

ANALYSE EN LIGNE DE TRACES PAR PIR : TRACES D'EAU ET AUTRES COMPOSÉS DANS DES SOLUTIONS ORGANIQUES

13 JUIN 2023



La plateforme
d'innovation collaborative
Chimie-Environnement

Noémie CAILLOL



The french open innovation
Chemistry & Environment
platform

Axel'One

Analysis



SUPPORT FOR YOUR ONLINE ANALYSIS PROJECTS FROM LABORATORY SCALE TO INDUSTRIAL IMPLEMENTATION



LABORATORIES

PILOTS

INDUSTRIAL SITES

ALREADY EXISTING STRUCTURE BUT CONTINUOUSLY EVOLVING

INDUSTRIAL CONSORTIUM



ACADEMIC LABORATORIES



CONSORTIUM INSTRUM. & DIGITAL



OTHER SUPPLIERS



AxelOne ANALYSIS

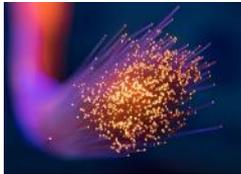
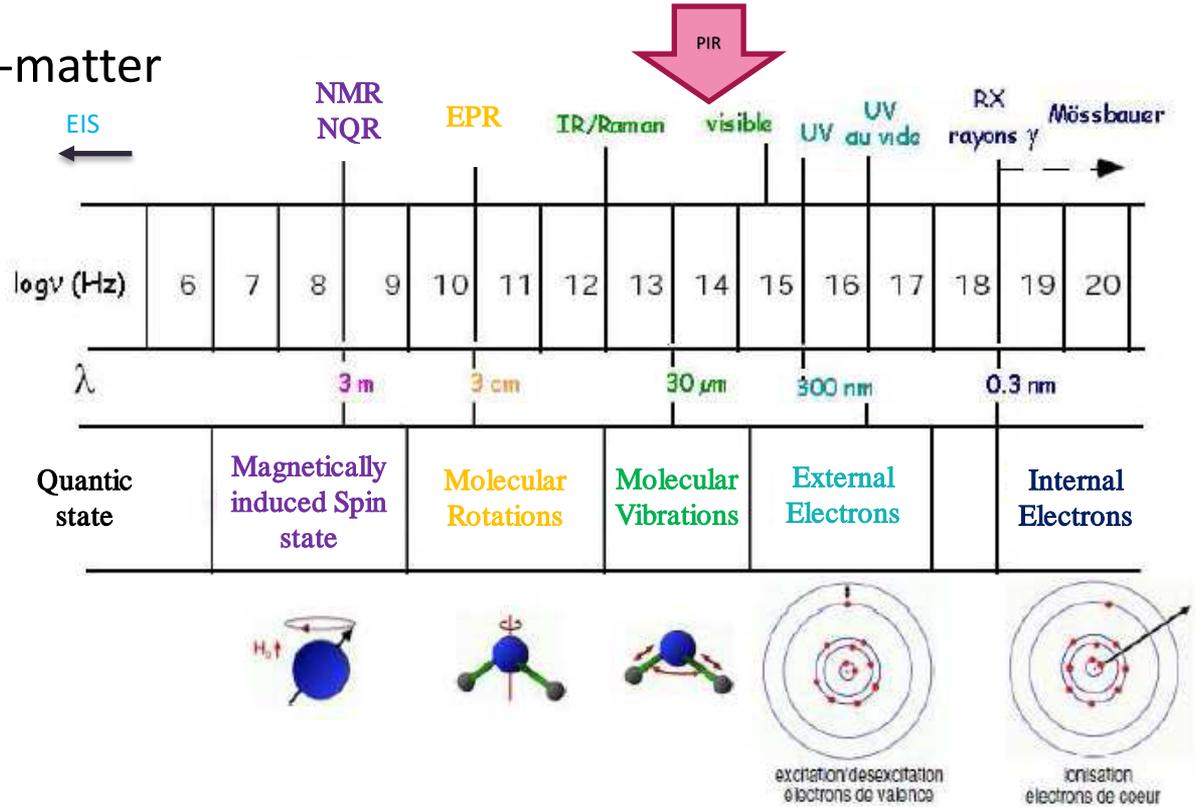
UNIVERSITY DEGREE COURSE

International Master 2 « Industrial Analysis »



WHY SPECTROSCOPY FOR ONLINE ANALYSIS ?

► Interaction radiation-matter



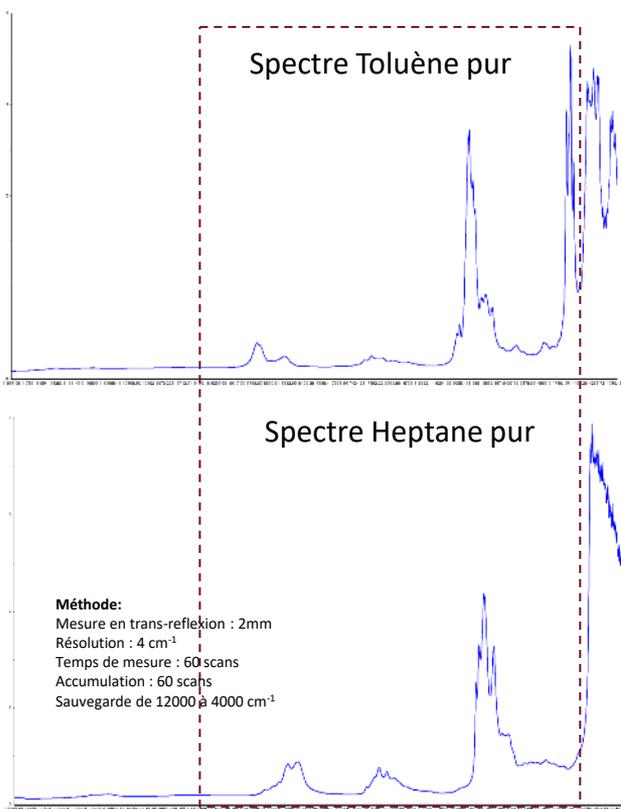


► On dit:

- L'analyse PIR est une méthode linéaire !
 - Beer-Lambert : $A = \epsilon l C$ « valable que pour les **faibles concentrations** et en général pour des **absorbances inférieures à 2.** »

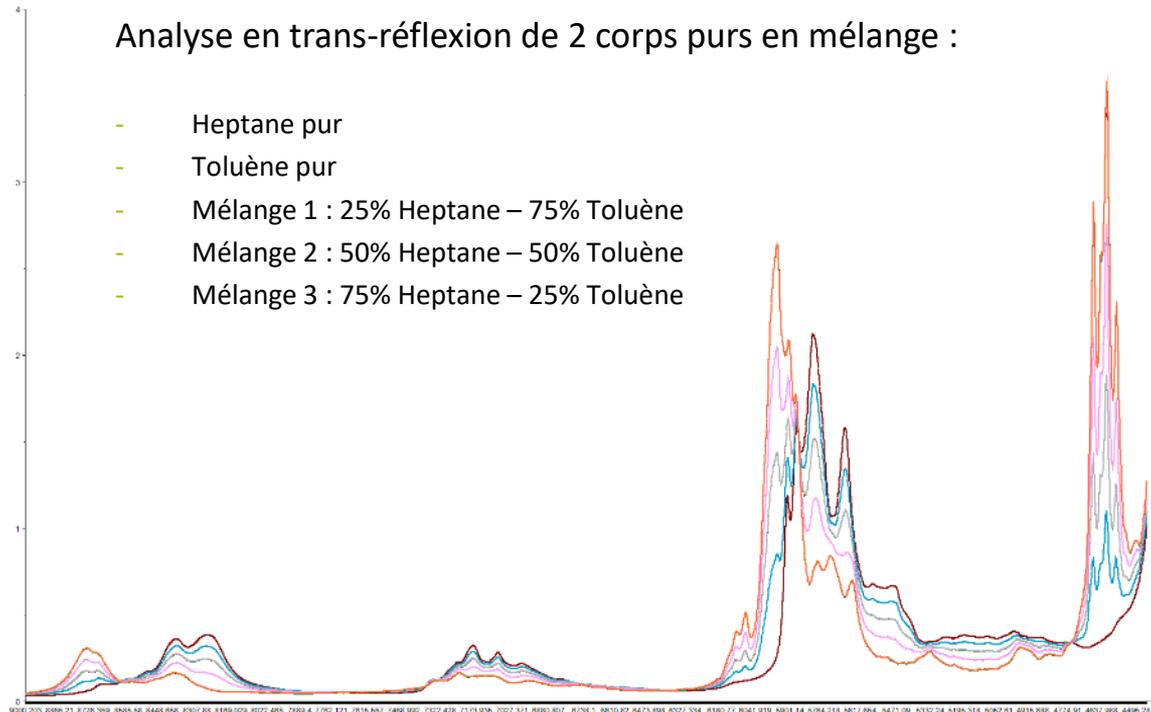


Etude d'un mélange en trans-réflexion

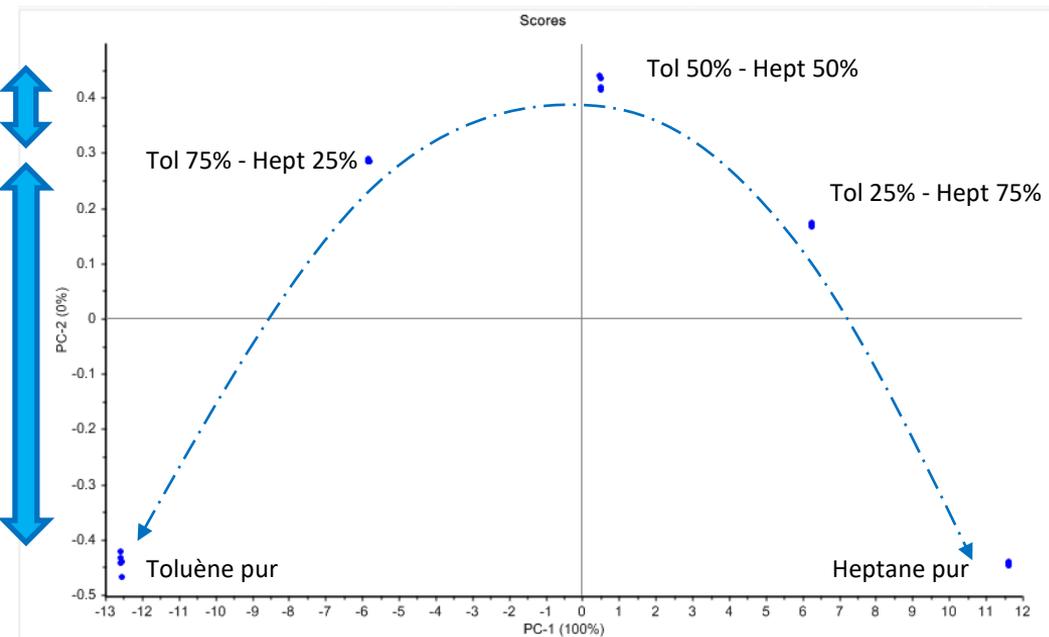


Analyse en trans-réflexion de 2 corps purs en mélange :

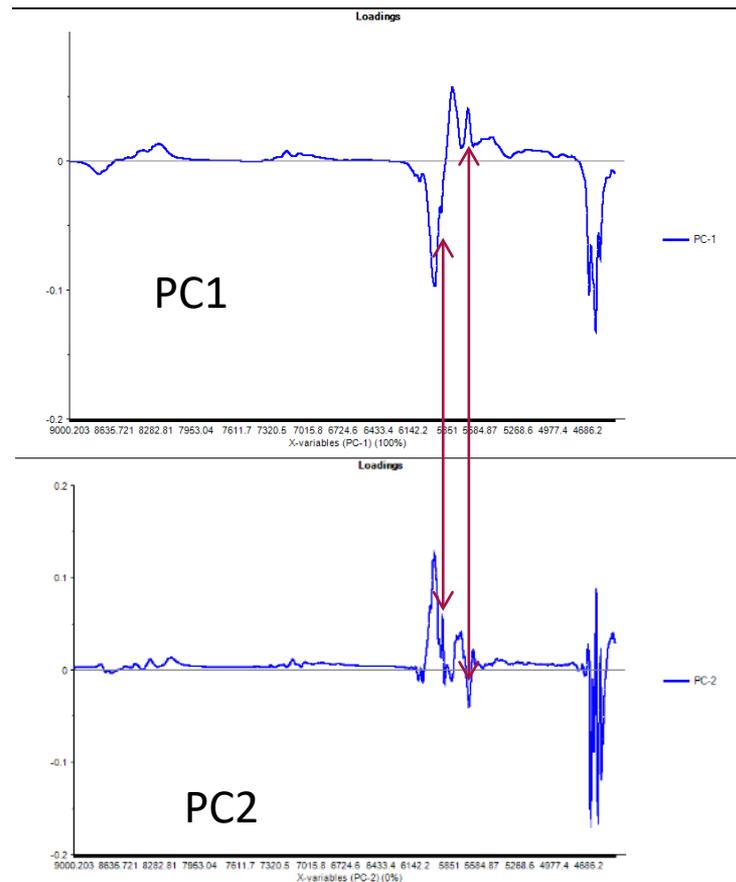
- Heptane pur
- Toluène pur
- Mélange 1 : 25% Heptane – 75% Toluène
- Mélange 2 : 50% Heptane – 50% Toluène
- Mélange 3 : 75% Heptane – 25% Toluène

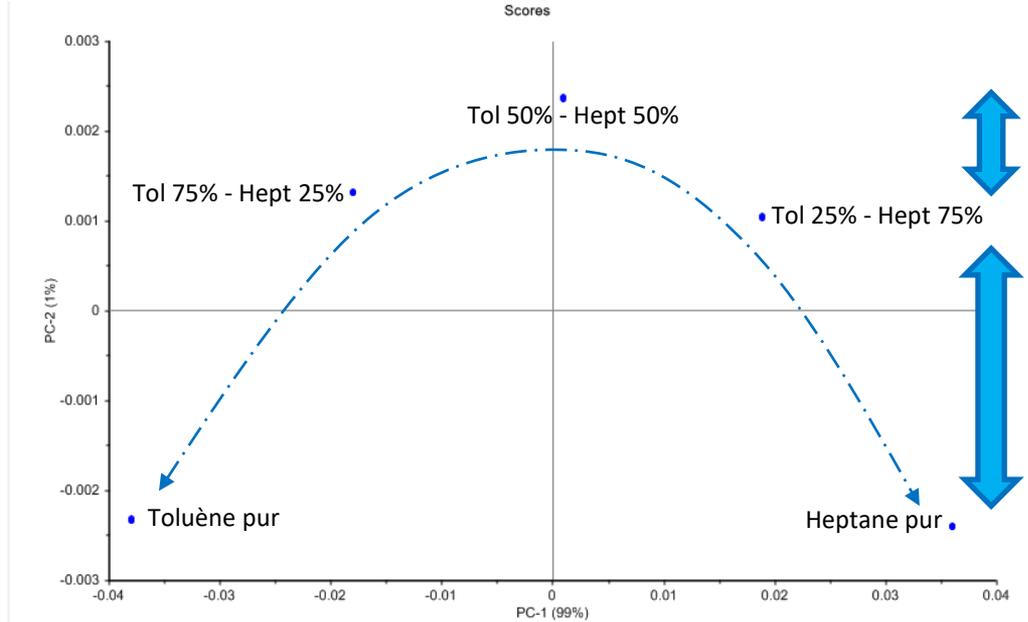
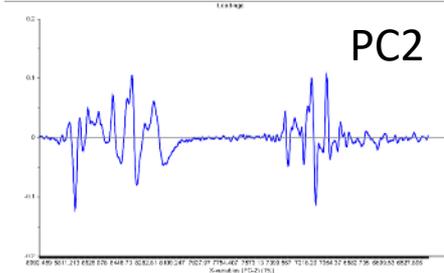
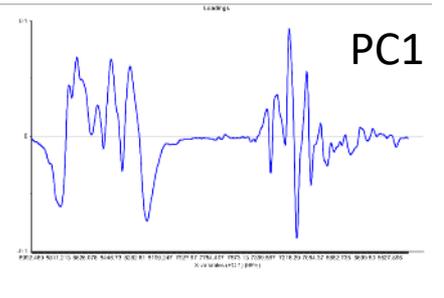


➔ Tous les spectres, avec prétraitement « Baseline »



- Prétraitement : BASELINE
- ACP la 2^{ème} composante: forte non linéaire avec le taux de mélange
- Toluène : un peu dispersé car certaines bandes > 2 absorbance → signal bruité





- Prétraitement : Sélection + dérivée
- Toluène : la dispersion n'apparaît plus

PC2: interactions.... non linéaire avec le taux de mélange
 → La signature spectrale est sensible à l'environnement des molécules

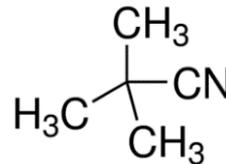
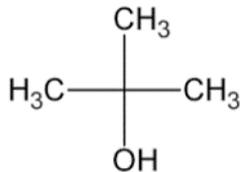
► On dit:

- L'analyse PIR est une méthode linéaire !
 - Beer-Lambert : $A = \epsilon l C$ « valable que pour les faibles concentrations et en général pour des absorbances inférieures à 2 »
- L'analyse PIR n'est pas une analyse de traces !
 - Règle du pouce : 1%



► Besoin : doser des traces d'eau et d'acétone dans un produit à +/- 50 ppm

- tert-butanol
- triméthyl-acétonitrile



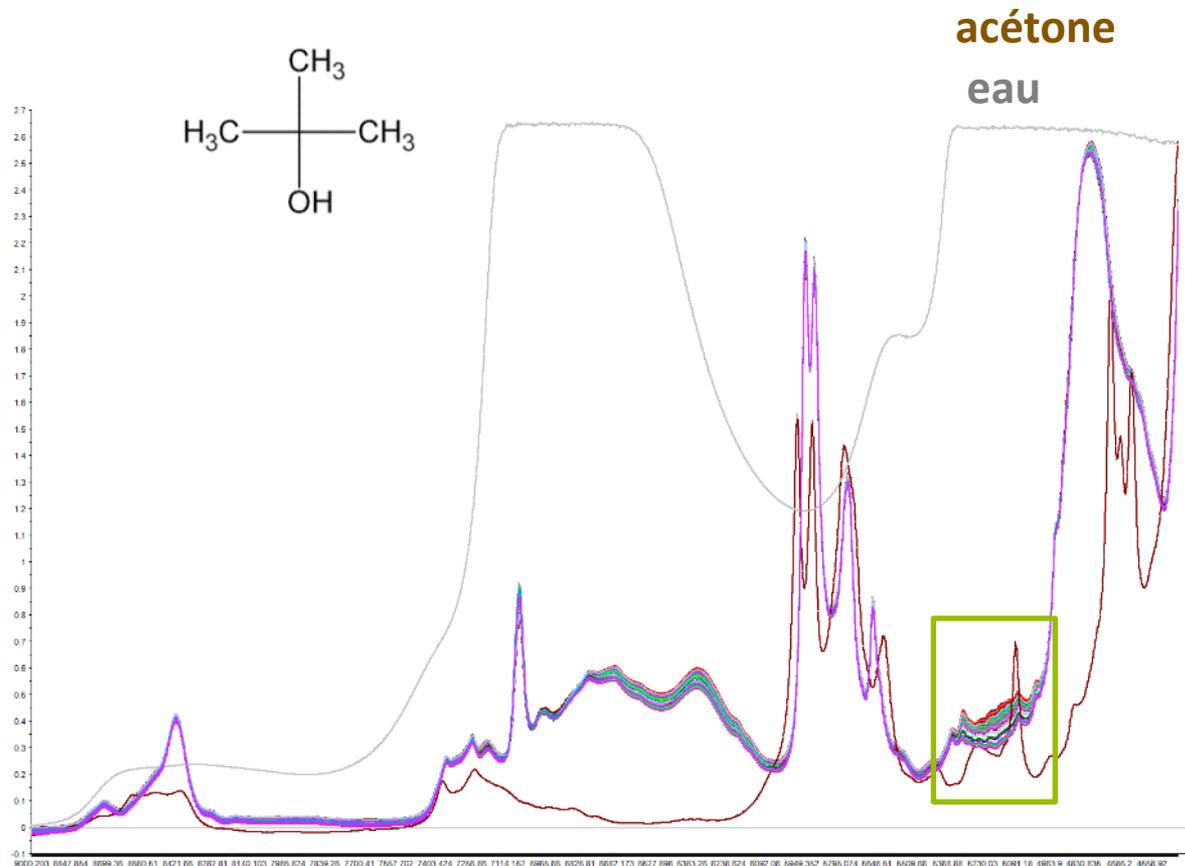
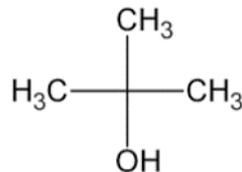
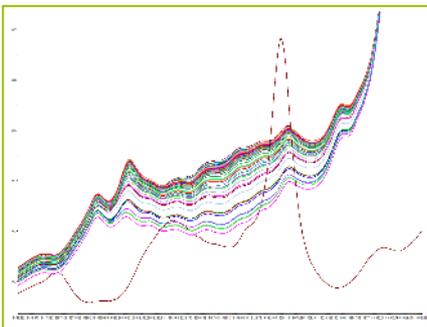
► Matériel

- MATRIX-F NIR-TF de Bruker
 - Sonde Hellma
 - Trajet optique: 5mm
 - Gamme spectrale : 12000 à 4000 cm^{-1}
 - Résolution : 4 cm^{-1}
 - Nb de scan : 64
- MB3000 FTIR de ABB
 - Sonde ATR diamant fibrée
 - Gamme: 500-4000 cm^{-1}
 - Résolution : 4 cm^{-1}
 - Nb de scan : 80



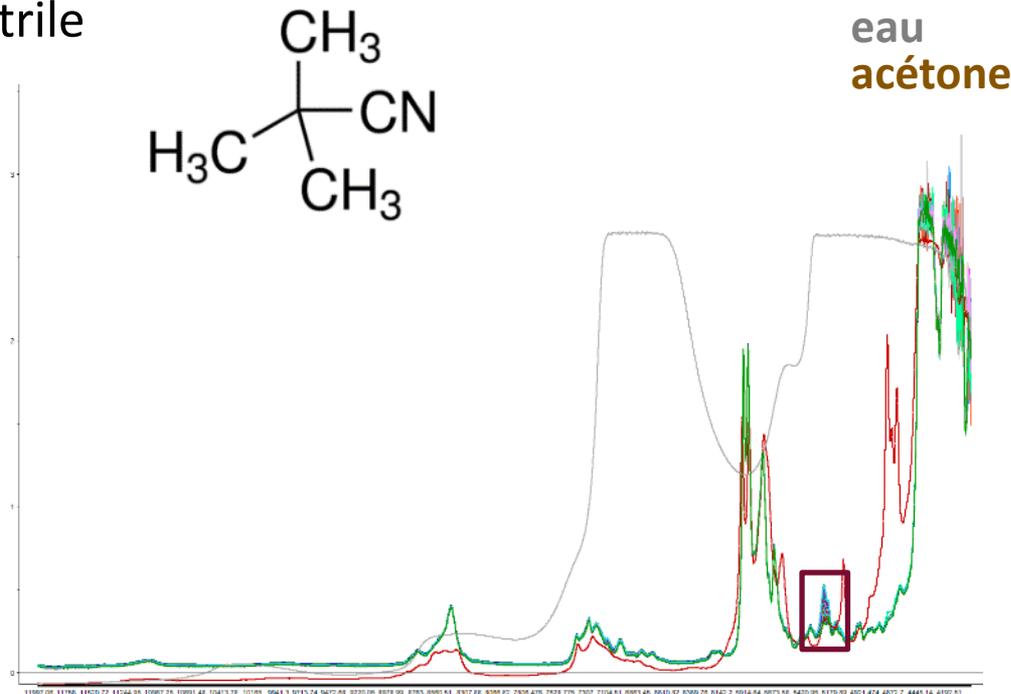
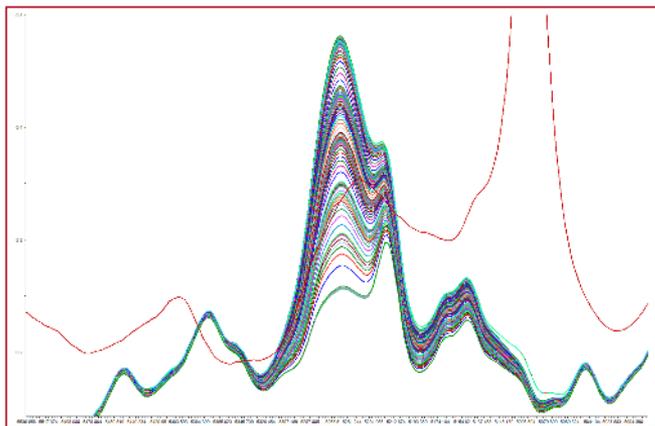
► Spectre du tert-butanol

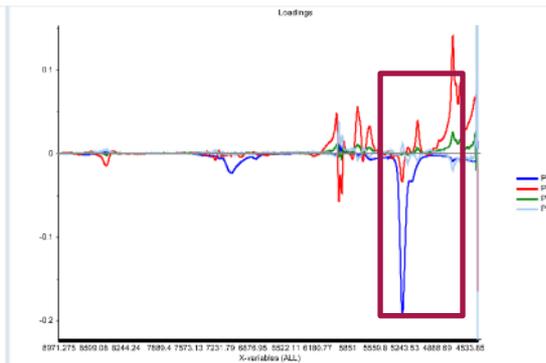
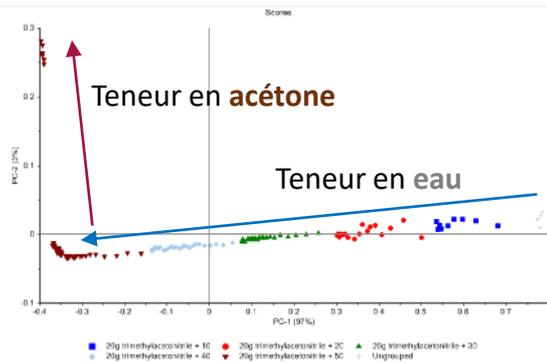
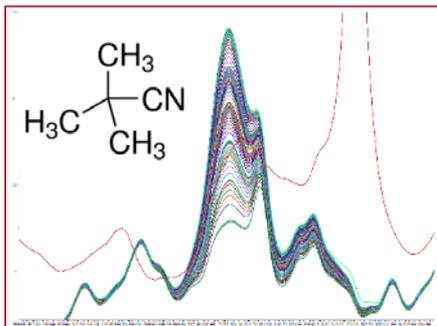
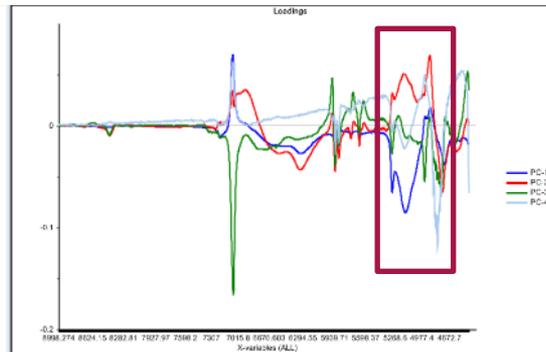
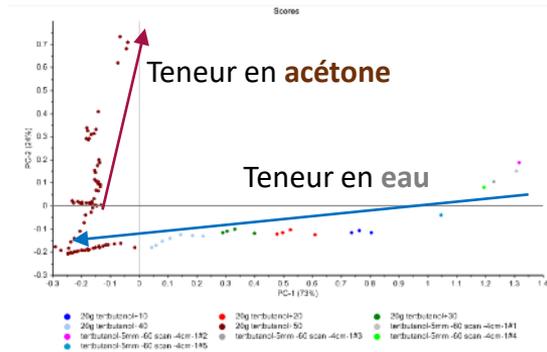
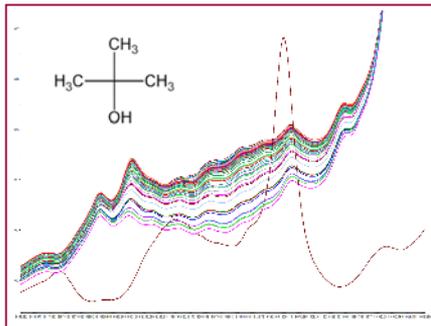
- Trace d'eau
 - 5 Ajouts de 10µL
- Trace d'acétone
 - 4 ajouts de ~12,5µL
 - puis 100,150 et 650µL



► Spectre du triméthylacétonitrile

- Trace d'eau
 - 5 Ajouts de 10µL
- Trace d'**acétone**
 - 4 ajouts de ~12,5µL
 - puis 550µL



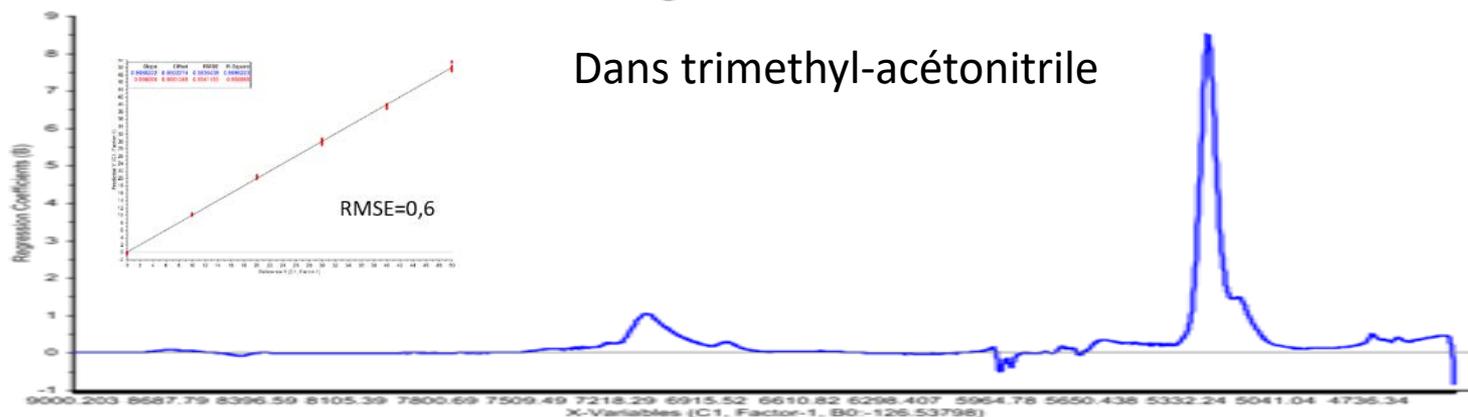


► Comparaison coefficient PLS de l'eau

Eau en μL
LV=1

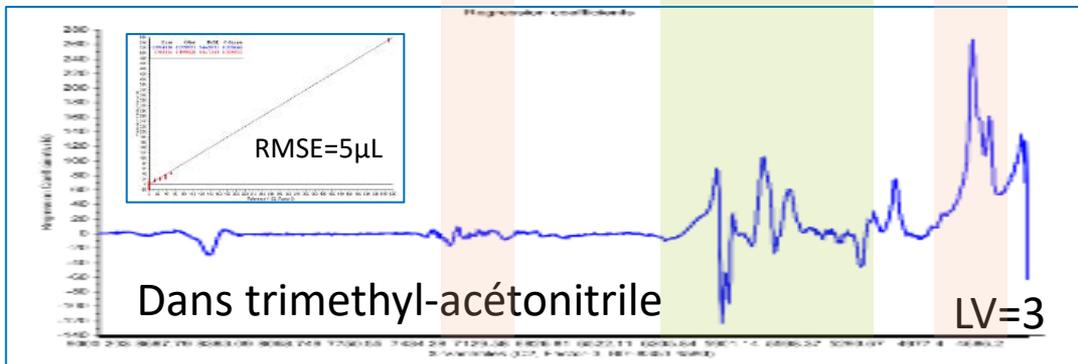
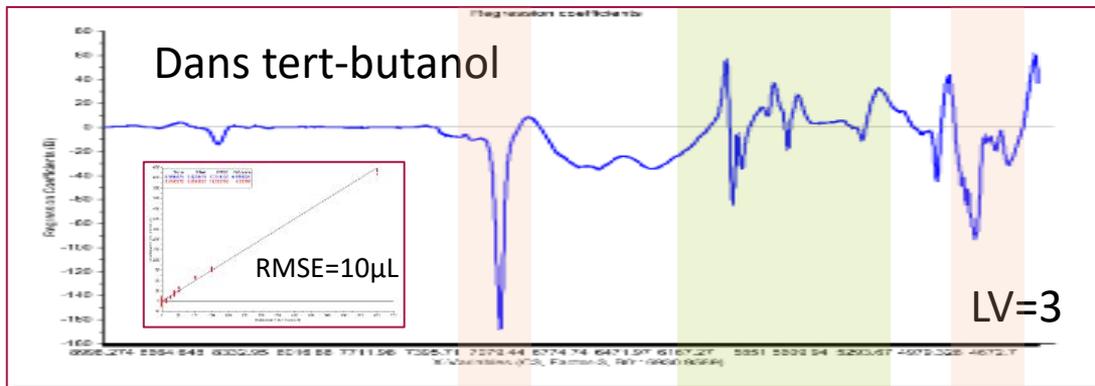


→ Très fortes interactions de l'eau avec les OH !

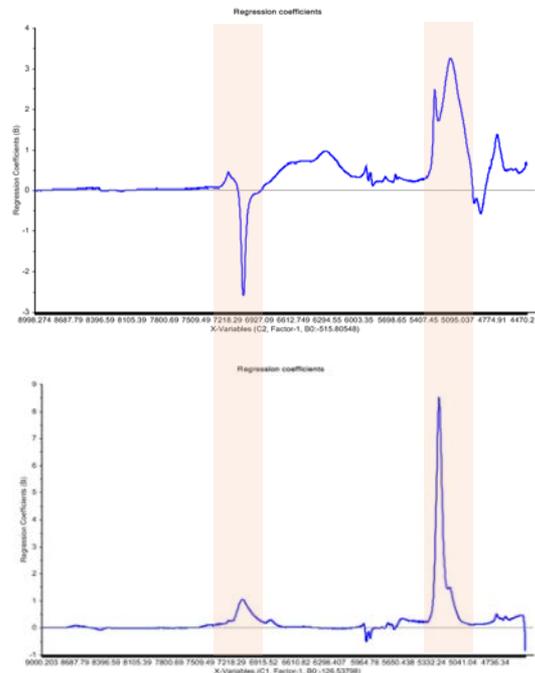


L'information exploitée n'est pas la même!

► Comparaison coefficient PLS de l'acétone

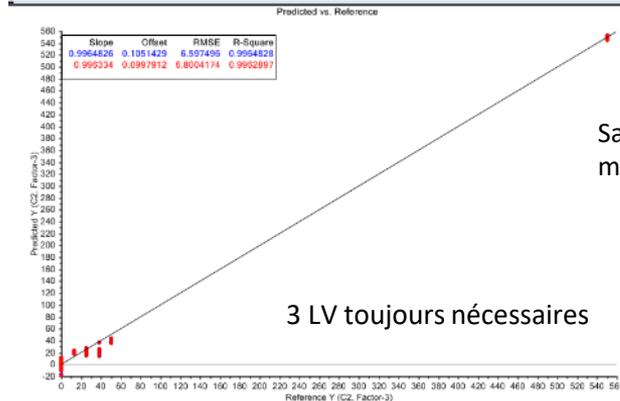
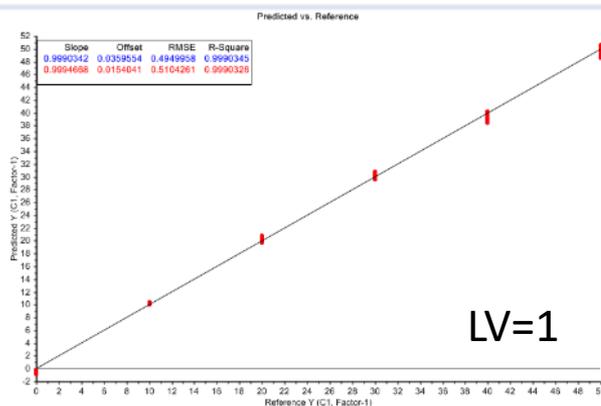
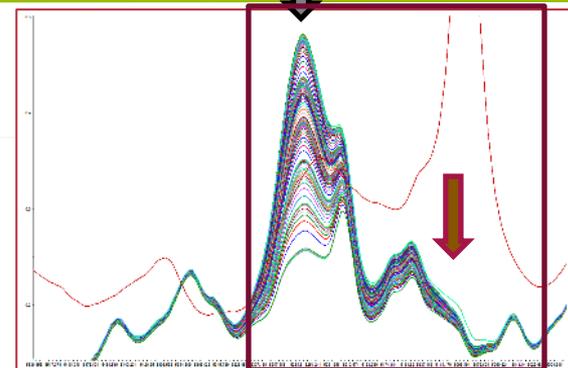
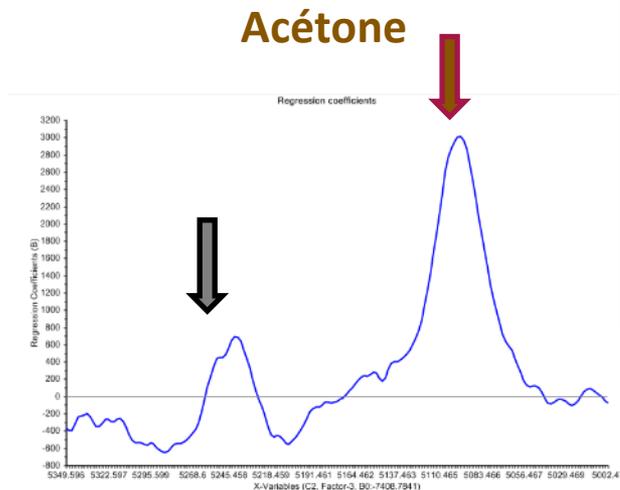
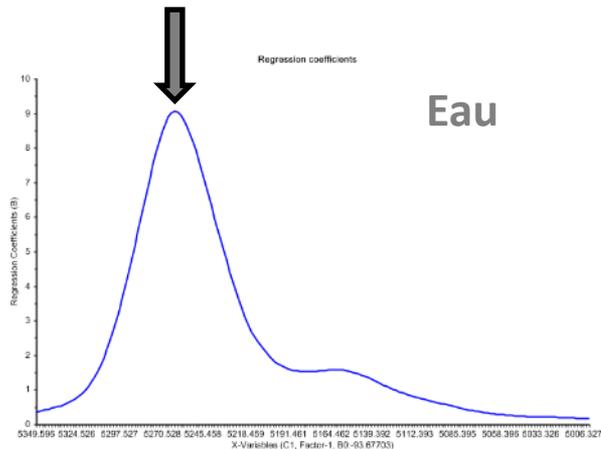


► coefficient PLS de l'eau



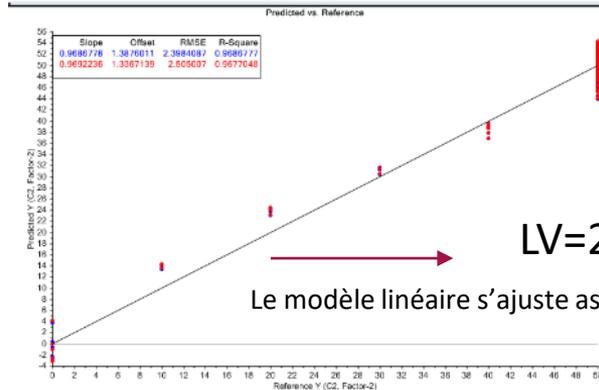
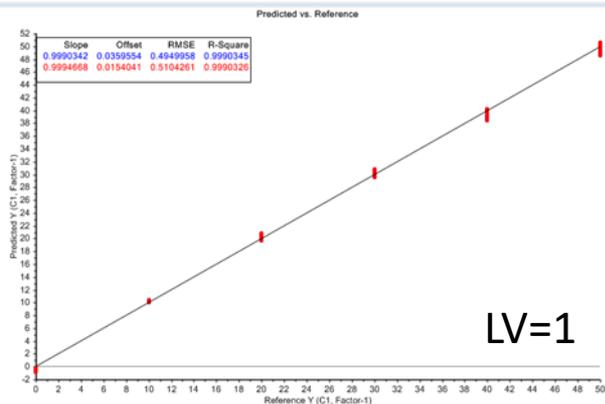
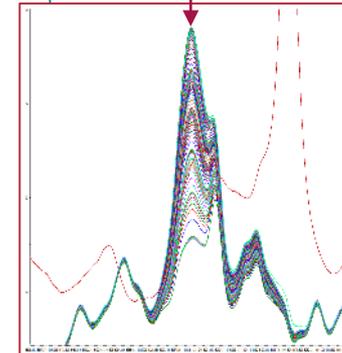
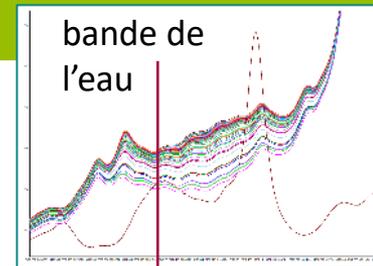
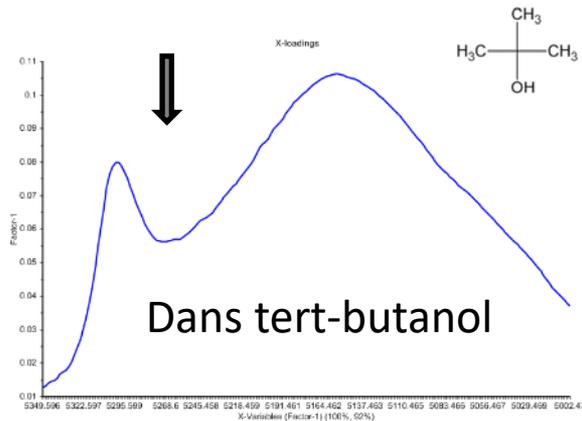
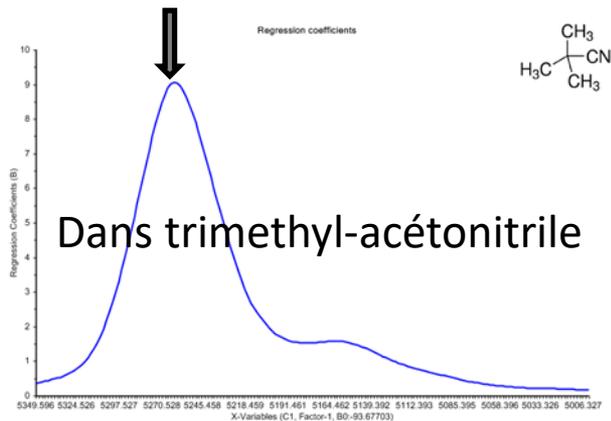


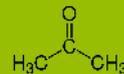
► PLS zone ciblée



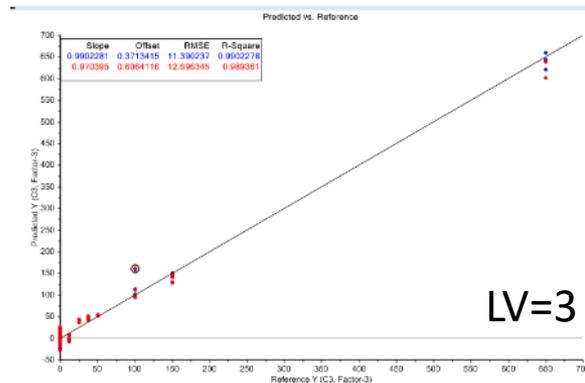
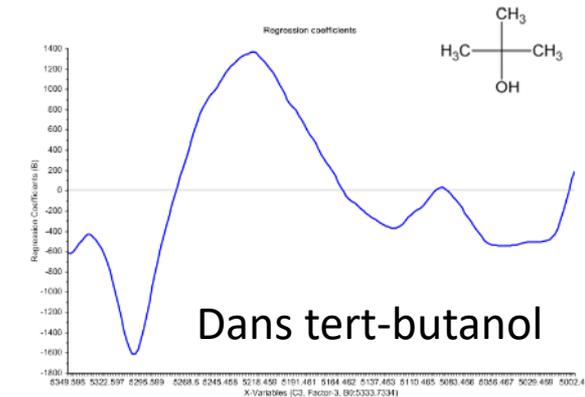
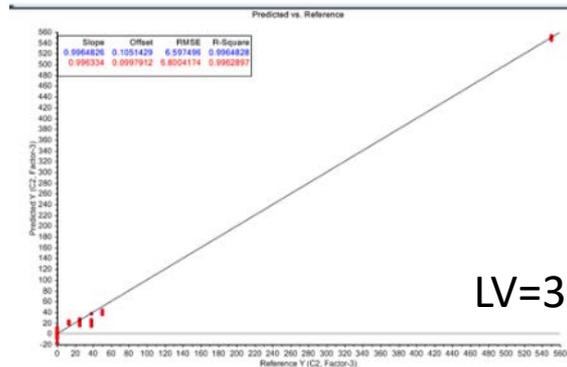
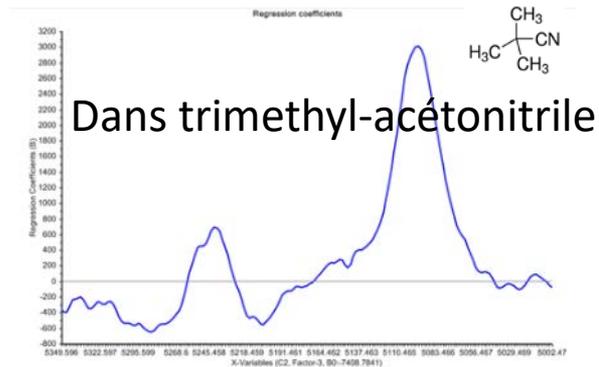
Sans ces points là le modèle est moche!

► Comparaison coefficient PLS de l'eau





► Comparaison coefficient PLS de l'acétone



Comme pour l'eau, l'information exploitée n'est pas la même!

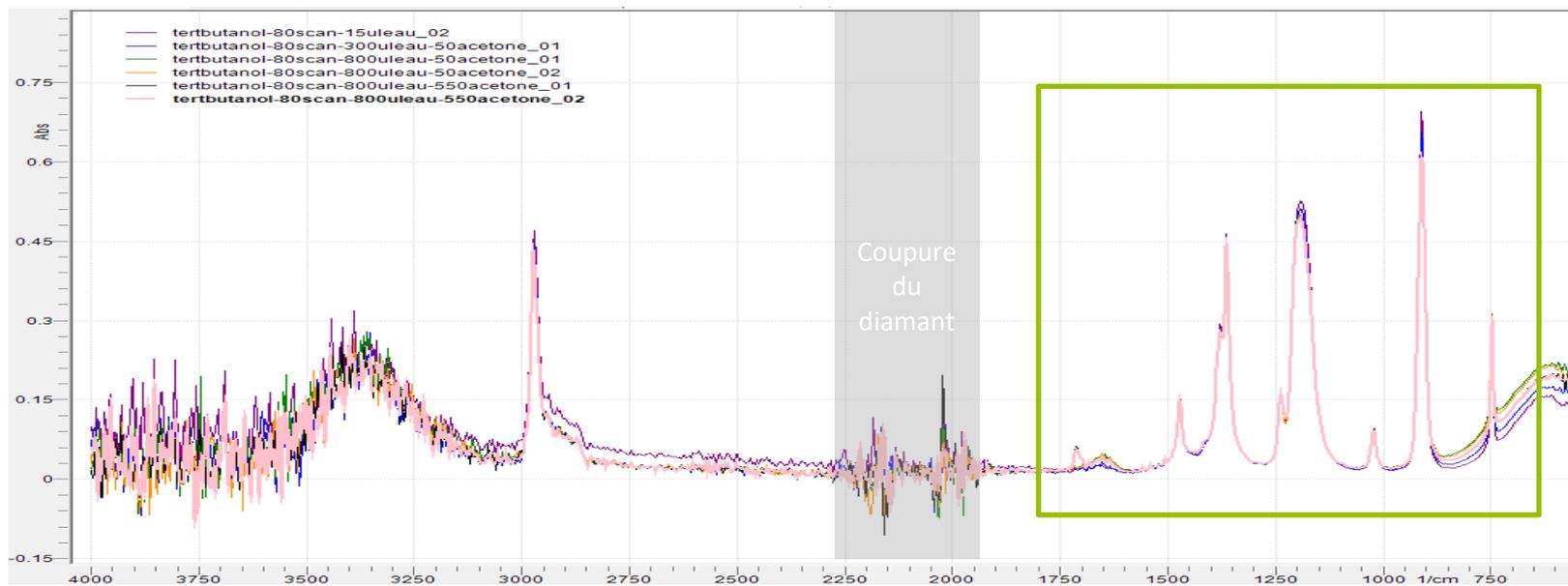
► Conclusion

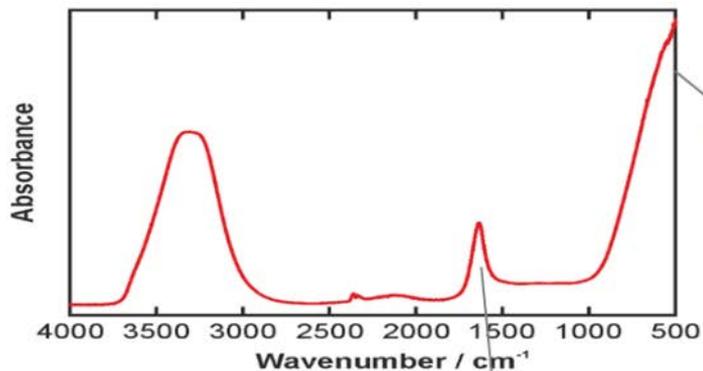
- Il a été possible de quantifier:
 - **L'eau** avec une incertitude de l'ordre de +/- 50 ppm (quel que soit la matrice a priori)
 - **L'acétone** avec une incertitude de l'ordre de +/- 500 ou 1000 ppm selon la matrice (interactions intermoléculaire, type Van der Waals...)
- Fort impact de la matrice sur le modèle → modèle pas spécifique

→ A ré-étalonner nécessairement sur le produit d'intérêt

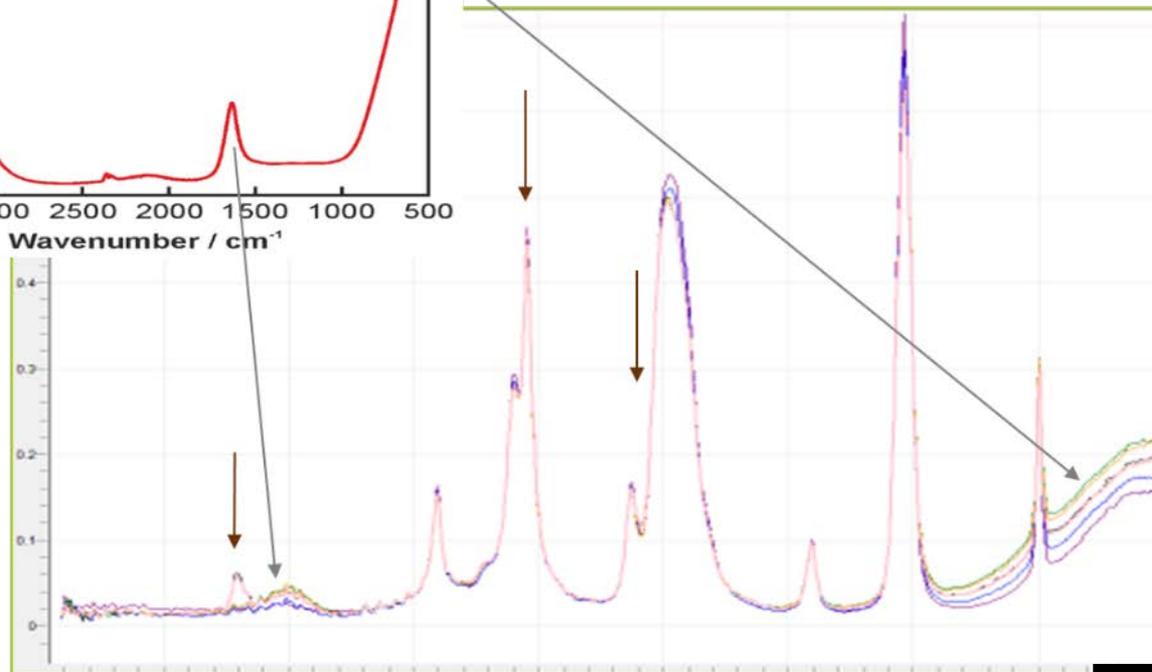


- ▶ Détection de trace d'eau et d'acétone:
 - Matrice Tert-butanol





Bandes de l'eau et de l'acétone



LOD eau $\sim 0,8\%$
LOD acétone $\sim 0,4\%$



Avoir une purge irréprochable des optiques!

► Conclusion

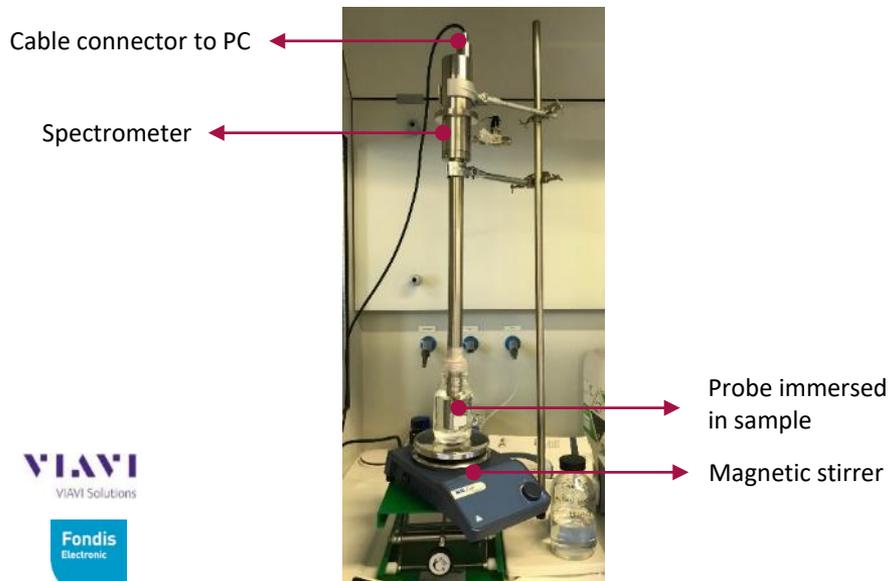
- ABB avec la sonde fibrée diamant pas concluant
- Evaluation du Keit :
 - Keit annonce
 - un meilleur S/B (que l'ABB)
 - une meilleure stabilité ...pas besoin de faire de background régulier
 - mais
 - besoin d'une purge
 - une résolution: 16cm^{-1}
 - La gamme spectrale annoncée: **850-4000** cm^{-1}



L'IR-ATR est moins sensible que le NIR en transmission

VIAVI PAT-L NIR Liquid Probe

- Wavelength range : **908 – 1676 nm** (11012 – 5966 cm^{-1})
- Integration time : 10 ms
- Operating Temperature : 0 – 40 C



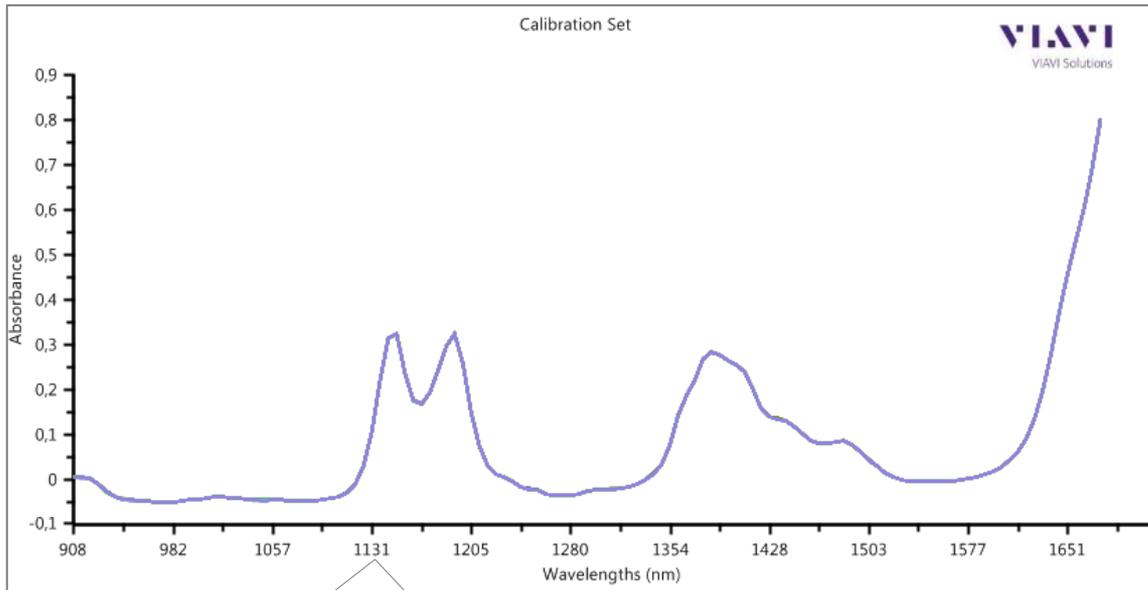
Besoin

- ▶ Dosage de trace d'eau, évaluation de la sensibilité du système
 - Charge
 - Extrait (melangé séché)
 - HPLC Acetonitrile (water content = 0,008%)

Methodology

- ▶ Sequential Addition of Pure Water
 - 5,0 ppm. 10,0 ppm. 20,0 ppm. 40,0 ppm. 60,0 ppm. 130 ppm. 200,0 ppm
 - Constant stirring with occasional change of parafilm
 - Waiting time of ~30 mins per water addition
- ▶ Volume of 200 mL Liquid Samples

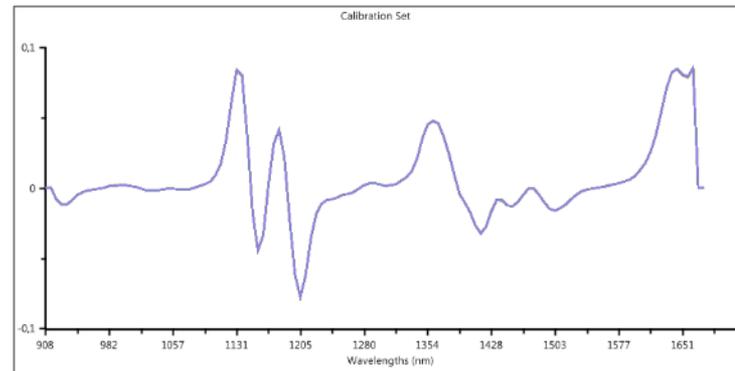
All Raw Spectra



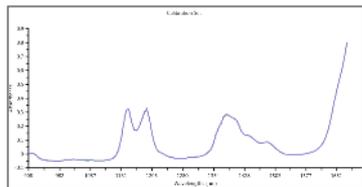
No change visible with the available visualisation resolution of the software!

- 5 ppm.
- 10 ppm.
- 20 ppm.
- 40 ppm.
- 60 ppm.
- 130 ppm.
- 200 ppm

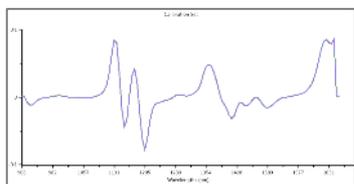
First Derivative



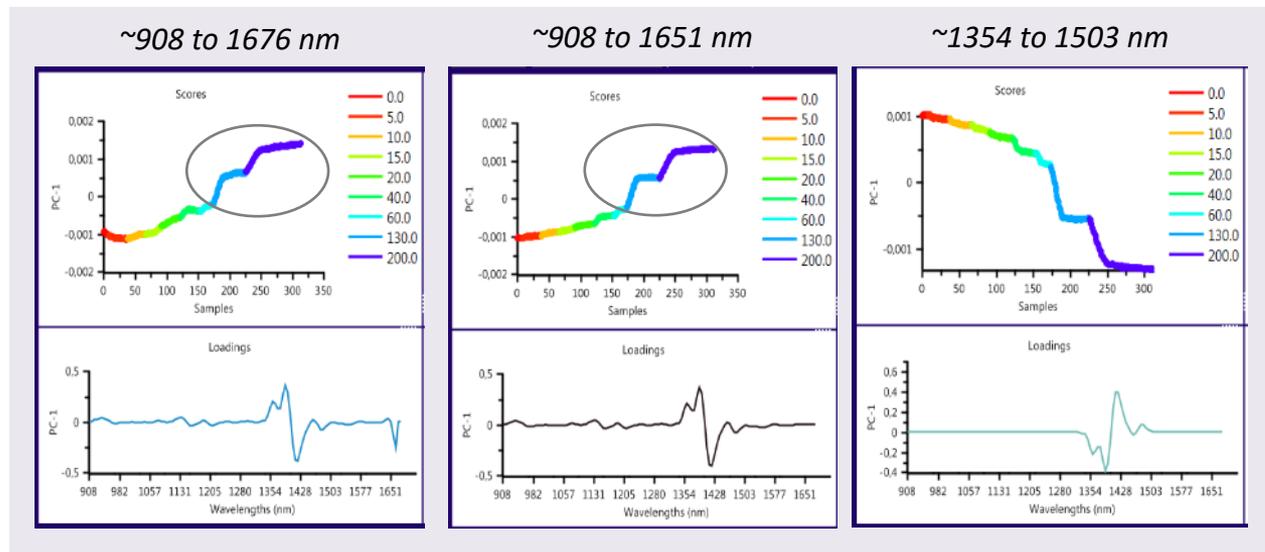
All Raw Spectra



First Derivative



First Derivative

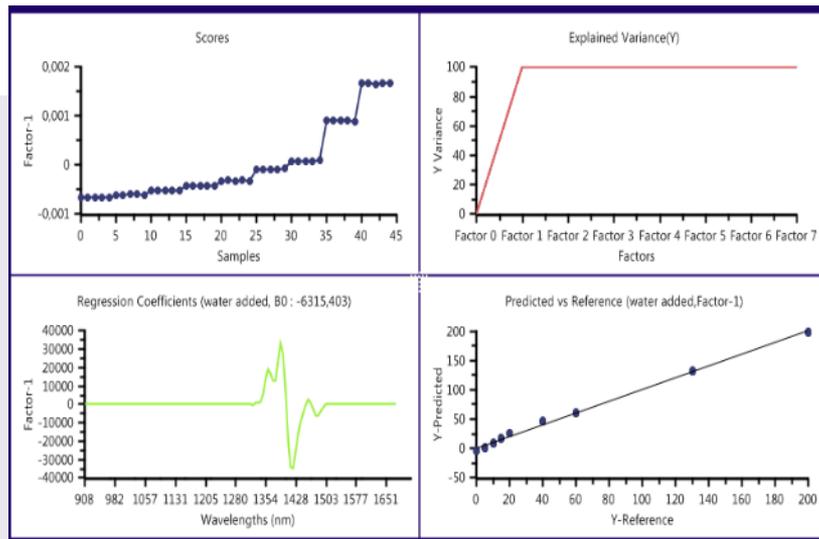


additions of water are however visible on the first PC of the PCA

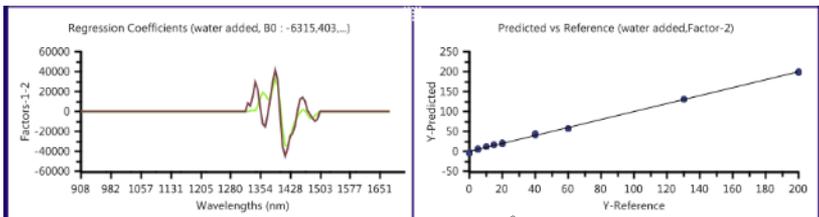
Positive - OH peak (water) at around ~1400 nm
Removal of contribution at 1676 nm gives more defined equilibrium scores plot

Procedure

- **Data Pre-treatment:** First Derivative, reduced wavelength
- Samples points used: **Last five points** of each conditions (Number of samples = 45)
- Reference data used is the theoretical **concentration of added water**
 - Range: 0,0. 5,0. 10,0. 15,0. 20,0. 40,0. 60,0. 130,0 and 200,0 ppm



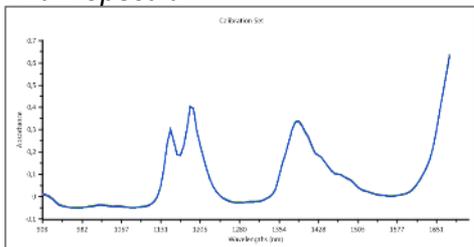
Factor 1
RMSEC : 3,56
RMSECV : 3,7



Factor 2
RMSEC : 2,05
RMSECV : 2,2

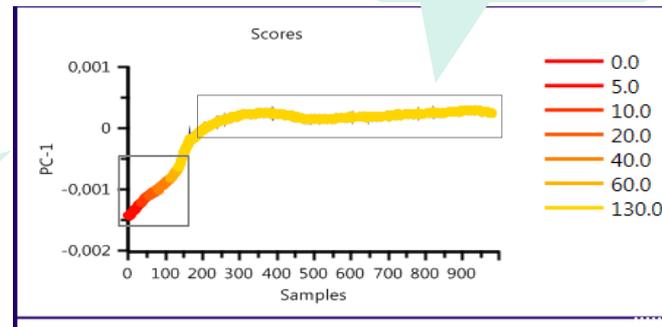
Non linear effect of water seems to be overall compensated for with a second PLS factor

All Raw Spectra → **Extrait HC**



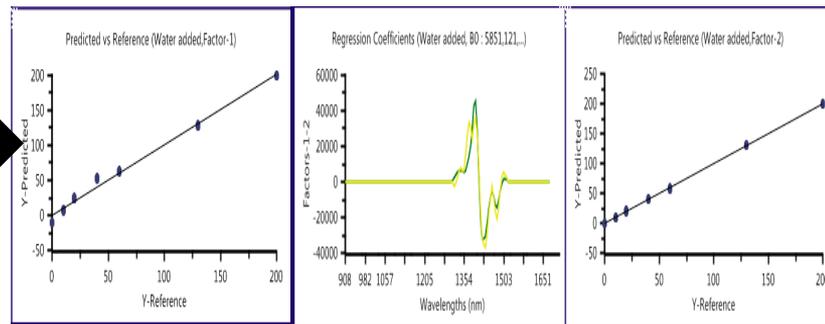
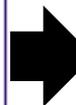
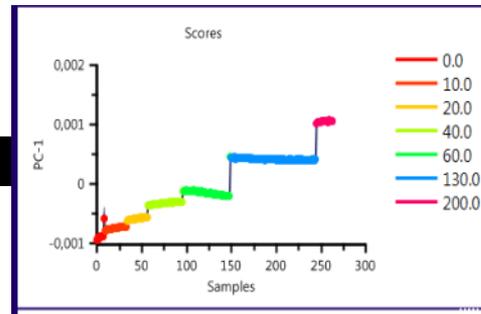
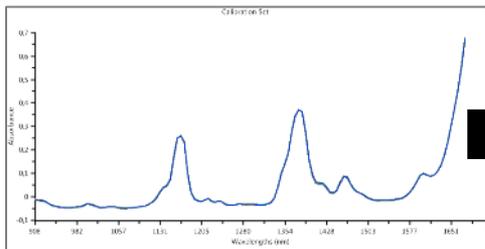
Equilibrium of water additions not reached!
Must wait more than ~30 mins to capture the equilibrium phase

Overnight acquisition



After **First Derivative** and **reduced wavelength** from ~1280 to 1503 cm

→ **Acétonitrile**



Factor 1
RMSECV : 6,5

Factor 2
RMSECV : 1,0

- ▶ Le PIR est très sensible aux interactions moléculaires
 - Linéaire, sensible Des notions à moduler !
- ▶ L'addition d'eau n'est pas simple
 - L'analyse 'en ligne' permet d'éviter bien des écueils
 - Préparer une solution séchée et une solution Pré-saturée
 - Faire une analyse de référence (ex: KF...)



Merci!

ARKEMA



Manis Gheghiani, Franck Baco-Antoniali,
Maud Rey-Bayle, Sandra Grimaldi
Kris Accuram, Charlotte Bocquelet