



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

---

**Dubuc Perrine<sup>1</sup>, Montagnier Safia<sup>1</sup>, Guilment Jean<sup>1</sup>**

**Lallemand Jordane<sup>2</sup> et Roussel Sylvie<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup> Ondalys - 4 rue Georges Besse, 34830 Clapiers, France - [jlallemand@ondalys.fr](mailto: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



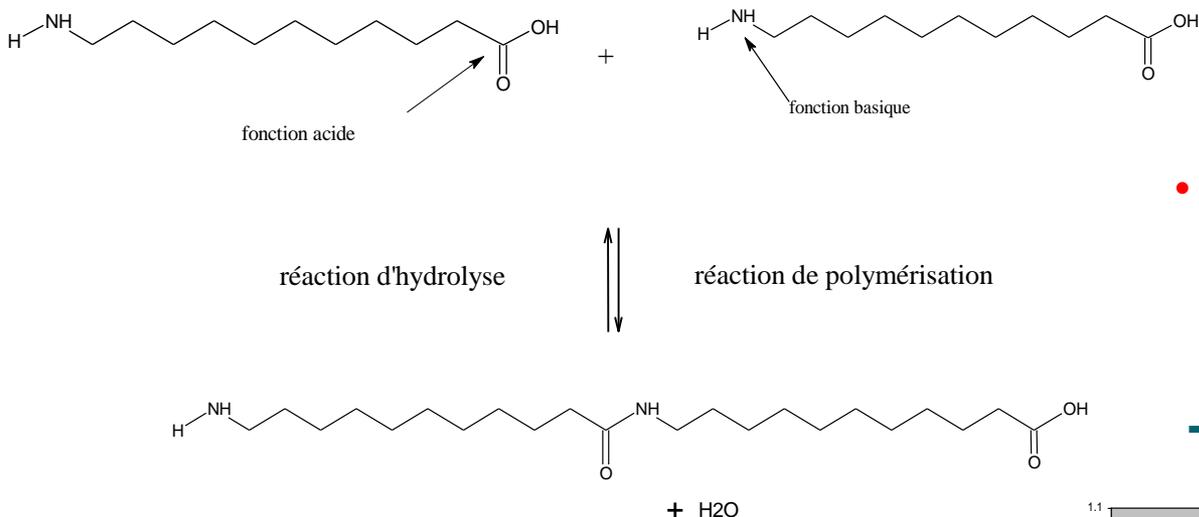
**ARKEMA**  
INNOVATIVE CHEMISTRY

# 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



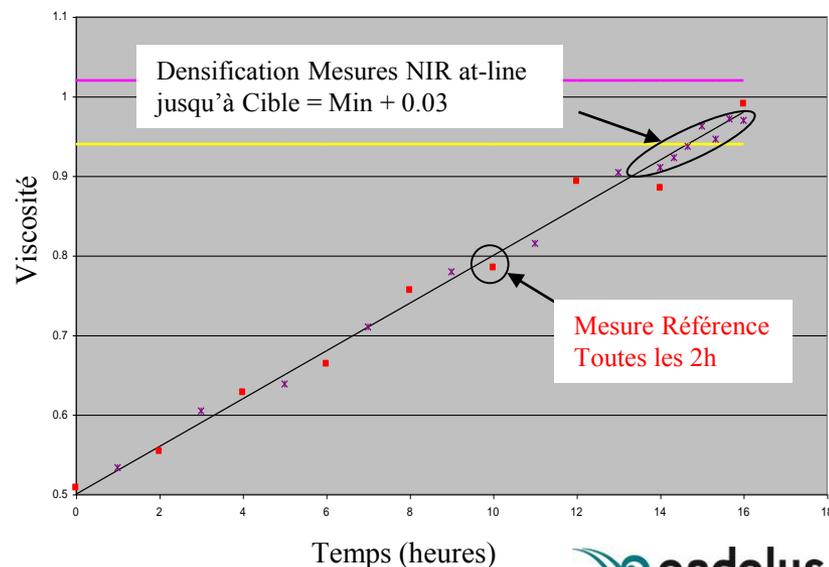
## • Méthode de référence

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

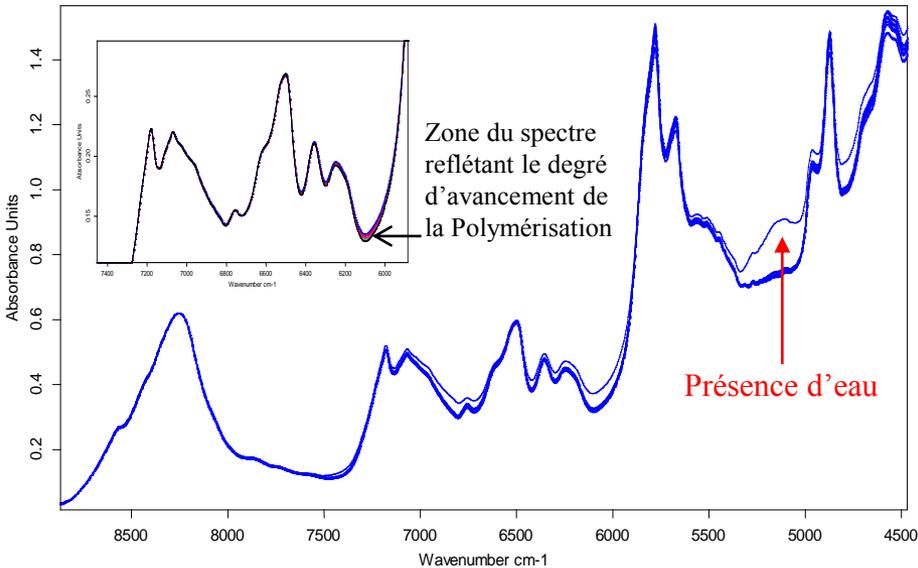
➔ Développement d'une méthode NIR at-line

## • 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

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

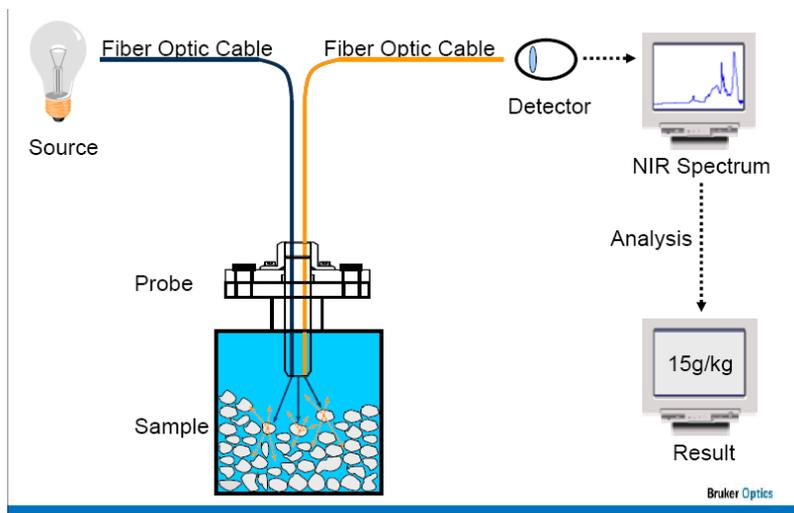
➔ Possibilité d'effectuer la mesure « at-line »

- 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....*

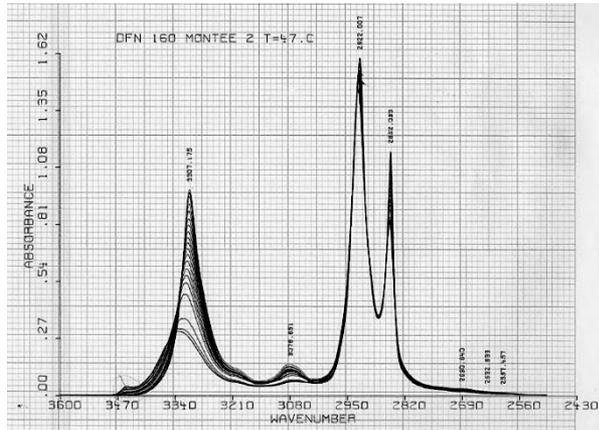
## *Suivi NIR on-line de la polymérisation*



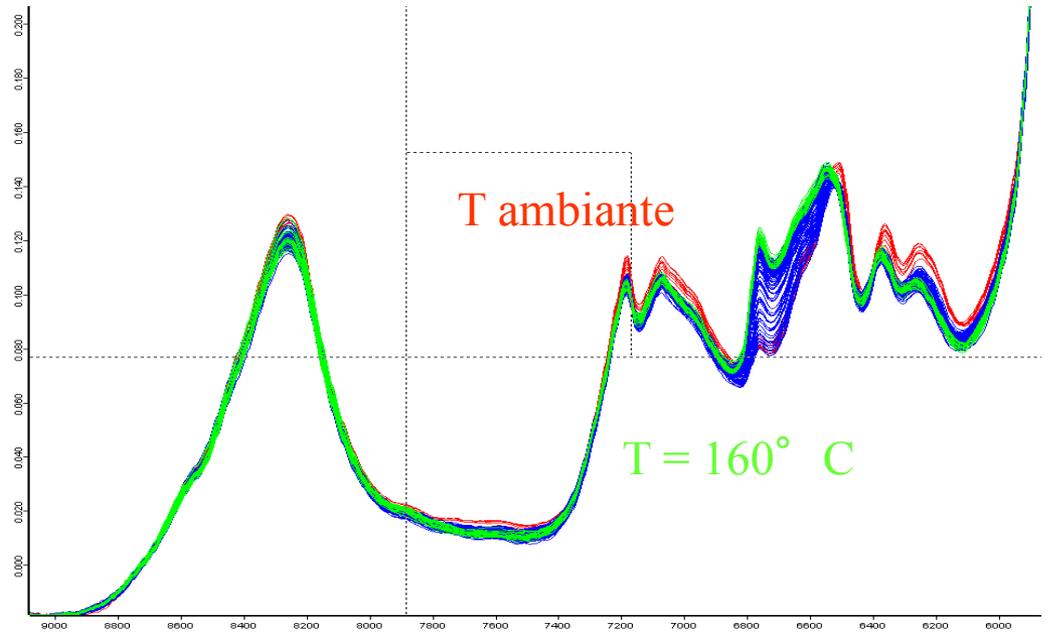
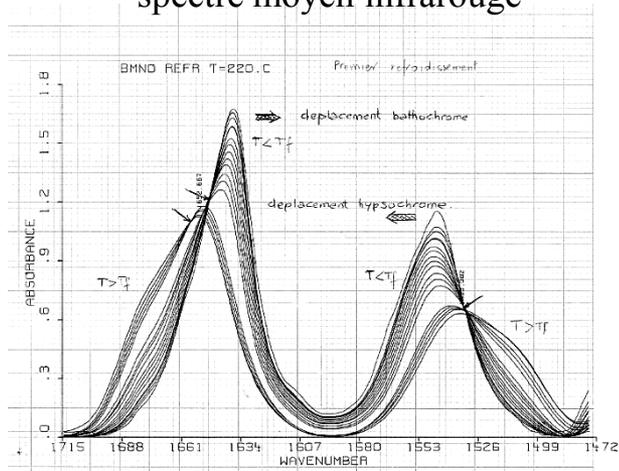
Mesure en réflexion diffuse dans les poudres



# Evolution du spectre NIR avec la température



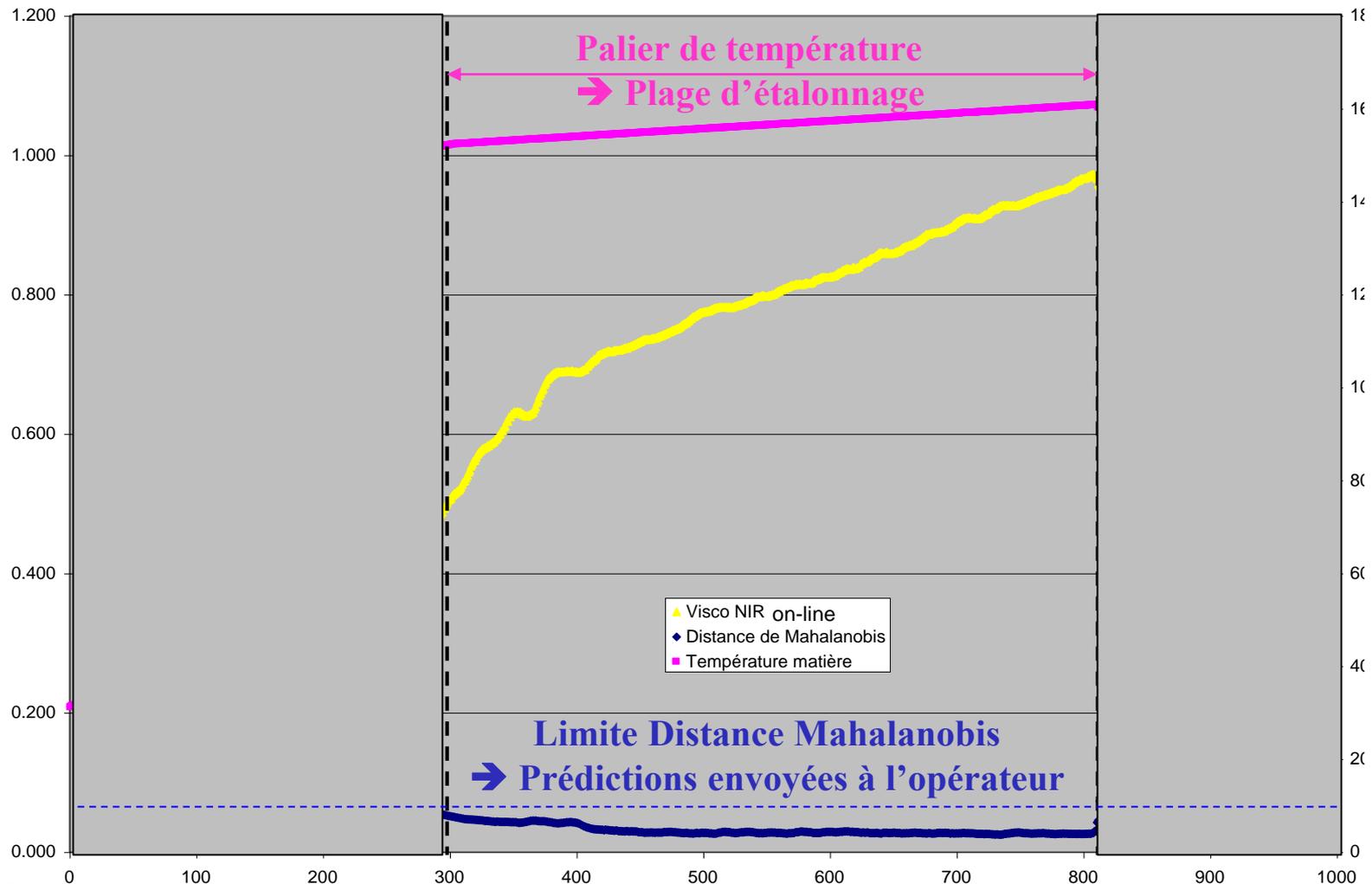
Effet de la température sur le spectre moyen infrarouge



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



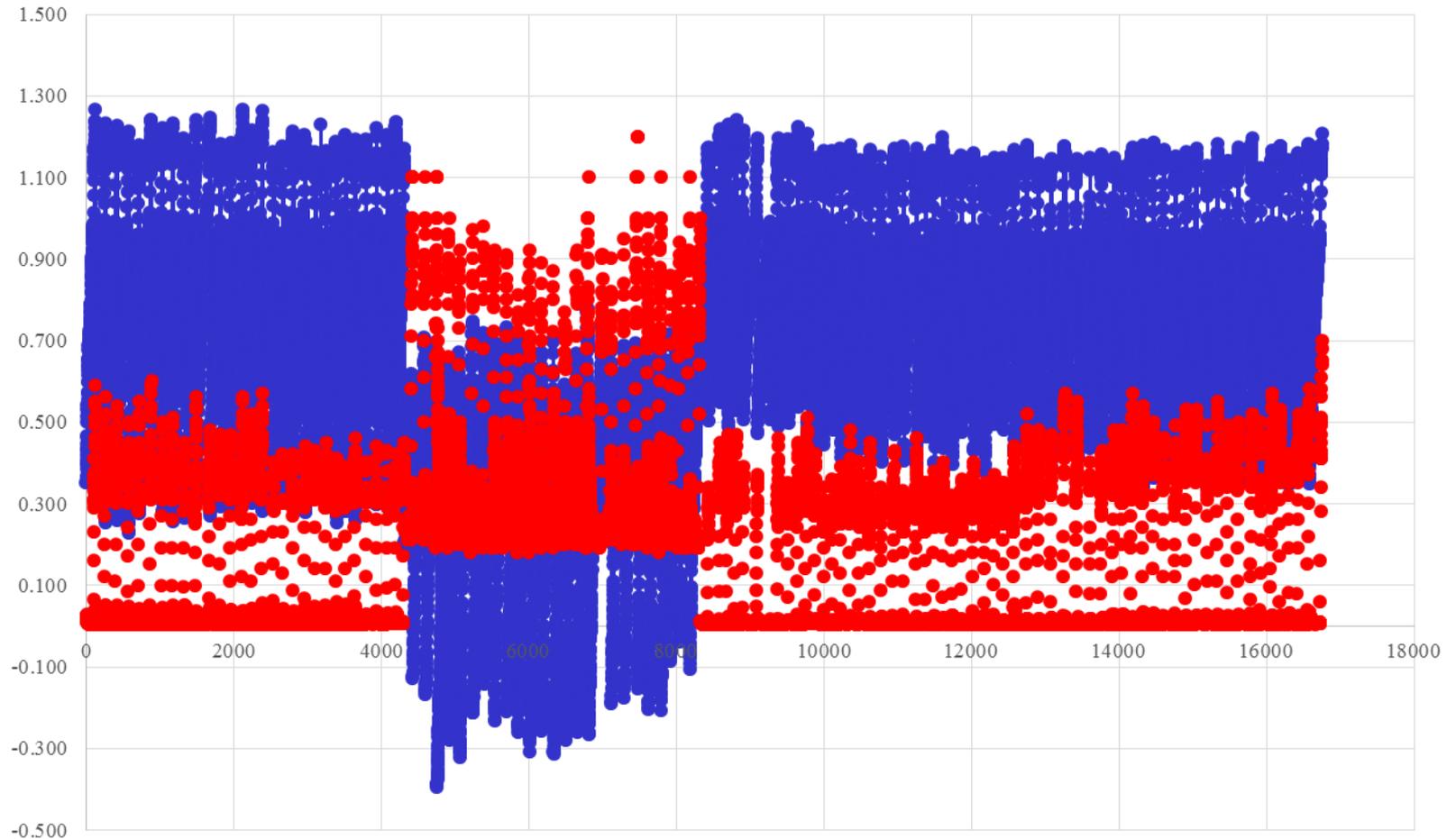
# Conclusion

---

- 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  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ )
- 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



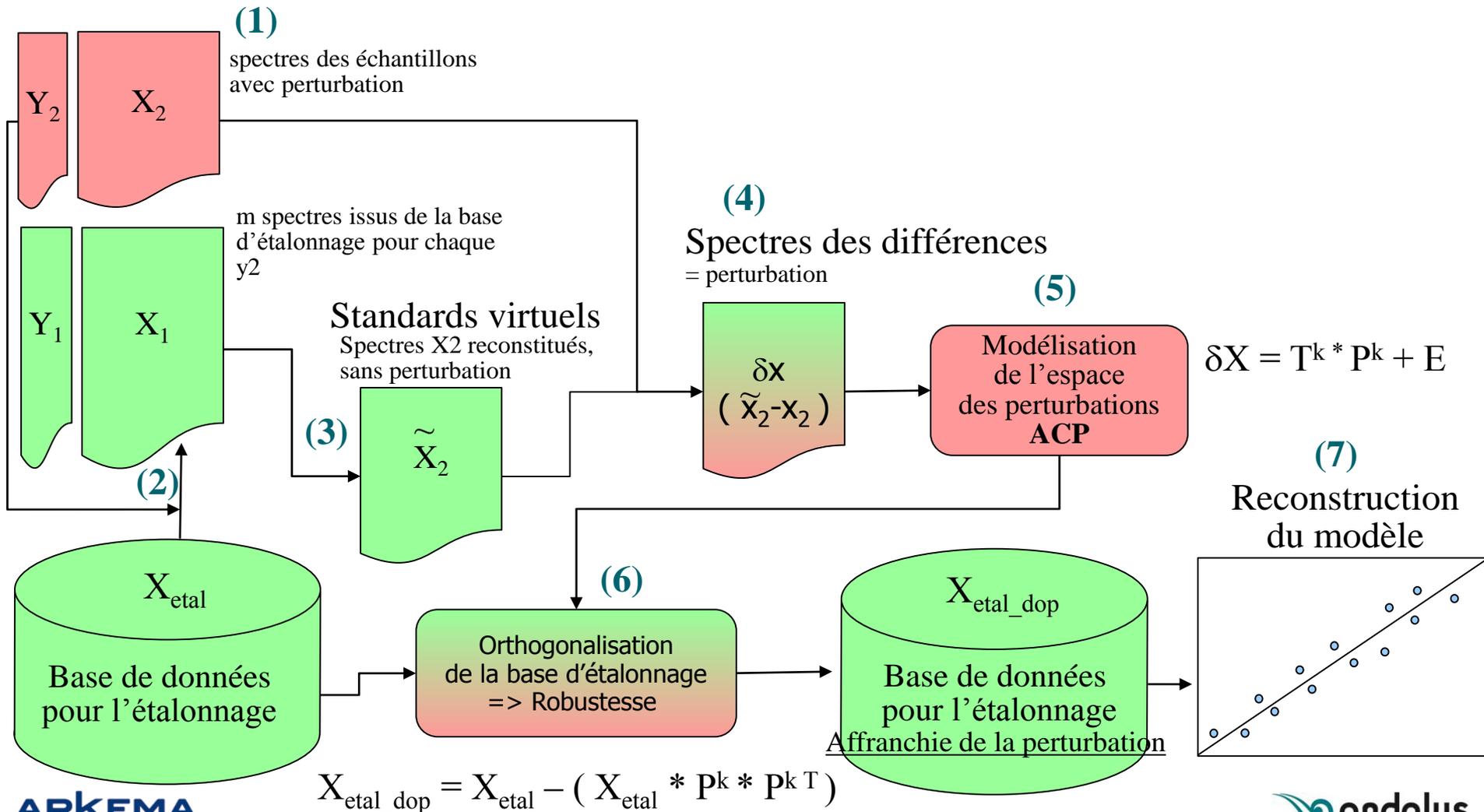
# Méthodes

- 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 (DOP<sup>1</sup>)
    - 😊 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

<sup>1</sup> 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

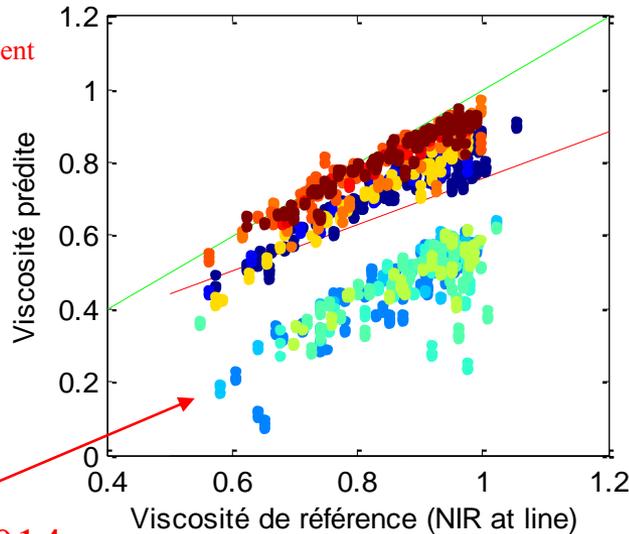
## Dynamic Orthogonal Projection (DOP) en 7 étapes !



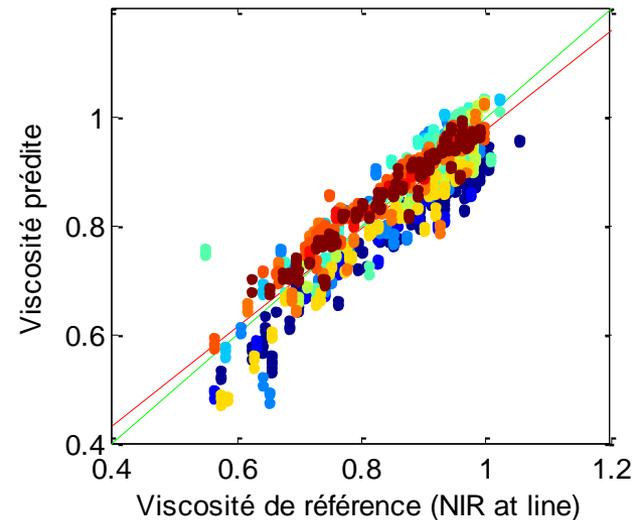
# Résultats

- Prédictions 2014

Modèle historique



Modèle après DOP



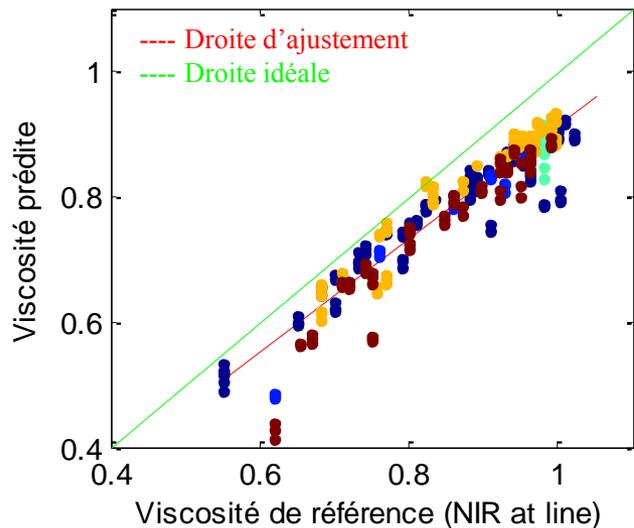
Printemps 2014

	Nb éch.	CPs DOP	LVs	Modèle							Test 2014			
				Gamme	R <sup>2</sup> etal	SEC	RPD	R <sup>2</sup> CV	SECV	RPD CV	R <sup>2</sup>	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
<b>Modèle DOP</b>	3293+20	5	9		<b>0.95</b>	<b>0.027</b>	<b>4.55</b>	<b>0.92</b>	<b>0.034</b>	<b>3.59</b>	<b>0.81</b>	<b>0.049</b>	<b>-0.012</b>	<b>2.47</b>
Modèle Exhaustif	3293 + 1443	-	11		0.94	0.029	4.18	0.90	0.038	3.16	-	-	-	-

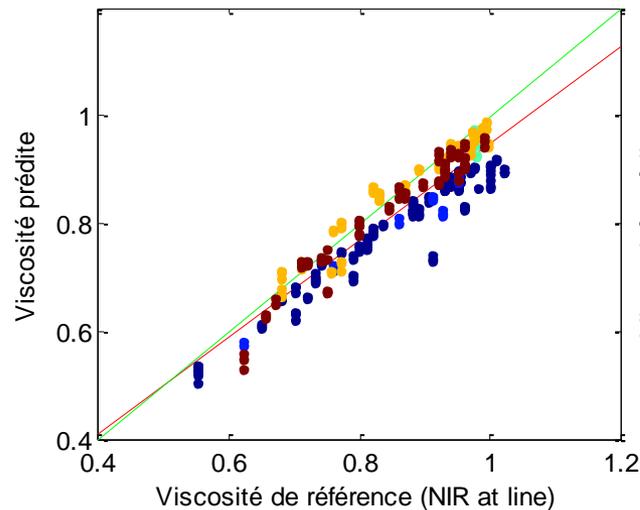
# Résultats

- Prédictions 2015 : validation des modèles

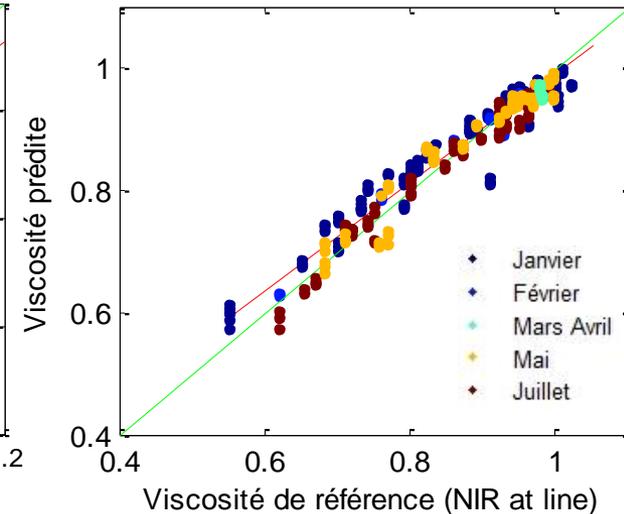
### Modèle historique



### Modèle exhaustif



### Modèle après DOP

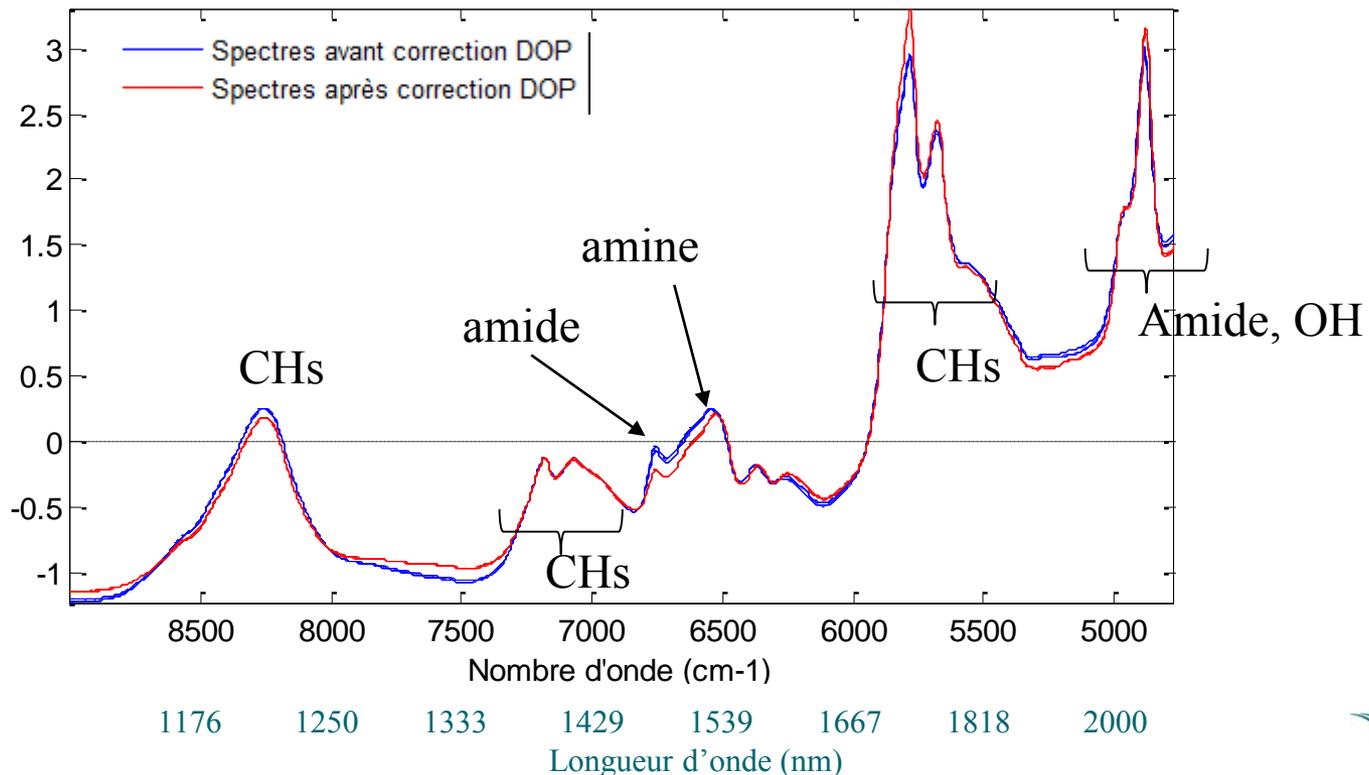


	Nb éch.	CPs DOP	LVs	Modèle							Test 2015			
				Gamme	R <sup>2</sup> etal	SEC	RPD etal	R <sup>2</sup> CV	SECV	RPD CV	R <sup>2</sup>	SEP	biais	RPD
Modèle historique	3293	-	9	0.49 - 1.02	0.94	0.031	3.94	0.90	0.038	3.20	0.89	0.083	-0.074	1.46
<b>Modèle DOP</b>	3293+20	5	9		<b>0.95</b>	<b>0.027</b>	<b>4.55</b>	<b>0.92</b>	<b>0.034</b>	<b>3.59</b>	<b>0.94</b>	<b>0.028</b>	<b>0.004</b>	<b>4.29</b>
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 !***