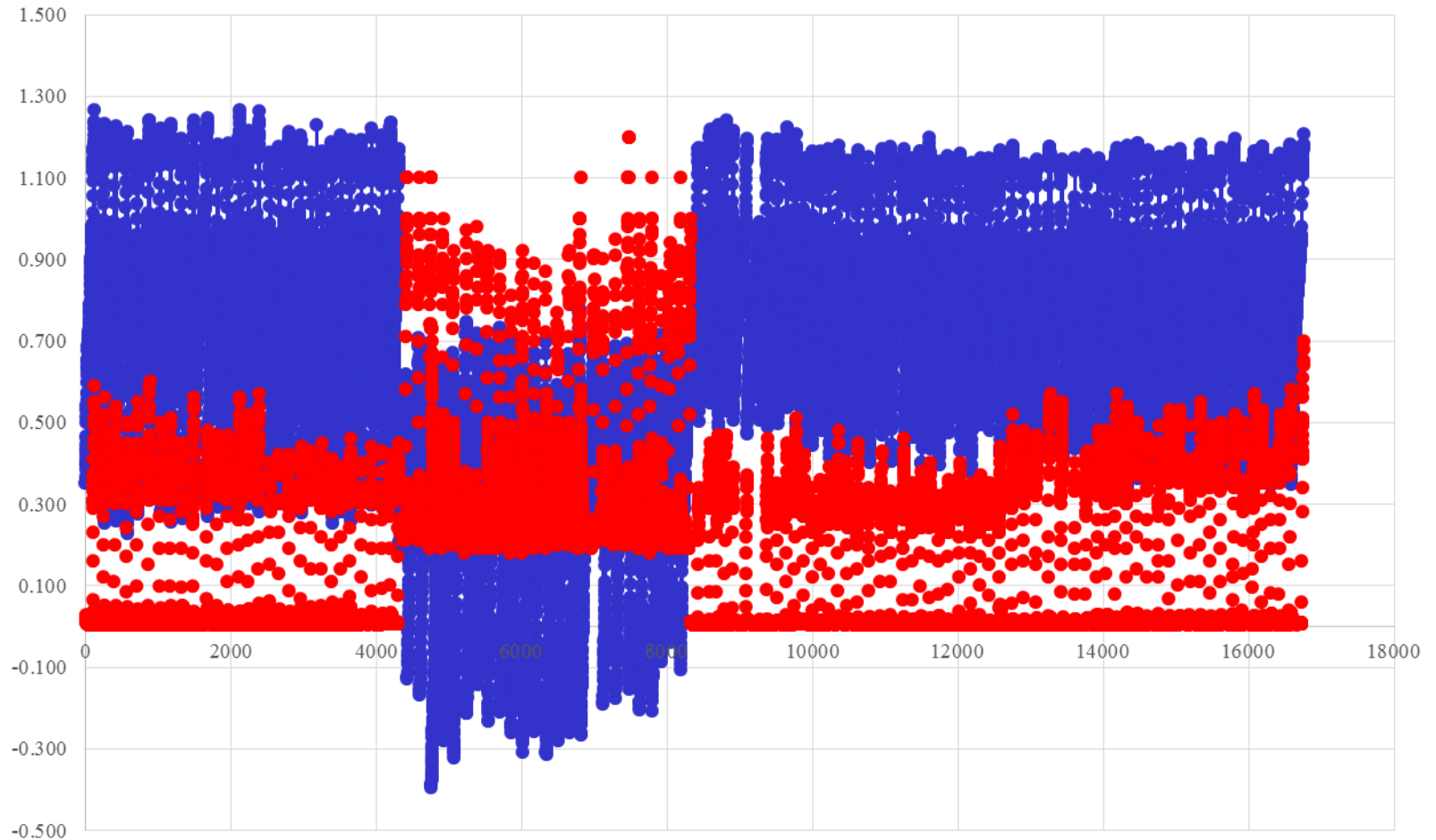


Conclusion

- Analyse NIR « at-line » dans l'atelier
 - Pilotage par NIR
 - Résultats équivalents à la mesure de référence
 - Étalonnage réalisé à température ambiante et sur produit sec
 - Temps de réponse divisé par 8 à 10 par rapport à la méthode de référence
 - Modèles transférables entre plusieurs spectromètres
 - Importance du suivi des appareils (précision en nombres d'onde sur la vapeur d'eau, variation inférieure à 0.1 cm^{-1})
- Analyse NIR « on-line »
 - Étalonnage à partir des spectres au palier à 160C en les corrélant aux valeurs NIR at-line
 - Temps de réponse divisé par 8 à 10 par rapport au NIR at-line
 - 1 mesure toutes les minutes pour plus de précision dans l'arrêt de la polymérisation
 - Logiciel “process” permet de transmettre les données directement vers l'automate de contrôle de la production
 - Suivi de la viscosité avec déclenchement sur la distance de Mahalanobis

On va plus vite, mais...

Prédiction de la viscosité et de la distance de Mahalanobis au cours du temps en 2014



Donnez du **sens** à vos données
*Making **sense** of your data*



Prestation de services et
formations en chimiométrie



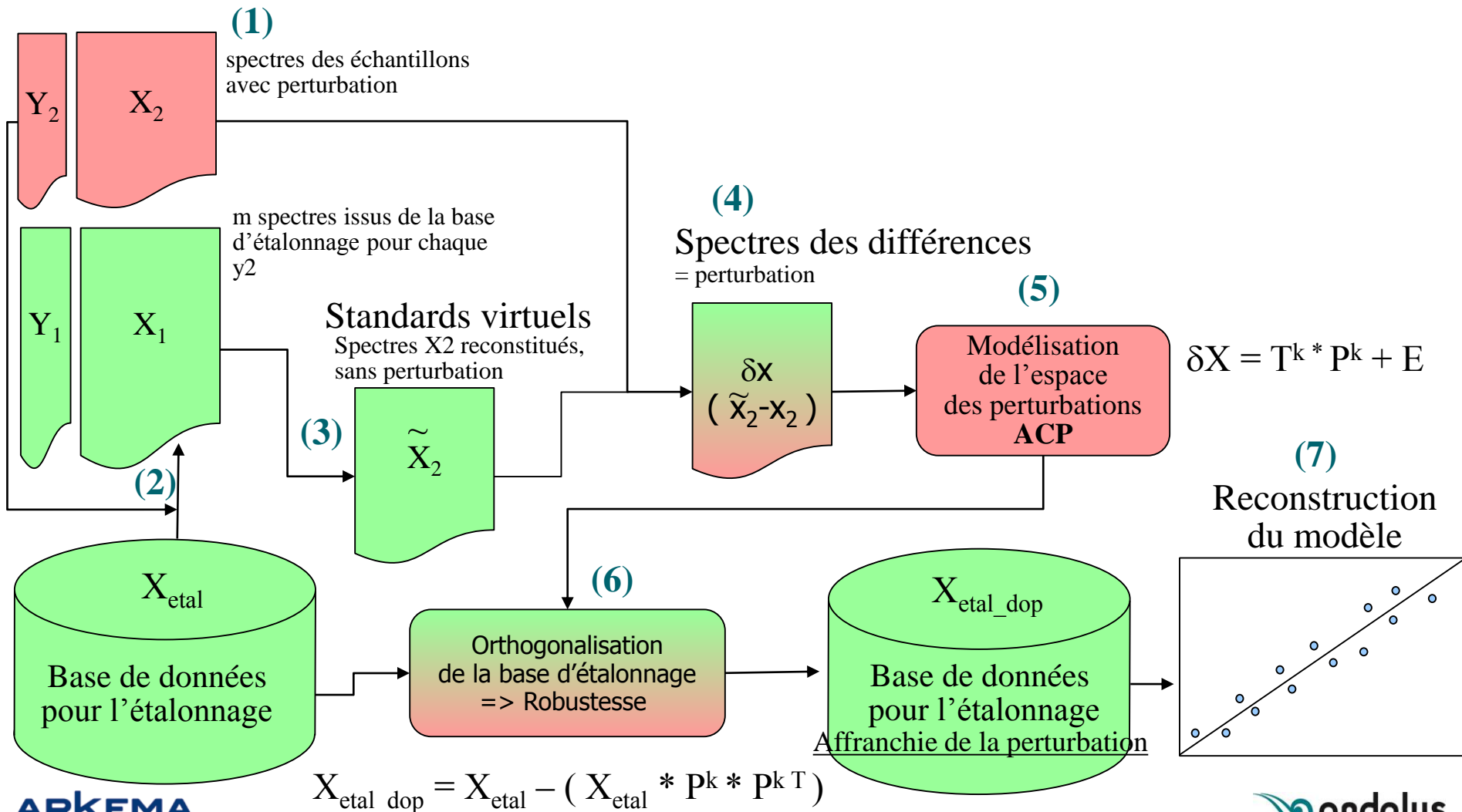
Méthodes

- Diagnostic du problème de prédiction en ligne
 - Problème détecté en 2014
 - Et retrouvé sur 2015...
- Comparaison de diverses stratégies pour l'amélioration de la robustesse du modèle en ligne – sur 2014 et 2015
 - Modèle PLS exhaustif
 - ☹ Besoin de **nombreux** échantillons perturbés et de leur valeur de référence
 - 😊 Modèle valable même si la perturbation disparaît
 - 😊 Facile à implémenter
 - Modèle PLS orthogonalisé (DOP¹)
 - 😊 Besoin de **peu** d'échantillons perturbés et de leur valeur de référence
 - 😊 Modèle valable même si la perturbation disparaît
 - ☹ N'existe pas dans les logiciels commerciaux
 - ☹ Besoin d'une expertise

¹ M. Zeaiter, J.M. Roger and V. Bellon-Maurel, Dynamic orthogonal projection. A new method to maintain the on-line robustness of multivariate calibrations. Application to NIR-based monitoring of wine fermentations
Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, volume 80, Issue 2, 15 February 2006, Pages 227-235

Méthodes

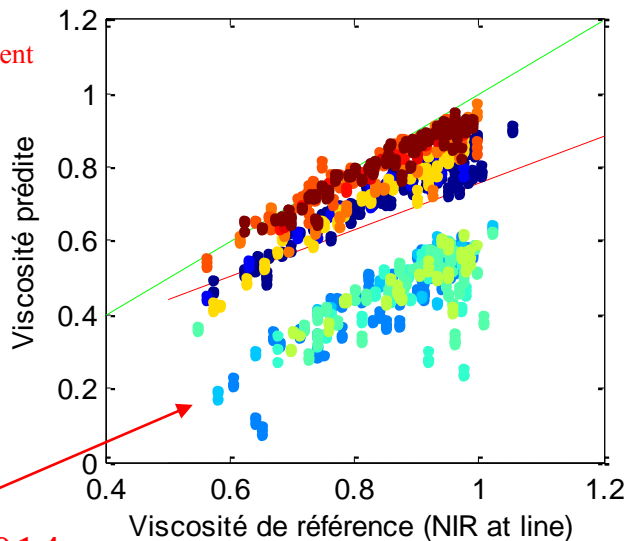
Dynamic Orthogonal Projection (DOP) en 7 étapes !



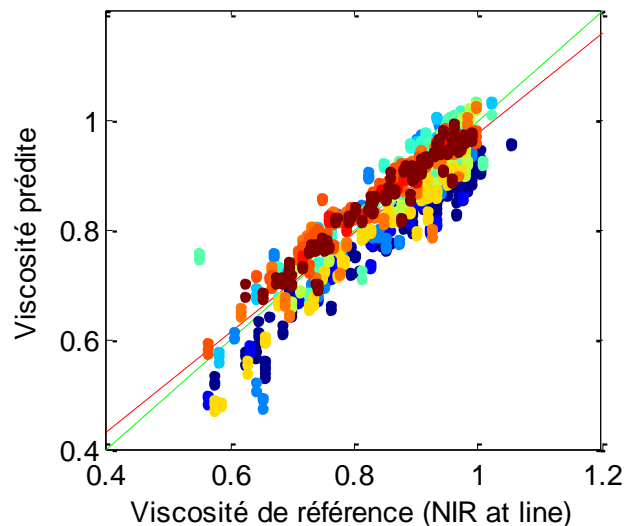
Résultats

- Prédictions 2014

Modèle historique



Modèle après DOP



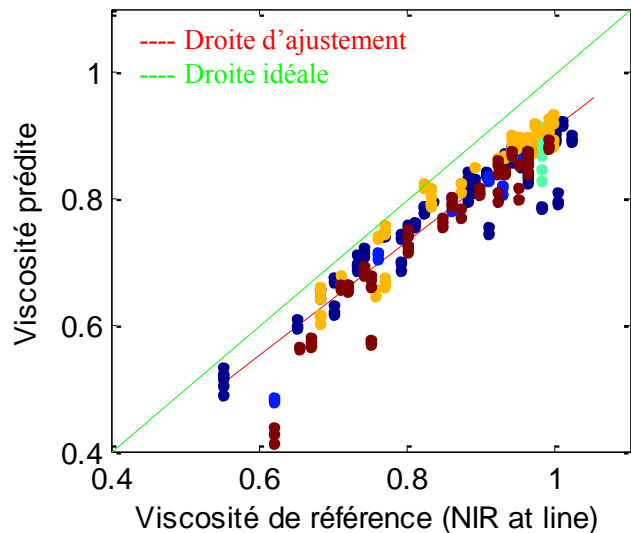
Printemps 2014

	Nb éch.	CPs DOP	LVs	Modèle							Test 2014			
				Gamme	R ² etal	SEC	RPD	R ² CV	SECV	RPD CV	R ²	SEP	biais	RPD
Modèle historique	3293	-	9	0.49 - 1.02	0.94	0.031	3.94	0.90	0.038	3.20	0.15	0.253	-0.190	0.48
Modèle DOP	3293+20	5	9		0.95	0.027	4.55	0.92	0.034	3.59	0.81	0.049	-0.012	2.47
Modèle Exhaustif	3293 + 1443	-	11		0.94	0.029	4.18	0.90	0.038	3.16	-	-	-	-

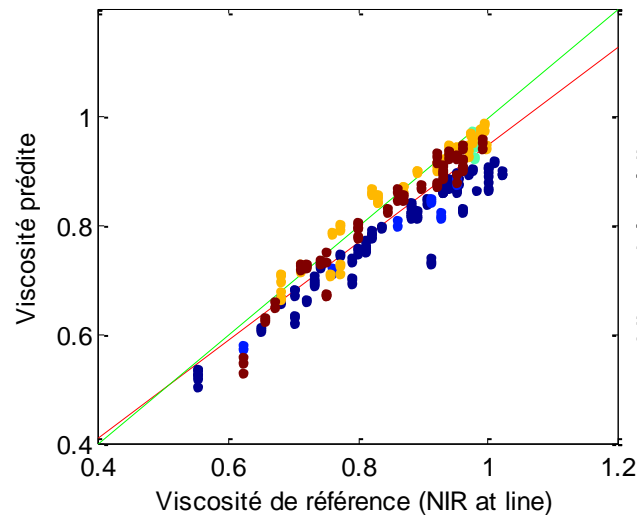
Résultats

- Prédictions 2015 : validation des modèles

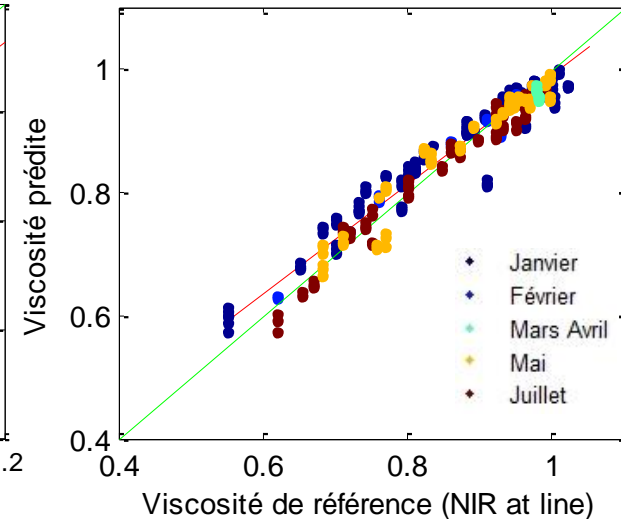
Modèle historique



Modèle exhaustif



Modèle après DOP

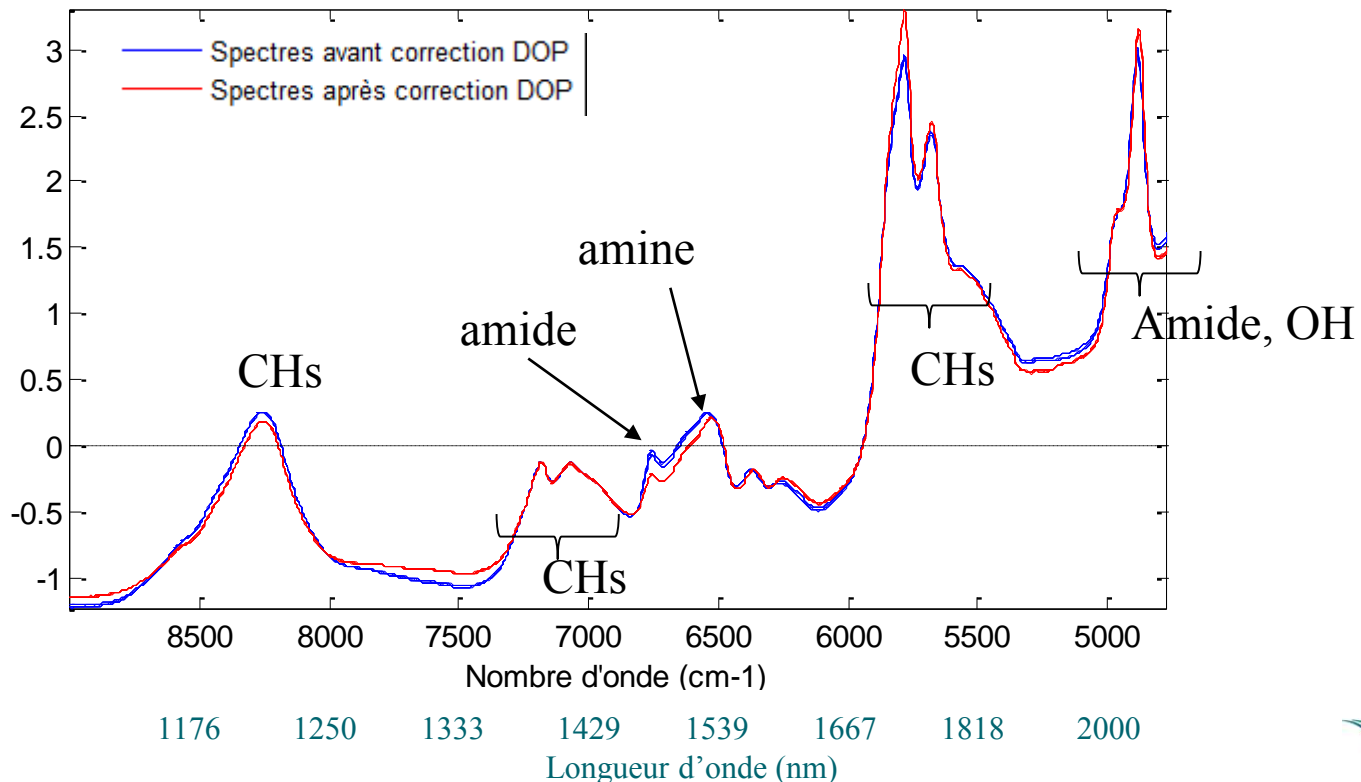


	Nb éch.	CPs DOP	LVs	Modèle							Test 2015			
				Gamme	R ² etal	SEC	RPD etal	R ² CV	SECV	RPD CV	R ²	SEP	biais	RPD
Modèle historique	3293	-	9	0.49 - 1.02	0.94	0.031	3.94	0.90	0.038	3.20	0.89	0.083	-0.074	1.46
Modèle DOP	3293+20	5	9		0.95	0.027	4.55	0.92	0.034	3.59	0.94	0.028	0.004	4.29
Modèle Exhaustif	3293 + 1443	-	11		0.94	0.029	4.18	0.90	0.038	3.16	0.89	0.041	-0.018	2.92

Résultats

- Correction des spectres par DOP
- Détection de plusieurs sources de variation
 - problèmes liés à la température, background

Comparaison des spectres de recalage avant et après correction DOP



Conclusions

- Problème de robustesse constaté en ligne
- Modèle exhaustif, c'est bien
- ☺ Modèle orthogonalisé, c'est mieux
 - Identification de la perturbation
 - Applicable d'une année sur l'autre
 - Valide même quand la perturbation disparaît
 - Pas besoin d'orthogonaliser les nouveaux spectres
- ☹ Pas disponible sur les logiciels équipementiers NIR

CHIMIOMETRIE XVII



Namur, Belgique

du 17 au 20 Janvier 2016

Merci pour votre attention !