

Analyse vibrationnelle at-line/on-line en milieu industriel

David Chapron, Élise Dropsit, Thomas Kauffmann, Jean Guilment, Marie Veitmann, Aurélie Filliung, Nadège Brun et Patrice Bourson

Résumé D'un point de vue technologique, les techniques de spectroscopies vibrationnelles ont fortement évolué ces dernières années. Elles sont plus rapides, ont de meilleures résolutions spectrale et spatiale et sont plus sensibles. De plus, associées à des méthodes d'analyses statistiques, elles permettent des mesures at-line/on-line avec des temps compatibles avec les procédés industriels. Ces évolutions technologiques (sources plus puissantes, détecteurs plus sensibles, utilisation de fibres optiques, etc.) conduisent aussi à la miniaturisation des instruments qui peuvent désormais être utilisés dans des environnements industriels ou hostiles. La miniaturisation des systèmes de mesure entraîne des performances souvent moindres que sur des appareils de laboratoire. Il est donc nécessaire de réaliser une étude amont sur des prélèvements du procédé industriel afin d'identifier le(s) paramètre(s) spectroscopique(s) lié(s) aux propriétés physico-chimiques d'intérêt et ensuite de construire un modèle pouvant être adapté aux performances moindres de l'équipement sur site. C'est ce compromis performance du capteur/efficacité/prix qu'il faut optimiser.

Mots-clés **Spectroscopie vibrationnelle, spectroscopie Raman, infrarouge, proche infrarouge (NIR), chimométrie.**

Abstract **Vibrational analysis at-line/on-line in industrial environment**
From a technological point of view, vibrational spectroscopies techniques have evolved greatly in recent years. They are faster, have better spectral and spatial resolutions and are more sensitive. In addition, when combined with statistical analysis methods, they can be used for at-line/on-line measurements with times compatible with industrial processes. These technological developments (more powerful sources, more sensitive detectors, use of optical fibers, etc.) lead to the miniaturization of instruments, which can now be used in industrial or hostile environments. The miniaturization of measurement systems often results in less performance than on laboratory devices. It is therefore necessary to carry out a study on samples taken from the industrial process in order to identify the spectroscopic parameter(s) related to the physico-chemical properties of interest and then to build a model adapted to the lower performance of the onsite equipment. It is this compromise of performance of the sensor/efficiency/price that must be optimized.

Keywords **Vibrational spectroscopy, Raman spectroscopy, infrared, near infrared (NIR), chemometrics.**

Quel est l'intérêt de faire des mesures *in situ* en temps réel ?

En laboratoire, des mesures en temps réel permettent une meilleure connaissance des matériaux, une meilleure compréhension de la cinétique, le suivi et la surveillance des propriétés physico-chimiques lors de réactions, les couplages avec d'autres techniques et l'obtention d'informations corrélées, ainsi qu'une meilleure compréhension des propriétés chimiques et physiques.

Pour l'industrie, ce type de mesures permet :

- de contrôler en direct la production ;
- de réduire les imperfections et les produits non-conformes ;
- de fournir au client un produit qui répond aux spécifications ;
- d'améliorer le procédé (fiabilité, efficacité, sécurité) ;
- de mieux comprendre différentes étapes du procédé ;
- d'identifier les étapes clés du procédé pour les optimiser.

Les innovations technologiques et mesures on-line

Depuis quelques décennies, de nombreuses innovations technologiques concourent à rendre les spectroscopies

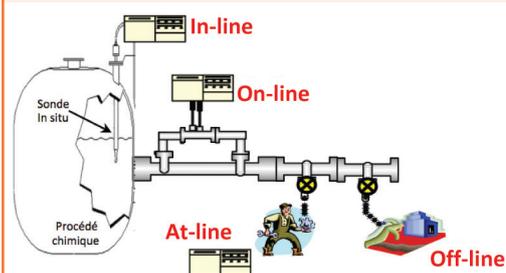
vibrationnelles de plus en plus performantes et adaptées à des mesures *in situ*. Par exemple, ces mesures sont passées en dix ans d'un temps d'acquisition caractéristique de quelques milliers de secondes à quelques secondes, ceci grâce à des sources de plus en plus puissantes, en particulier des lasers puissants et compacts, mais aussi grâce à un ensemble d'éléments de la chaîne de mesure : détecteurs sensibles, filtres et modulateurs optiques performants, fibres optiques adaptées, systèmes électroniques d'acquisition et de traitement des données rapides, et enfin grâce à des sondes adaptées à la mesure ou à l'environnement industriel.

La mise en place d'un système de mesure par spectroscopie optique sur un procédé passe par un apprentissage de la technique par des corrélations avec des techniques de références éprouvées et ensuite par une modélisation.

Les techniques de spectroscopie vibrationnelle telles que les spectroscopies Raman et infrarouge sont particulièrement adaptées pour effectuer des mesures *in situ* en temps réel. Elles sont notamment sensibles, rapides et non destructives. Aussi, suivant le type de sonde optique utilisée, il est possible de faire des mesures au cœur du procédé, par l'utilisation de sondes à immersion par exemple, ou des mesures non invasives, comme à travers une fenêtre optique. Enfin, la mesure

Encadré 1

Mesures sur un procédé industriel en temps réel



Mesure	Avantages	Inconvénients
Off-line (hors ligne)	Mesure déportée Précision de laboratoire Méthodes d'analyse élaborées	Temps de réponse long
At-line (sur la ligne)	Mesure déportée Analyse sur zone	Méthodes d'analyse simples Temps de réponse du procédé
In-line/On-line (en ligne)	Mesure <i>in situ</i> et temps réel Pas d'intervention humaine Méthodes d'analyse <i>in situ</i>	Maintenance régulière

Le suivi d'un procédé industriel nécessite des mesures régulières et si possible avec des temps de réponse inférieurs aux temps caractéristiques du procédé. Une mesure est dite en temps réel si le résultat d'analyse est donné au bout d'un temps du même ordre de grandeur que celui du procédé.

Ainsi une mesure off-line, bien qu'utilisant des méthodes d'analyses robustes de laboratoire, est souvent inadaptée pour un suivi en temps réel à cause des conditions d'échantillonnage, de préparation des échantillons et du protocole de mesure, pouvant prendre des dizaines de minutes, voire des heures. Une mesure at-line peut être en temps réel si le procédé est lent, l'ordre de grandeur étant généralement de quelques minutes. Une technique de mesure in-line ou on-line permet de supprimer ou de minimiser les temps d'échantillonnage et de préparation d'échantillon ce qui autorise des mesures le plus souvent de l'ordre de quelques secondes à quelques dizaines de secondes, compatibles avec beaucoup de procédés industriels.

peut être déportée, c'est-à-dire qu'une fibre optique peut être utilisée entre la sonde sur le procédé et le spectromètre situé loin du procédé industriel.

En fonction des besoins liés au procédé et à la mesure, des équipements de performance moindre qu'un spectromètre de laboratoire peuvent être utilisés. La contrainte principale est d'avoir un temps de mesure compatible avec le temps caractéristique du procédé industriel. Dans ce contexte, il est souvent nécessaire d'y associer des outils de statistiques (chimométrie) afin de modéliser au mieux la mesure ou la propriété à mesurer.

Exemples de mesures on-line en milieu industriel

La réaction majeure de la formation des polymères amidiés est la réaction de polycondensation. La polymérisation peut se faire en milieu fondu ou en phase solide. Cette dernière se passe à l'intérieur d'un « séchoir » où se produit une remontée en viscosité (REV) des poudres. L'eau est éliminée et les poudres voient leur masse moléculaire augmenter progressivement jusqu'à une certaine valeur de la viscosité. La mesure de cette viscosité (viscosité capillaire effectuée en solution dans le métacrésol ou l'acide sulfurique) nécessite des prises d'échantillons régulières et demande un temps assez long entre le prélèvement et le résultat.

Il est possible de relier la viscosité η et la masse moyenne M par une relation de type Mark-Houwink-Sakurada :

$$[\eta] = K M^a, \text{ où } K \text{ et } a \text{ sont des constantes}$$

Cette relation permet de corréler une mesure proche infrarouge (NIR), sensible à la longueur des chaînes donc la masse, avec la viscosité dans le but de suivre la polymérisation en phase solide (figure 1).

Par rapport à l'infrarouge moyen, le proche infrarouge possède un gros avantage puisqu'il nous permet d'effectuer des analyses de produits solides sans préparation à travers un récipient en verre ou directement dans un réacteur par l'intermédiaire de fibres optiques. Comparativement aux mesures de viscosité off-line, le proche infrarouge nous permet de suivre les mesures de viscosité at-line (prélèvement

et mesure directement dans l'atelier par un opérateur) ou on-line (fibre optique directement dans le réacteur), et ainsi de diminuer le temps d'analyse.

L'utilisation de techniques de modélisation de type PLS (chimométrie, voir encadré 2) permet en plus des valeurs de prédiction de la propriété à mesurer d'obtenir des données statistiques (par exemple sur la cohérence entre le spectre mesuré et ceux utilisés dans les modèles : distance de Mahalanobis) qui permettent de n'utiliser les valeurs prédites que dans la zone stable en température du procédé (zone entre les pointillés sur la figure 2).

Lors de l'étape de mise en forme d'un matériau solide, il est également possible grâce aux techniques spectroscopiques de réaliser une mesure *in situ* afin de suivre une ou des caractéristiques physico-chimiques tout au long du procédé. Par exemple, lors la déformation d'un matériau polymère, il est possible de suivre *in situ* l'évolution de son état de contrainte et l'orientation moléculaire tout au long du procédé. Une première étude en laboratoire permet de corréler un critère spectroscopique comme un ratio d'intensité de raies Raman à une mesure d'orientation moléculaire $F_{040,z}$

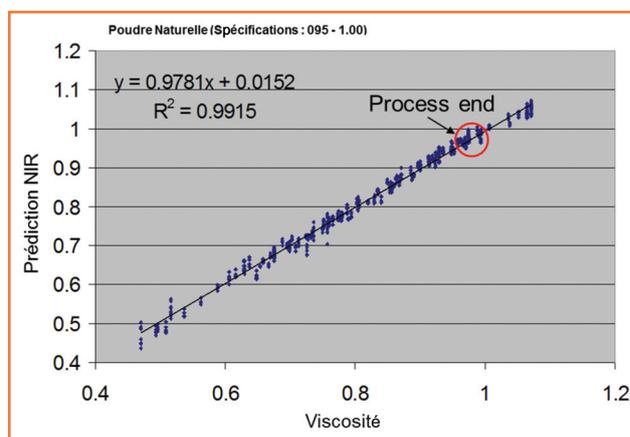


Figure 1 - Corrélation entre la mesure de viscosité capillaire mesurée au laboratoire et les spectres proche infrarouge obtenus at-line (Arkema).

Encadré 2

**La chimiométrie
ou une façon de donner du sens à ses données**

La chimiométrie est une discipline de la statistique permettant de traiter et d'analyser des données. Elle présente un ensemble d'outils mathématiques pour extraire l'information à partir de ces données. Certains de ces outils sont primordiaux pour comprendre les informations inscrites dans des flux de données ; ils sont conçus pour montrer ce qu'il serait impossible de voir avec une analyse univariée.

Les deux principaux outils sont l'analyse en composantes principales (ACP) [5-7] qui est une méthode d'analyse de données statistique multivariée, qui permet de mettre en évidence des corrélations dans un jeu de données, par exemple pour suivre une variation d'une spécification du produit qui peut être liée à un ou plusieurs paramètres du procédé.

Le second outil est la régression par les moindres carrés partiels (PLS) [7] qui permet de corréler linéairement les données issues de mesures optiques on-line à un paramètre du procédé grâce à un modèle le plus souvent développé en laboratoire avec des échantillons synthétiques et des prélèvements du procédé. Par exemple, il est ainsi possible de suivre simultanément des concentrations de plusieurs produits à partir d'une seule mesure Raman ou infrarouge.

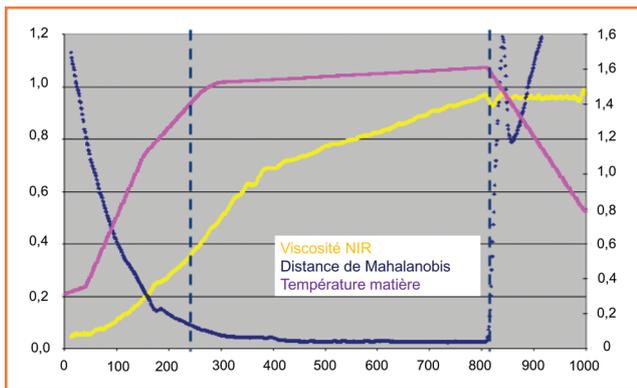


Figure 2 - Suivi de la réaction à l'usine par NIR on-line (courbe jaune). La courbe violette correspond à la température et la courbe bleue à la distance de Mahalanobis (Arkema).

déterminé par rayons X comme le facteur de Hermans (figure 3a). Ce dernier permet de quantifier l'orientation moléculaire ou la cristallinité d'un matériau polymère soumis à une déformation (figure 3b) ou sur une pièce d'usage (figure 3c) tout en s'affranchissant de techniques lourdes à mettre en place dans un milieu industriel [1-3]. Il est ainsi possible de s'affranchir de mesures post-mortem longues (quelques

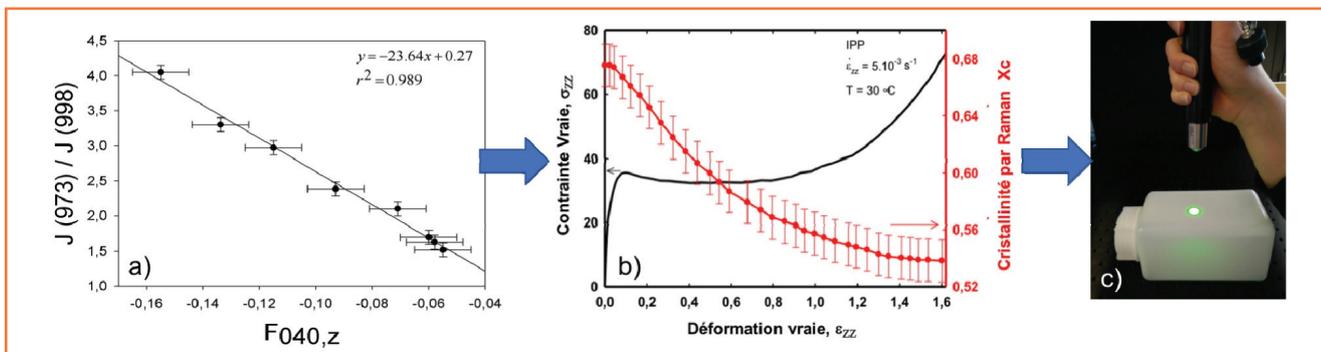


Figure 3 - Corrélation entre le ratio d'intensité de deux raies Raman à 973 cm^{-1} et 998 cm^{-1} et le facteur de Hermans $F_{040,z}$ (RX) (a) pour la mesure *in situ* de l'orientation de la phase cristalline du polypropylène. La figure du milieu montre un suivi *in situ* lors d'une déformation de ce polymère (b) et cette même mesure sur une pièce d'usage (c).

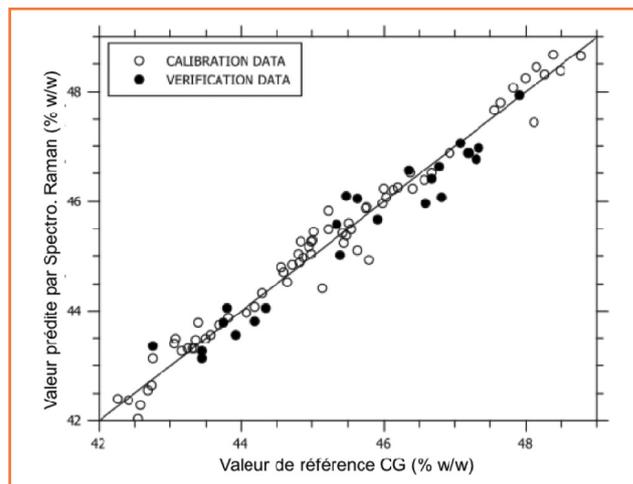


Figure 4 - Modélisation en laboratoire par une régression PLS de la quantification d'un ester.

heures en laboratoire) par une mesure *in situ* de quelques secondes par spectroscopie.

La difficulté d'une modélisation pour des mesures en ligne est qu'elle doit être la plus représentative possible de la variabilité du flux industriel étudié, d'autant plus si l'appareil de mesure utilisé à des performances moindres qu'un appareil de laboratoire. Idéalement, il faut construire un modèle statistique en laboratoire avec un nombre important d'échantillons issus du procédé industriel et couvrir au moins l'ensemble des paramètres autorisés par le procédé. Il est souvent commode de réaliser des échantillons synthétiques à partir d'échantillons industriels pour augmenter la statistique et avoir ainsi un modèle robuste sur une gamme large. La figure 4 montre l'exemple de la quantification d'un produit de réaction chimique, ici un ester dans une réaction d'estérification de la société Arkema. Le modèle a été construit avec peu d'échantillons industriels, mais complété par des échantillons synthétiques. En abscisse est donnée la valeur obtenue par la méthode de mesure de référence, chromatographie en phase gazeuse (GC), en fonction de la valeur déterminée par spectrométrie Raman, et ceci avec une précision de l'ordre de 0,3 % [4].

Une fois ces étapes d'apprentissage, de modélisation et quantification faites, il est possible de l'appliquer au procédé industriel. La figure 5a montre l'application du modèle au procédé industriel, mesures faites lors d'une période de maintenance des équipements. La sonde Raman à immersion a été placée dans le flux industriel et reliée au spectromètre par plus de 100 m de fibre optique.

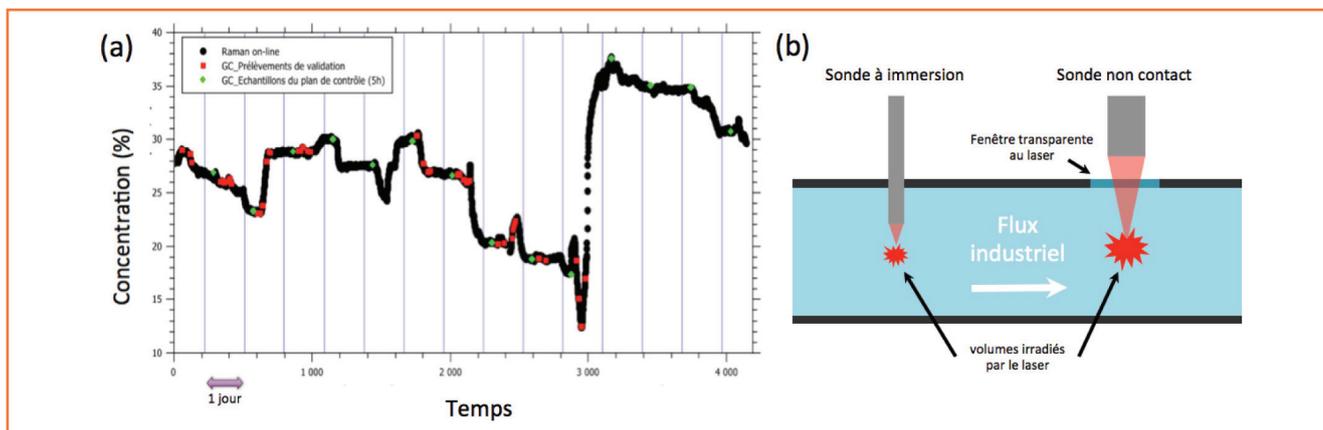


Figure 5 - (a) Analyse par spectrométrie Raman d'un flux industriel de transestérification (Arkema) ; les lignes verticales représentent les jours d'analyse, les points verts sont les mesures faites tous les jours à heure fixe par chromatographie gaz (GC), les points noirs, les mesures faites par spectrométrie Raman toutes les cinq minutes, et les points rouges par GC pour confirmation. (b) Schéma de principe de mesures *in situ* par une sonde à immersion et une sonde non contact.

Dans cette figure, les lignes verticales représentent les jours, les points verts sont les mesures faites tous les jours à heure fixe par GC, les points noirs, les mesures faites par spectrométrie Raman toutes les cinq minutes, et les points rouges, d'autres mesures GC de validation. Ces mesures *in situ* montrent l'intérêt d'un tel suivi et la pertinence d'utiliser les techniques de spectroscopie pour l'analyse d'un procédé industriel. Ici, une seule mesure de quelques secondes permet l'analyse de l'ensemble des constituants de ce flux (dans ce cas six produits + quelques impuretés) avec une erreur de mesure du même ordre de grandeur que celle de la méthode de référence off-line (GC).

Pour ce type de mesure Raman, il est possible d'utiliser une sonde à immersion placée directement au sein du procédé (figure 5b). Comme pour tout capteur avec une sonde immergée, les contraintes sont l'étanchéité et l'encrassement de la sonde. Il faut noter aussi que le volume d'analyse est faible, or il doit être représentatif du flux industriel. Une deuxième possibilité est la mesure par une sonde non contact à condition d'avoir une fenêtre transparente au laser sur le procédé. Ceci autorise une mesure sans placer d'élément perturbateur au sein du flux et le volume d'analyse est plus important qu'une sonde à immersion. Lors de la construction du modèle pour les mesures *in situ*, le type de sonde utilisée pour les mesures en laboratoire doit être pris en compte.

Conclusion

Les techniques optiques vibrationnelles sont idéales pour des mesures on-line et/ou *in situ*, en particulier de par les innovations technologiques récentes. Les spectromètres sont aujourd'hui compacts et efficaces, permettant des analyses sur des sites industriels et des mesures sans contact, sans altération du produit analysé et parfois déportées ou à travers des contenants. De plus, la qualité des sondes actuelles et leur stabilité permettent des mesures dans des conditions extrêmes de température et pression, en milieu corrosif, et tout en satisfaisant aux normes des instruments industriels (ATEX par exemple).

Pour atteindre un haut niveau de performances, ces techniques optiques nécessitent un apprentissage rigoureux, par des corrélations avec des techniques de référence, et une modélisation efficace, en particulier par une analyse chimiométrique pour pouvoir suivre les procédés industriels par une méthode robuste.

Références

- [1] Ponçot M., Martin J., Chaudemanche S., Ferry O., Schenk T., Tinnes J.P., Chapron D., Royaud I., Dahoun A., Bourson P., Complementarities of high energy WAXS and Raman spectroscopy measurements to study the crystalline phase orientation in polypropylene blends during tensile test, *Polymer*, **2015**, *80*, p. 27.
- [2] Martin J., Ponçot M., Bourson P., Dahoun A., Hiver J.M., Real-time Raman spectroscopy to study the uniaxial tension of isotactic polypropylene: a global overview of microstructural mechanisms, *J. Raman Spectrosc.*, **2013**, *44*, p. 776.
- [3] Martin J., Ponçot M., Bourson P., Dahoun A., Hiver J.M., Study of the crystalline phase orientation in uniaxially stretched polypropylene: validation and use of a time-resolved measurement method, *Polym. Sci. Eng.*, **2011**, *51*, p. 1607.
- [4] Filling A., Chapron D., Bourson P., Finqueneisel G., Riondel A., Guilment J., Raman spectroscopy and chemometrics for quantitative analysis of complex flows in an industrial transesterification process, *J. Raman Spectrosc.*, **2014**, *45*, p. 941.
- [5] Cordella C., L'analyse en composantes principales: une des techniques fondatrices de la chimiométrie, *L'Act. Chim.*, **2010**, *345*, p. 13.
- [6] Ducauz C., *Chimie analytique, analyse chimique et chimiométrie : concepts, démarche et méthodes*, Lavoisier, **2014**.
- [7] Miller J., *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 6th ed., Pearson, **2010**.



D. Chapron

E. Dropsit

T. Kauffmann

J. Guilment



M. Veitmann

A. Filling

N. Brun

P. Bourson

David Chapron est maître de conférences, Élise Dropsit, doctorante, et Thomas Kauffmann, ingénieur de recherche, au Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS), Université de Lorraine¹.

Jean Guilment est ingénieur et responsable d'un laboratoire d'analyse Certado, Marie Veitmann (ancienne doctorante du LMOPS) est ingénieur au laboratoire d'analyse Certado, Arkema².

Aurélien Filling et Nadège Brun (anciennes doctorantes du LMOPS) sont ingénieurs à l'Institut de Soudure³.

Patrice Bourson (auteur correspondant) est professeur des universités et coordinateur de l'axe « Contrôle optique et capteurs Raman » du laboratoire LMOPS, Université de Lorraine¹.

¹ Université de Lorraine et Centrale Supélec, Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS EA-4423), 2 rue E. Belin, F-57070 Metz.

Courriel : patrice.bourson@univ-lorraine.fr
² Arkema, Certado, Laboratoire d'Étude des Matériaux (LEM), Route du Rilsan, F-27470 Serquigny.

³ Institut de Soudure, 4 bd Henri Becquerel, F-57970 Yutz.