La spectroscopie proche infrarouge

Jean Guilment[1], Claire Longuet[2]

[1] ARKEMA, CERDATO, F-27470 Serquigny, France
[2] PCH, C2MA, IMT Mines Alès, F-30100, France

1 Introduction

La spectroscopie proche infrarouge (PIR, ou NIR – *Near InfraRed Spectroscopy*) fait partie des spectroscopies vibrationnelles au même titre que l'infrarouge moyen (MIR) et le Raman. C'est une méthode physicochimique d'analyse basée sur l'interaction entre un rayonnement lumineux dans le domaine proche infrarouge (12500-4000 cm^{-1} ou 800-2500 nm) et les molécules de l'échantillon.

Cependant, contrairement au MIR et au Raman qui s'intéressent aux vibrations fondamentales de la molécule, le PIR va sonder les harmoniques et les combinaisons de ces modes de vibration. Les spectres sont peu intenses et généralement mal résolus mais peuvent être obtenus très facilement sur des échantillons non préparés. Il en ressort une certaine complexité qui peut expliquer que cette technique soit peu enseignée dans le domaine académique alors qu'elle présente une grande attractivité dans le domaine industriel.

La spectroscopie proche infrarouge est très couramment utilisée dans un grand nombre d'industries et donne lieu à des applications analytiques très diverses. De nombreux produits peuvent être étudiés sans préparation permettant leur identification, leur classification voire leur discrimination qualitative (contrôle qualité des matières premières par exemple [1]) et des mélanges complexes peuvent être dosés avec une grande précision grâce aux méthodes chimiométriques disponibles. Le PIR permet aussi de travailler à travers des fibres optiques et ouvre donc la possibilité du contrôle en ligne des procédés dans l'industrie ou de l'analyse in vivo en médecine [2,3].

Ce chapitre présente les spécificités du PIR par rapport aux fondements théoriques de la spectroscopie vibrationnelle. Les principes de fonctionnement des spectromètres adaptés aux applications analytiques sont ensuite décrits. Les aspects concernant l'établissement d'un étalonnage ou d'une classification sont succinctement exposés

(voir les développements dans le chapitre « Chimiométrie »). La dernière partie est consacrée à des exemples d'applications analytiques

2 Historique

La découverte de la région du proche infrarouge est attribuée à William Herschel en 1800. Mais il fallut attendre 1881 pour qu'Abney et Festing enregistrent les spectres de plusieurs liquides organiques et 1905 pour que Coblentz enregistre les spectres de 19 substances et postule que ces bandes puissent faire partie d'une série d'harmoniques. Initialement pour des raisons théoriques et instrumentales (prisme en quartz), Kaye avait assigné la zone 3,5 à 0,7 μm (soit 2800 à 14285 cm^{-1}) au proche infrarouge. Mais cette région contient des vibrations fondamentales CH, OH, NH de forte absorptivité qui masquent les harmoniques même assez intenses comme $2 \times \nu_{C=O}$ vers 3400 cm^{-1}. La dernière vibration fondamentale $\upsilon_{H\text{-}F}$ se trouvant vers 3960 cm-1, on attribuera donc généralement la zone 4000 à 12500 cm^{-1} au proche IR (2500 – 800 nm). Les bandes de combinaisons et harmoniques sont 10 à 1 000 fois moins intenses que les bandes fondamentales.

La première application analytique du PIR a été développée en 1962 par Karl Norris [4]. Dans cette première étude, les auteurs décrivent une méthode permettant de mesurer la teneur en eau d'échantillons de céréales. L'eau était d'abord extraite des grains par dissolution dans le méthanol et les mesures spectrales effectuées en transmission sur l'extrait méthanoïque. En 1968, Ben-Gera et Norris ont montré qu'il était possible d'obtenir des spectres en réflexion diffuse qui soient exploitables directement sans extraction [5]. Ils ont également eu l'idée d'utiliser la régression linéaire multiple pour établir les équations prédictives liant les valeurs spectrales aux analyses de laboratoire.

En 1972, sous la conduite de P. Williams, la technique PIR a été adoptée comme méthode d'analyse de routine de la protéine dans le blé en remplacement du dosage de Kjeldahl permettant d'éviter l'utilisation de réactifs chimiques fortement agressifs ! Un peu après, J. S. Shenk [6] a également développé le concept de réseau de spectromètres dans lesquels les appareils sont interconnectés et sont étalonnés de manière à donner exactement la même réponse spectrale. Un gros travail a été fait sur la vérification du bon fonctionnement des appareils et le transfert des équations d'étalonnage d'un spectromètre à un autre.

À partir de cette période, les constructeurs ont mis sur le marché de nombreux types de spectromètres (à filtres, à monochromateur, à transformée de Fourier…) consacrés aux applications analytiques les plus diverses. Plus récemment, les progrès de la chimiométrie donnent des outils efficaces pour extraire l'information utile présente dans les données spectrales.

Depuis les années 1990, sous l'impulsion des grands groupes industriels, la technique connaît un développement continu notamment dans le domaine de la chimie, de la pharmacie, du pétrole et des polymères. Cependant, l'enseignement du PIR reste très limité dans les départements de chimie des universités européennes où généralement seuls l'infrarouge moyen et le Raman sont présentés.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

En 2004, la Food and Drug Administration (FDA) a décidé de donner une nouvelle dynamique au secteur pharmaceutique en incitant les industries et les laboratoires à la mise en place d'un nouveau concept dédié à l'amélioration des procédés de production et de R&D : le PAT (*Process Analytical Technology*). L'utilisation d'outils d'analyse en temps réel est mise en avant et devrait aboutir à une meilleure connaissance de la chaine de production afin de permettre une maitrise des procédés et une optimisation de la productivité. Dans ce cadre, les spectroscopies proche infrarouge et Raman sont apparues comme des outils analytiques particulièrement appropriés car ils permettent la réalisation d'analyses rapides, non destructives et sans contact.

3 Une technique complémentaire des spectroscopies IR et Raman

Lorsqu'on trace un spectre d'absorption sur toute la gamme de l'infrarouge (0-12500 cm^{-1}), on obtient généralement un nombre de bandes plus important que celui prévu par la formule « 3 N-6 » avec N nombre d'atomes. Ceci est dû en premier lieu aux bandes dites « harmoniques » qui sont des transitions entre l'état fondamental et les états énergétiques supérieurs de l'oscillateur à condition qu'il soit anharmonique [7]. En plus des harmoniques, les bandes de combinaisons, résultant de l'interaction de deux ou plusieurs modes de vibration pour un même groupe fonctionnel, donnent lieu à une absorption dans le proche infrarouge. Dans ces transitions, un photon excite deux ou plusieurs vibrations simultanément en augmentant le nombre quantique de chaque niveau énergétique. Le photon qui a la bonne énergie ($E = h\nu$) induira une transition à une fréquence approximativement égale à la somme ou au produit des fréquences des transitions qui existent indépendamment. Ceci résulte de la forme de la courbe d'énergie potentielle anharmonique (potentiel de Morse).

Les groupements chimiques présentant une absorption dans la région du PIR sont principalement de la forme X-H, où X correspond aux atomes de carbone, d'oxygène ou d'azote, et H désigne l'atome d'hydrogène. D'une manière générale, il est plus difficile d'interpréter les spectres PIR que leur équivalent dans la région de l'infrarouge moyen. Cependant, la région du PIR est bien adaptée au développement des applications analytiques.

3.1 Possibilité d'analyser les échantillons sans préparation

Contrairement à la spectroscopie MIR, l'enregistrement des spectres PIR ne nécessite généralement pas de préparation en raison de la faible intensité des spectres. On peut observer sur la Fig. 1 les bandes fondamentales sur le spectre MIR (partie droite) et les bandes harmoniques et de combinaison sur le spectre PIR (partie gauche).

Le polyéthylène est caractérisé en MIR par des vibrations de valence des CH_2 : $\upsilon_a CH_2 = 2920\ cm^{-1}$ et $\upsilon_s CH_2 = 2850\ cm^{-1}$ et une vibration de déformation à $1459\ cm^{-1}$.

Ces bandes sont saturées sur le spectre du film de 300 microns. Elles ne sont accessibles en MIR que sur un film très mince (<30 microns) ou par analyse ATR.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

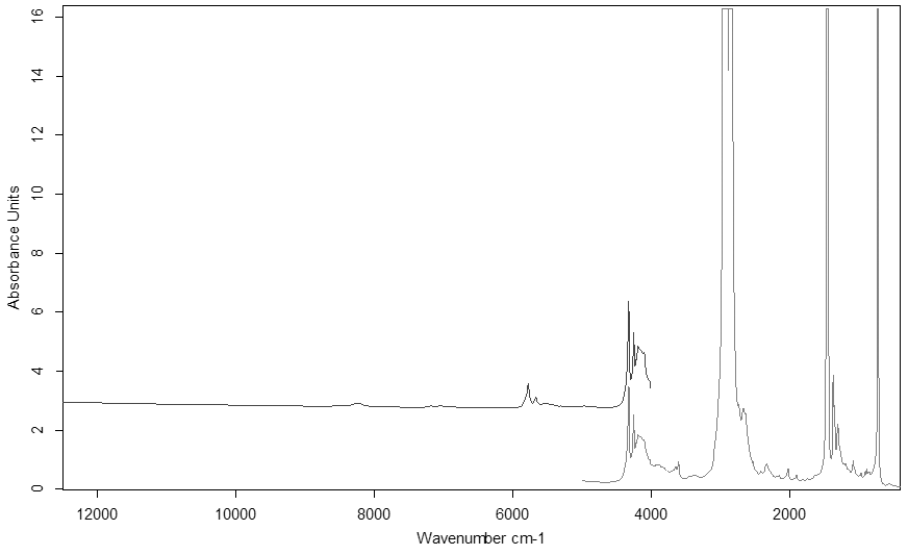


Figure 1 – Spectre d'absorption MIR et PIR d'un film de 300 µm de polyéthylène. Le spectre PIR est décalé vers le haut pour une meilleure observation

Dans le spectre PIR du film de PE de 300 microns, toutes les bandes sont observables sans saturation. Les bandes de combinaison à 4324 cm^{-1} et à 4251 cm^{-1} sont situées à des valeurs un peu plus faibles que la simple somme des nombres d'onde ($\upsilon + \delta$), soit 4379 cm^{-1} et 4309 cm^{-1} en raison de l'anharmonicité.

De même, on peut observer les bandes de premières harmoniques à 5665 cm^{-1} et 5777 cm^{-1} (au lieu de $2\times2850 = 5700$ cm^{-1} et $2\times2920 = 5840$ cm^{-1}).

L'absorption dans la zone du proche infrarouge est beaucoup plus faible que dans l'infrarouge moyen. Ceci explique en partie l'absence de prise en considération de cette zone du spectre pendant très longtemps. Aujourd'hui, la faible intensité des bandes harmoniques et de combinaison est plutôt considérée comme un avantage permettant d'étudier directement en transmission ou en réflexion diffuse des échantillons pouvant aller jusqu'à plusieurs millimètres d'épaisseur.

L'intensité des vibrations varie de 1 à plusieurs ordres de grandeur lorsque l'on passe des bandes fondamentales aux harmoniques supérieures. Par exemple pour une cellule d'un millimètre, l'absorbance de la liaison CH du Chloroforme liquide sera d'environ 17 pour la vibration fondamentale ; 1,5 pour le première harmonique, 0,05 pour la seconde et seulement 0,002 pour la troisième, ce qui permet d'utiliser des trajets optiques assez longs adaptés à la problématique industrielle à traiter.

Sur la Fig. 2, on voit que l'on peut travailler en transmission sur des échantillons de polyamide allant jusqu'à 20 mm en fonction de la gamme spectrale utilisée alors que sur la Fig. 3, la réflexion diffuse semble limitée à des épaisseurs ou tailles d'échantillons beaucoup plus faibles (quelques centaines de microns dans la zone des premières harmoniques).

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

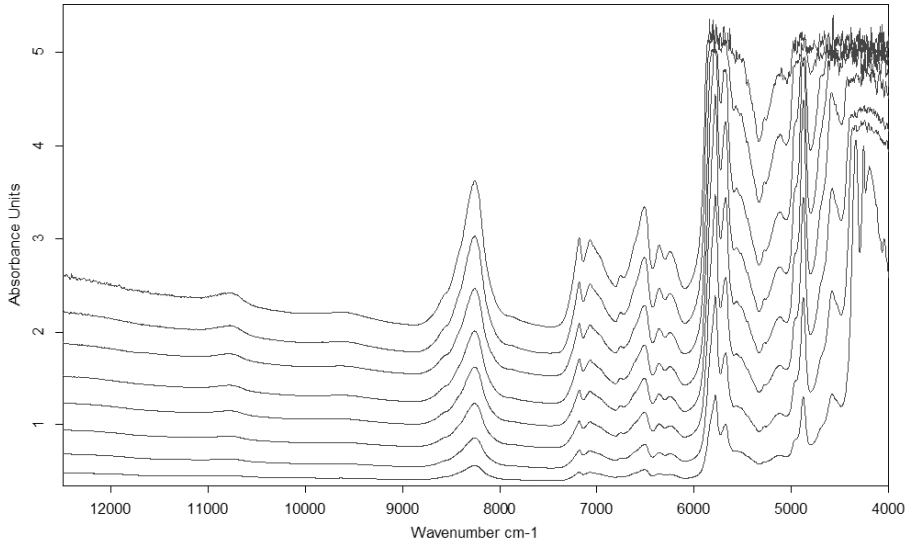


FIGURE 2 – Spectres d'absorption de plaques de polyamide : de 2 à 20 mm enregistrés en transmission (de bas en haut)

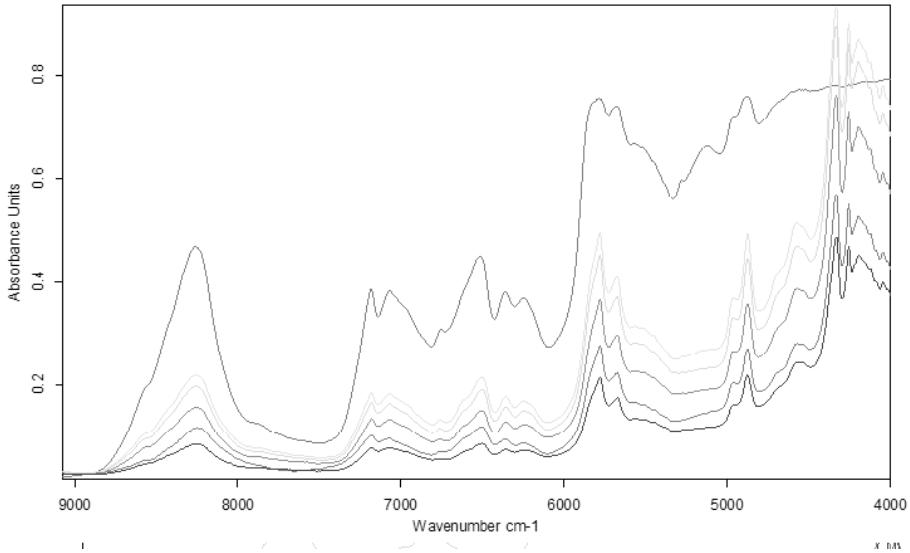


FIGURE 3 – Spectre d'absorption de poudres de polyamide : de 20 à 120 microns (spectres à partir du bas dans l'ordre croissant) et de granulés de quelques mm (spectre du haut) enregistrés en réflexion diffuse

Dans le cas de la réflexion diffuse, nous observons, en plus d'un effet dû à la taille des particules, un effet de ligne de base et un effet de saturation du spectre dû à la perte de signal lumineux par la diffraction (Fig. 4).

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

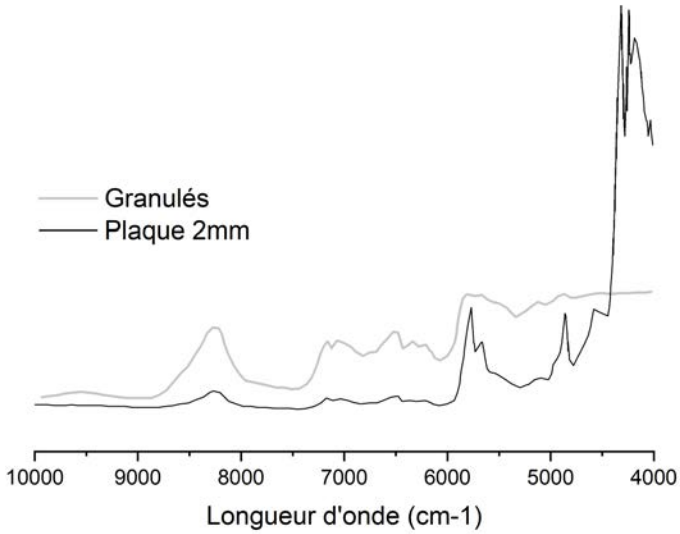


FIGURE 4 – Spectre d'absorption de polyamide. Haut : granulés de quelques mm enregistrés en réflexion diffuse. Bas : plaque de 2 mm enregistrée en transmission

3.2 Analyse qualitative

L'utilisation de la spectroscopie proche infrarouge ayant débuté dans le domaine de l'agrochimie, on retient souvent que les spectres sont composés de bandes larges (présence importante d'eau) et sont très difficilement interprétables d'un point de vue spectroscopique. On en conclut donc assez rapidement qu'il est nécessaire de faire appel à la chimiométrie et que la spectroscopie PIR ressemble à une boite noire.

Sans minimiser l'apport de la chimiométrie pour extraire l'information des spectres, il est cependant intéressant de regarder ceux-ci d'un peu plus près. Par exemple, sur la Fig. 5, il est facile, sans intervention mathématique, d'identifier les bandes aromatiques du xylène (4605, 5950, 8720 cm^{-1}) par rapport au spectre du pentane ou les contributions des vibrations OH dans le spectre de l'éthanol (4800, 5150, 6330, 6756 cm^{-1}). Par rapport aux spectres MIR ou Raman, les différences sont même souvent exaltées par le facteur multiplicatif inhérent au passage de vibrations fondamentales aux harmoniques.

Si on s'intéresse à l'étude des polymères, la classification par familles est aussi relativement aisée. Sur la Fig. 6a, la différence entre le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP) est très marquée sur le massif des harmoniques des CH autour de 5800 cm^{-1} (présence majoritaire de CH_2 dans le PE ou de CH_3 dans le PP).

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

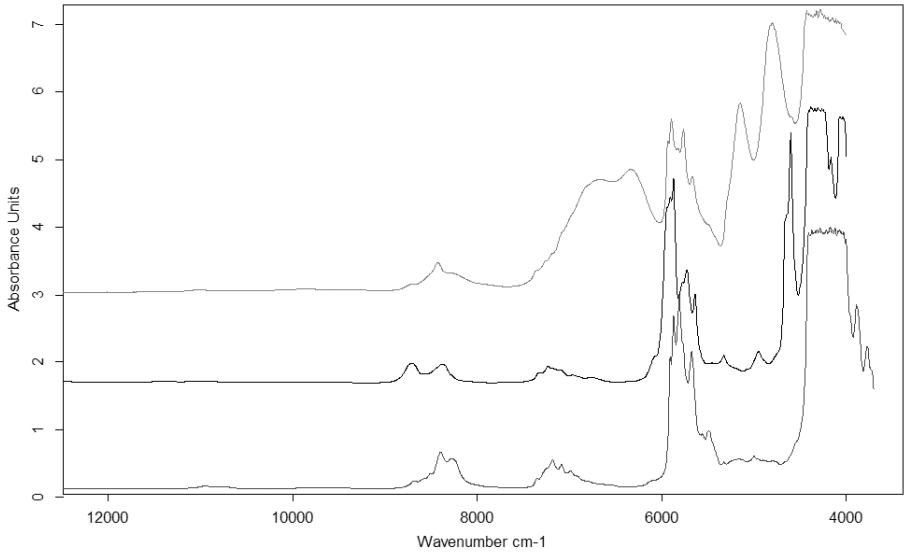


Figure 5 – Spectres d'absorption PIR (bas : Pentane, milieu : Xylène, haut : Ethanol)

Une étude plus fine permet d'identifier (et donc de quantifier) la présence d'un copolymère PE dans le PP (Fig. 6b). Cette possibilité est assujettie à l'obtention de spectres de bonne qualité et avec une résolution spectrale suffisante pour bien séparer les contributions

3.3 Analyse quantitative

La facilité d'obtention des spectres PIR avec un rapport Signal sur Bruit très important, sans préparation d'échantillons et à l'aide de fibres optiques à base de silice, en fait une technique de choix pour l'analyse quantitative.

Il faut quand même tempérer cet avantage par quelques constatations importantes à prendre en compte :

- Tout d'abord, la loi de Beer-Lambert est systématiquement fausse dans le cas du PIR puisqu'elle ne s'applique qu'à des milieux très dilués et sans interactions. Il n'en reste pas moins qu'il existe une relation de proportionnalité entre le signal PIR et les concentrations.
- Le signal proche Infrarouge est fortement influencé par l'état physique des échantillons (granularité, cristallinité, forme des objets, couleur, etc.). Ceci peut être un avantage si l'on souhaite prédire ces propriétés mais demande une collecte de spectres de produits très importante si on veut rendre une analyse quantitative indépendante de ces propriétés physiques.
- Finalement, l'information spectrale très riche en PIR est souvent convoluée et il est nécessaire de faire appel à des outils de chimiométrie pour établir des modèles quantitatifs robustes et fiables (Voir chapitre consacré à ce sujet).

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

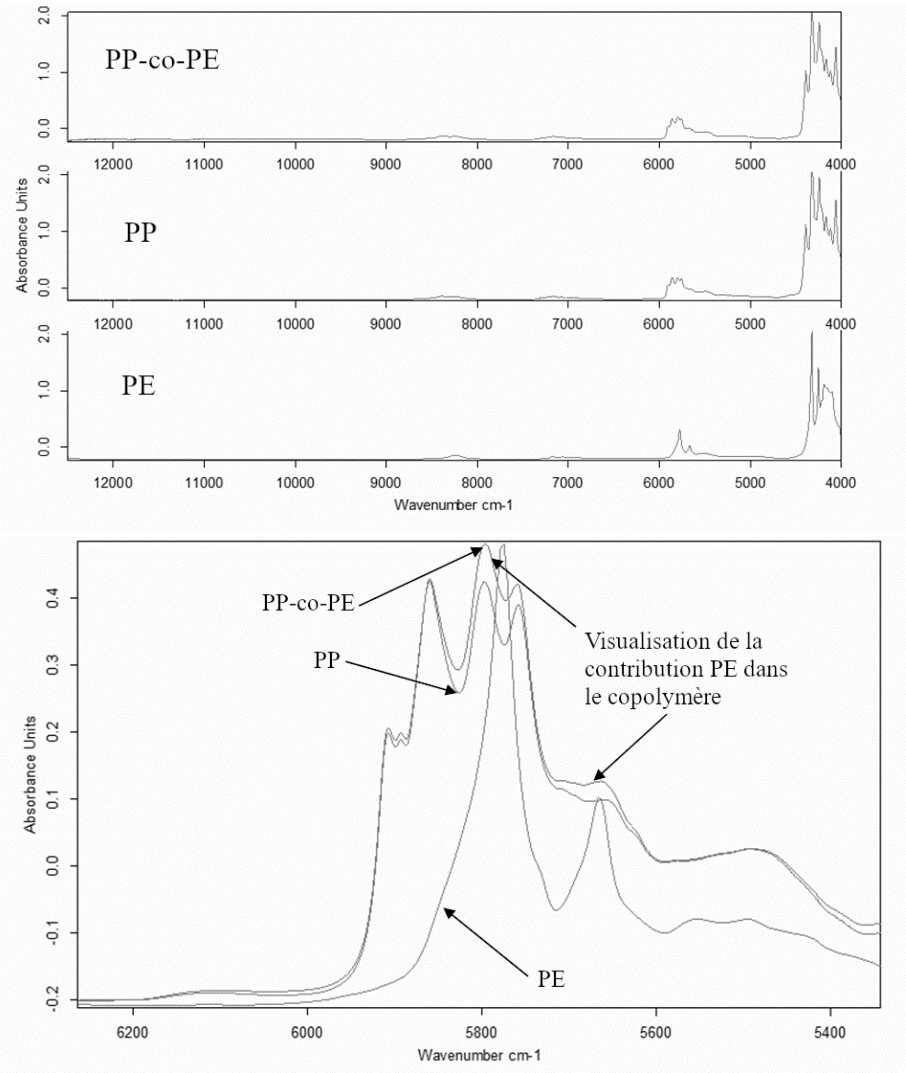


FIGURE 6 – (a) Spectres d'absorption PIR de polyoléfines, (b) Spectres d'absorption PIR de polyoléfines (agrandissement)

Une fois ces points pris en considération, la spectroscopie proche infrarouge est de loin la meilleure méthode spectroscopique pour réaliser des analyses quantitatives.

4 Instrumentation

Contrairement au moyen infra-rouge, où les appareils à transformée de Fourier ont supplanté les autres techniques, en proche infra-rouge on trouve une grande diversité d'appareils fonctionnant sur des principes différents. La description des techniques

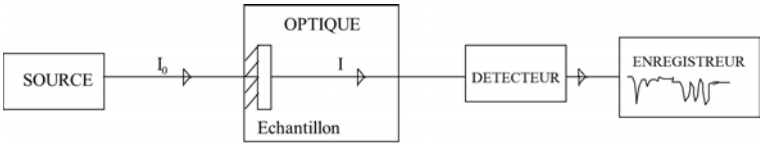
Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

présentées dans ce paragraphe n'est pas exhaustive mais essaie de couvrir les grandes catégories rencontrées dans le monde industriel.

4.1 Principe de fonctionnement général

Un spectromètre comprend au moins quatre parties essentielles :

- une source lumineuse (brillance, gamme spectrale) ;
- un système de séparation de la lumière polychromatique en ses différentes longueurs d'onde individuelles (gamme spectrale, résolution, rapidité) ;
- un système permettant de présenter l'échantillon ;
- un ou plusieurs capteurs photosensibles (gamme spectrale, résolution, rapidité).



Et généralement un système informatique de capture et de traitement des données plus ou moins sophistiqué.

Le principe de fonctionnement peut être très différent d'un instrument à un autre, mais on peut les distinguer par familles en fonction du type de monochromateur ou du type de détecteur (voir tableau 1 ci-dessous).

Tableau 1 – Possibilités de combinaisons monochromateurs / détecteurs et leur utilisation en spectroscopie vibrationnelle.

		Détecteur		
		Mono élément	Barrette	Matrice
Séparateur de longueurs d'onde	Dispersif	Point par point et λ par λ	Spectre entier par point ou ligne à chaque λ	Spectre entier par ligne ou image à chaque λ
		Temps de mesure proportionnel à $n_x \times n_y \times n_\lambda \times t$	Temps de mesure proportionnel à $n_x \times n_y$ (ou n_λ) $\times t$	Temps de mesure proportionnel à n_{xy} (ou $n_{\lambda)} \times t$
	Utilisation	Raman, PIR	Raman, PIR	Raman , MIR, PIR
	Interférométrique	Spectre entier par point	Spectre entier par ligne	Spectre entier pour chaque pixel image
		Temps de mesure proportionnel à $n_x \times n_y \times t$	Temps de mesure proportionnel à $n_x \times t$	Temps de mesure proportionnel à t
	Utilisation	MIR, PIR, FT-Raman,	MIR	MIR, PIR

Dans les appareils dispersifs (séparation des longueurs d'onde), les absorptions lumineuses peuvent être mesurées les unes après les autres, en balayant la région spectrale dans un ordre séquentiel ou de façon multiplexée en utilisant des barrettes ou des

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

matrices de détecteurs (par exemple : CCD). Les instruments typiques de ce groupe sont les spectromètres à filtres optiques ou à monochromateur.

Dans les spectromètres interférométriques, le capteur photosensible reçoit simultanément l'information correspondant à plusieurs longueurs d'onde. Cette information doit ensuite être extraite par exemple à l'aide d'une transformée de Fourier (Appareils appelés FT-IR ou FT-NIR). Le couplage d'un appareil interférométrique avec un détecteur de type matriciel permet de faire de l'imagerie hyper spectrale.

On peut aussi trouver des appareils avec plusieurs sources monochromatiques (LED : light-emitting diodes/ diodes électroluminescentes) pouvant être activées séquentiellement ou simultanément suivant un codage.

4.2 Différents types d'appareils

Nous présentons ici le principe de fonctionnement de quelques spectromètres qui représentent la majorité des instruments actuellement commercialisés.

4.2.1 Photomètre à filtres

Ce sont des appareils à longueurs d'onde fixes ; le nombre de filtres (entre 2 et 20) limite le choix des fréquences disponibles (Fig. 7). Ce sont des appareils robustes, très répandus dans l'agroalimentaire et surtout destinés à des applications de routine tant au laboratoire qu'en contrôle et régulation on-line comme par exemple le dosage de l'eau et la régulation du séchage. La qualité des filtres interférentiels joue un rôle prépondérant ; en général le rapport signal/bruit est excellent. Par contre, ces appareils sont dédiés à une application et ne permettent pas d'évolution une fois calibrés.

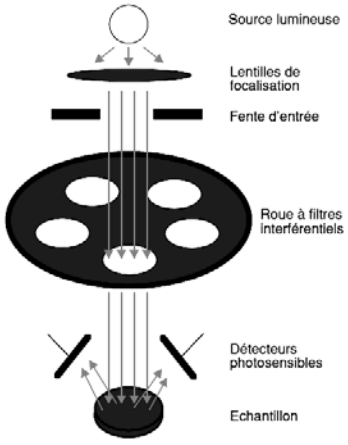


Figure 7 – Schéma d'un appareil dispersif à filtres

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

4.2.2 Spectrophotomètre à réseau

Ces appareils de type dispersif utilisent généralement un réseau pour séparer les longueurs d'onde et obtenir un spectre continu avec une bonne résolution pour le proche infrarouge (quelques nm). Leur détecteur peut être monocanal (Fig. 8a) ou multicanal (Fig. 8b).

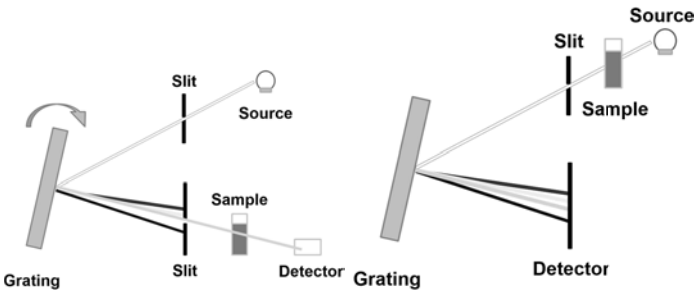


FIGURE 8 – Schéma d'un appareil dispersif à réseau avec : (a - gauche) détection monocanale et (b - droite) détection multicanale

La vitesse de balayage est comparable à celle des appareils à transformée de Fourier (10 à 150 spectres/minute). Généralement un important travail a été fait pour rendre ces appareils insensibles aux vibrations, ils peuvent donc être utilisés au laboratoire mais aussi en contrôle en ligne ou être déplacés facilement. Leur principal inconvénient est qu'ils sont linéaires en longueur d'onde alors que les spectres de vibration sont linéaires en nombres d'onde ($E = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$). Il s'ensuit donc une résolution différente en fonction des domaines spectraux étudiés. Ces appareils peuvent aussi être affectés par une usure mécanique des moteurs ou pièces mécaniques qui contrôlent le monochromateur et nécessitent souvent des remises à jour des méthodes quantitatives et/ou un recalage.

4.2.3 Spectrophotomètre proche infrarouge à transformée de Fourier (FT-NIR)

Ces appareils utilisent des variantes de l'Interféromètre de Michelson. La théorie de ce type d'appareil est décrite dans le chapitre sur la spectroscopie infrarouge (§A). La plupart des constructeurs d'IRTF dans le moyen infrarouge proposent des bancs spécialement adaptés au proche infrarouge : la séparatrice Ge/KBr (7000-350 cm^{-1}) est remplacée par une séparatrice CaF_2 (15000-1200 cm^{-1}) ou quartz (3000 - 50000 cm^{-1}), la source utilisée étant alors une lampe tungstène halogène très stable et peu chère ; divers détecteurs peuvent être utilisés (In Sb, In Ga As, PbS. . .).

L'interféromètre peut être basé sur une technologie relativement classique de miroirs mobiles sur coussins d'air avec alignement dynamique ou mieux encore avec un système « coin de cube » qui intrinsèquement est toujours aligné.

La bonne résolution, la vitesse d'acquisition des spectres, la reproductibilité en longueur d'onde font que ces appareils sont parfaitement adaptés au laboratoire d'analyse et de contrôle, l'utilisation de fibres optique permet en outre l'utilisation de ce maté-

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

riel sur site industriel avec la possibilité d'effectuer des mesures dans des zones non accessibles aux prélèvements (ATEX, Rayonnement ionisant, etc.).

4.2.4 Spectrophotomètre à filtre acousto-optique réglable

Une nouvelle génération de spectrophotomètres pour le proche infrarouge est en train de se développer en adoptant des techniques originales, comme certains appareils à barrettes de diodes qui fonctionnent sans avoir de pièces mécaniques en mouvement. Le principe de mesure du module optique (AOTF, Acousto-Optical Tunable Filtre) est fondé sur l'utilisation d'un cristal de dioxyde de tellure (TeO_2) en contact avec une plaque d'un monocristal piézo-électrique. Lorsqu'un champ électrique de haute fréquence est appliqué à ce cristal piézo-électrique ($LiNbO_3$) par des électrodes à décharge, la plaque piézo-électrique génère une onde acoustique de haute fréquence (ultrasons) qui se propage dans le monocristal de dioxyde de tellure. Le rayonnement simultané d'un spectre électromagnétique polarisé de lumière proche infra -rouge et de l'onde ultrasonore sur la surface du cristal déclenche ce que l'on appelle l'effet photo-élastique, qui provoque une interaction entre le spectre optique et l'onde acoustique dans le cristal. Le cristal est alors en mesure d'émettre une longueur d'onde optique associée pour chaque fréquence acoustique. Contrairement au spectrophotomètre IRTF il ne sera donc pas nécessaire de balayer tout le spectre pour obtenir une longueur d'onde déterminée, car la sélection des longueurs d'onde est faite électroniquement.

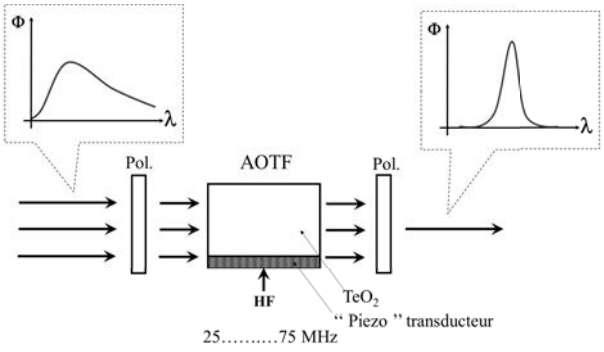


Figure 9 – Schéma d'un appareil AOTF

Ce type d'appareil est utilisé pour des applications demandant une réponse très rapide avec une résolution modérée.

4.2.5 Spectromètre à diodes électroluminescentes

L'utilisation de diodes électroluminescentes (LED) peut permettre aussi de réaliser des modules robustes et très compacts. Vers 1990 la société Katrina a proposé un appareil équipé de 12 diodes émettant dans la région 900-1050 nm. Devant chaque diode est placé un filtre interférentiel et une fibre optique transporte la lumière jusqu'à l'échantillon, la lumière est recueillie par une seconde fibre qui arrive sur le détecteur Si. Dans ce système séquentiel, chaque diode est activée l'une après l'autre. Ce système a par exemple été utilisé pour analyser l'humidité et le taux de matière grasse de frites

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

passant sur un convoyeur. D'autres systèmes ont été proposés où toutes les diodes étaient allumées simultanément puis le signal traité par une transformée d'Hadamard ou de Fourier.

4.2.6 Spectromètre à Interféromètre de Fabry-Perot

L'interféromètre de Fabry-Perot est un interféromètre optique constitué de deux miroirs semi-réfléchissants plans et parallèles à hauts coefficients de réflexion. Pour un écartement de miroir donné, une seule longueur d'onde λ est filtrée et traverse le système avec une largeur de bande $\Delta\lambda$ dépendant du coefficient de réflexion des miroirs (généralement 10 à 15 nm facilement atteignables). En faisant varier l'écartement des miroirs avec un système de type MEMS (*Micro Electro Mechanical System*), il est possible de balayer une gamme de longueurs d'onde (Par exemple 1550 -1950 nm) avec un pas de 1 à 10 nm. Ce système peut-être miniaturisé et commence à apparaitre sur le marché à des prix intéressants.

5 Méthodologie et exemples d'applications

Contrairement à la spectroscopie dans le moyen infrarouge qui demande à faire preuve d'une certaine ingéniosité pour obtenir des spectres exploitables, nous avons vu que l'acquisition des spectres PIR est facile soit en transmission jusqu'à des épaisseurs de plusieurs millimètres (voire centimètres, en fonction de la gamme spectrale), soit en réflexion diffuse avec des objets de forme et de taille pouvant être très variable (granulés ou poudres de polymères, grains de blé ou de maïs, fourrage, échantillons de sols, etc.). Cette facilité d'acquisition des spectres se retrouve au niveau de la spectrométrie Raman mais avec l'inconvénient d'un rapport signal sur bruit relativement faible et la présence de fluorescence dans un grand nombre de cas.

De plus, comme en Raman, la mesure peut être facilement déportée grâce à l'utilisation de fibres optiques. Plus particulièrement dans le cadre de l'analyse des procédés industriels, il est courant de définir les types d'analyse comme sur la Fig. 10 :

- *Off-line* correspond à l'analyse qui peut être faite au laboratoire de contrôle. Elle fait souvent appel à une technique de référence qui peut demander une mise en œuvre assez longue et fastidieuse. Ce type d'analyse est à privilégier pour libérer les lots de produits finis. L'utilisation du NIR *off-line* est devenue assez commune pour le contrôle des matières premières.
- *At-line* correspond à l'analyse effectuée directement au pied de la ligne de production par les opérateurs. La méthode doit être simple et prévoir des outils statistiques pour indiquer à l'opérateur que le résultat est vraisemblablement valide ou l'alerter en cas de doute.
- *On-line* et *In-line* sont deux types de mesures in-situ dans le procédé à suivre. Ce type de mesure permet de s'affranchir de l'intervention humaine mais demande une préparation et une mise en place assez fastidieuse. Le terme On-line est plutôt utilisé quand l'analyse a lieu sur une boucle de recirculation alors que le terme *In-line* implique que la mesure se fait directement dans le réacteur.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

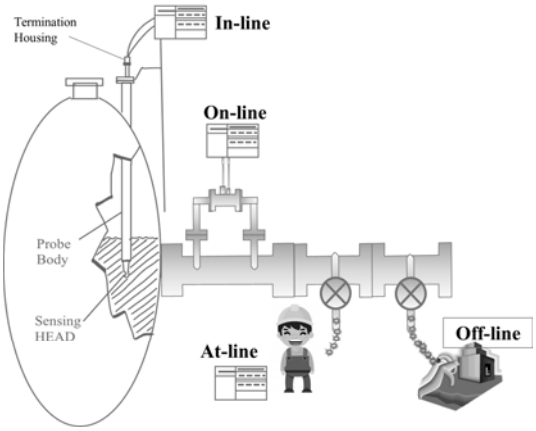


Figure 10 – Différentes façons de contrôler un procédé industriel

5.1 Analyse de liquides

Dans le cadre de l'analyse des liquides, les mesures se feront directement en transmission dans des cellules en verre ou en quartz au laboratoire. Elles pourront aussi être réalisées à l'aide de fibres optiques équipées de sondes en transmission ou en transflexion (voir Fig. 11). L'utilisation de monofibres d'assez gros diamètre permet de travailler assez facilement jusqu'à 100m de distance entre le spectromètre et le point de mesure.

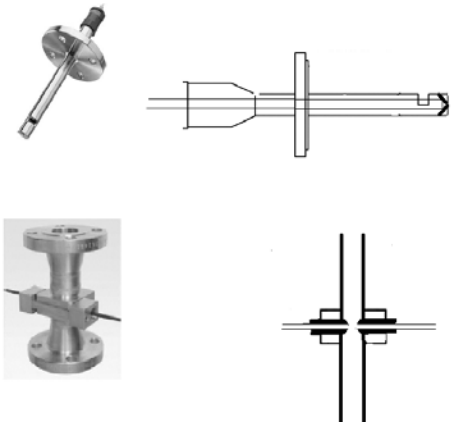


Figure 11 – Exemple de sondes utilisées pour l'analyse de liquides en milieu industriel

Pour les liquides, le critère important est d'optimiser le trajet optique pour la gamme spectrale contenant l'information sur le produit à doser.

Dans le cas d'une analyse qualitative, un tube de verre de 5 à 6 mm de diamètre permet en général de discriminer la plupart des produits en obtenant des spectres

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

avec une absorbance non saturée. Comme on l'a vu sur la Fig. 5, les spectres des liquides ont généralement des bandes assez fines et bien séparées.

Dans le cas de l'analyse quantitative, il est relativement simple d'effectuer une pré-étude en laboratoire sur des échantillons (de préférence industriels) représentatifs des gammes à étudier. Le cas de l'eau et dans une moindre mesure les alcools et produits ayant des liaisons hydrogènes fortes est à traiter avec précaution. En effet, l'eau possède un coefficient d'absorption très important dans le PIR ce qui a permis le développement de la technique pour les mesures d'humidité dans différents milieux. Le spectre de l'eau est caractérisé par de fortes bandes d'absorption à environ 5160, 6950, 8403, 10310 cm^{-1} soit 1940, 1440 1190, et 970 nm à l'état pur. La bande très intense située à 1940 nm (5160 cm^{-1}) est une bande de combinaison des vibrations de cisaillement et d'élongation. Les bandes à 1440 (6950 cm^{-1}) et à 970 nm (10310 cm^{-1}) sont respectivement les première et deuxième harmoniques des vibrations d'élongation. La position et la forme des bandes d'absorption de l'eau sont affectées par de nombreux facteurs tels que la température, la concentration des solvants/solutés et la granulométrie de l'échantillon. Ainsi, on peut voir sur la Fig. 12 que les bandes de l'eau dans l'acétone ressortent à environ 5240, 7040, 8500 et 10250 cm^{-1}. Ces valeurs sont assez caractéristiques de l'eau en tant que soluté à température ambiante.

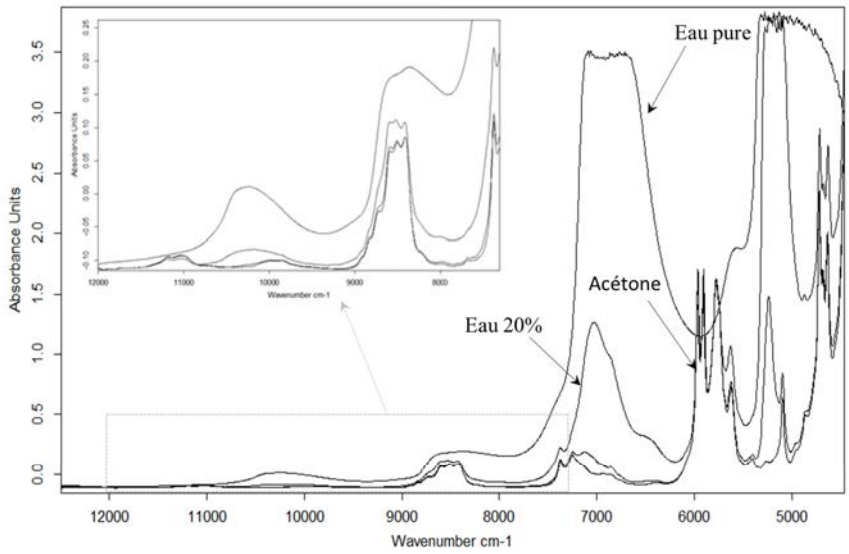


Figure 12 – Spectres de l'eau pure et de l'eau dans l'acétone à 20 %, 2 % et 0

Quand on fait varier la température, les liaisons hydrogènes diminuent en intensité et les fréquences de vibration des molécules varient.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

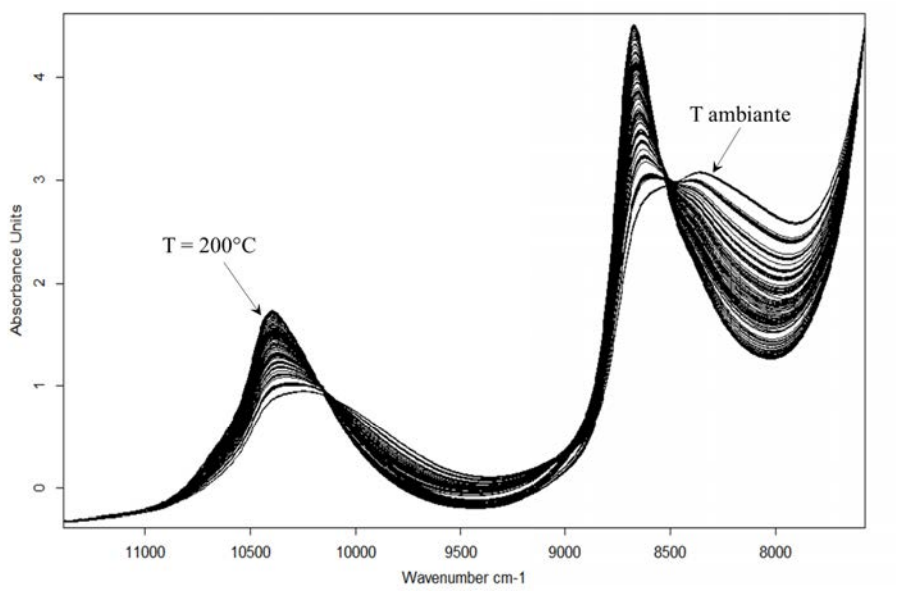


FIGURE 13 – Spectres de l'eau pure en fonction de la température de l'ambiante jusqu'à T=200°C

Dans le cas de l'eau (Fig. 13), les vibrations $2\upsilon+\delta$ H_2O et 3υ H_2O voient leurs positions passer de respectivement 8350 à 8670 cm^{-1} et de 10130 à 10400 cm^{-1} alors que leur largeur à mi-hauteur diminue fortement d'environ 1000 à 200 cm^{-1}. L'effet de la température est toujours un des points à vérifier quand on s'intéresse à la spectroscopie PIR des liquides.

Le gros intérêt de la spectroscopie PIR par rapport aux autres spectroscopies vibrationnelles est que l'information est présente plusieurs fois dans le spectre. Il sera donc facile en fonction des concentrations visées de choisir des gammes spectrales optimales pour effectuer un dosage. Ce point est illustré sur la Fig. 14 avec le dosage de l'eau dans l'acétone. Si on s'intéresse à des concentrations d'eau élevées (par exemple entre 0 % et 20 %, Fig. 14a), on va pouvoir utiliser la gamme spectrale comprise entre 5500 et 8000 cm^{-1} dans laquelle la bande de première harmonique (2υ H_2O) possède une intensité inférieure ou égale à 2 D.O. (Densité Optique) avec un rapport S/B de l'ordre de 10^5 ou 10^6 ce qui va permettre une analyse quantitative avec une grande précision.

Dans le cas où l'on veut doser des quantités d'eau plus faibles (0 -2.0 % Fig. 14b), on pourra s'intéresser à la zone spectrale de 4500 à 6200 cm^{-1} pour laquelle la vibration $\upsilon+\delta$ H_2O à 5240 cm^{-1} possède des D.O. comprises entre 0.5 et 2.0 avec un S/B similaire à l'exemple précédent. Globalement, ceci signifie que l'on gagne un facteur 10 en sensibilité juste en changeant de gamme spectrale. Vu l'intensité observée sur la Fig. 14b pour la concentration d'eau la plus faible (5000 ppm), on peut extrapoler qu'il sera tout à fait possible de gagner un facteur de 10 à 100 sur la limite de détection.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

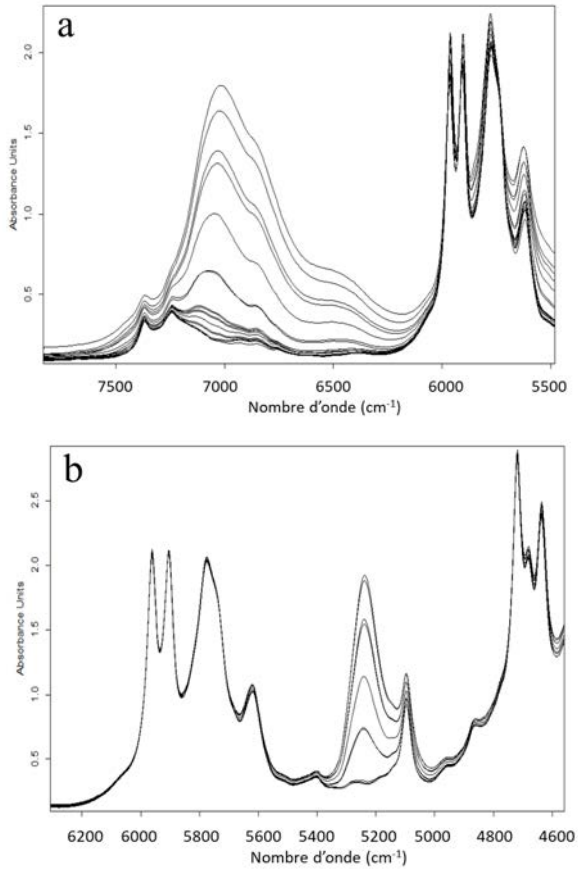


FIGURE 14 – (a) Spectres de l'eau dans l'acétone à 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 5, 10, 15 et 20 % (de bas en haut). (b) Spectres de l'eau dans l'acétone à 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 % (de bas en haut)

Cette limite de quantification est de l'ordre de 10 ppm pour l'eau dans l'acétone en utilisant un modèle chimiométrique de type PLS et une gamme appropriée.

La partie développement de méthodes qualitatives ou quantitatives sera développée dans le chapitre chimiométrie et ne sera donc pas traitée dans cette partie.

5.2 Analyse de solides

L'analyse des solides est légèrement plus complexe que celle des liquides dans la mesure où on va ajouter un facteur physique (forme, taille, cristallinité, etc.) à la signature chimique du produit. Ce facteur peut être atténué en faisant des films minces ou des pastilles pressées si la méthodologie de fabrication de ces échantillons est suffisamment répétable et que l'on n'a pas de souhait d'analyse en ligne. La solution la plus populaire si l'on souhaite faire des mesures at-line ou on/in-line est la réflexion diffuse (Fig. 15).

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

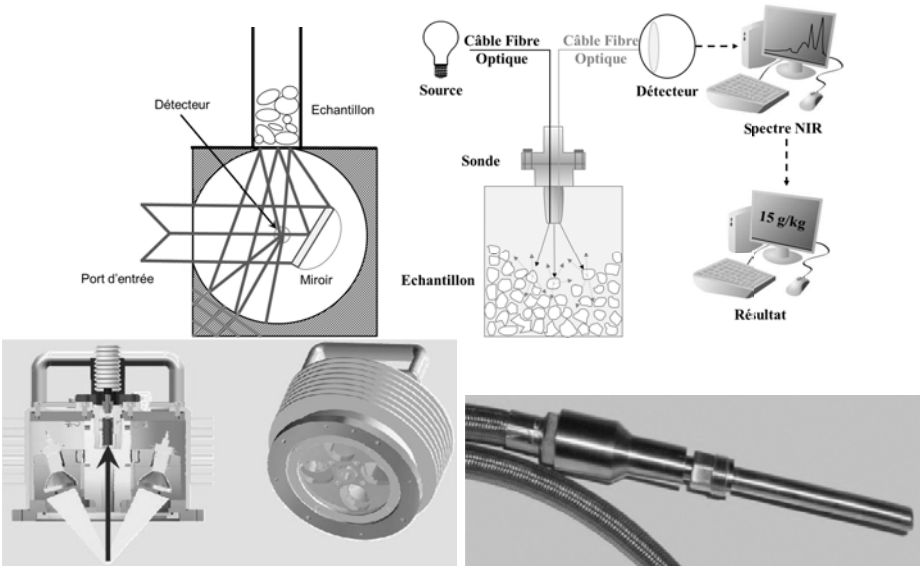


Figure 15 – Différentes techniques de mesure des spectres de solides par PIR : (a) sphère d'intégration diffuse ; (b) schéma sonde multifibres pour réflexion ; (c) tête de mesure sans contact en réflexion diffuse ; (d) sonde multifibres pour réflexion diffuse

La sphère d'intégration (Fig. 15a) permet de mesurer tous types d'échantillons solides que l'on pourra mettre dans une coupelle ou un flacon en verre ou en quartz. Le principe est qu'un opérateur fait un prélèvement et l'amène sur la fenêtre de la sphère afin d'en mesurer le spectre. L'analyse ne prend que quelques dizaines de secondes et ne demande pas à avoir un technicien formé. Quelques exemples de spectres sont donnés sur les figures 3 et 4 pour des poudres ou des granulés de polymères.

Les systèmes présentés sur la Fig. 15b, c et d permettent de mesurer les spectres de produits solides directement en ligne. Le système de sonde multi fibres (15b et d) permet l'analyse directement dans un réacteur (par exemple polymérisation en phase solide de poudres polyamides). Le système comprend un faisceau d'une cinquantaine de fibres sur une surface de quelques millimètres. La lumière est amenée vers l'échantillon par une dizaine de fibres et la lumière diffusée est collectée par les fibres restantes. Le système de la Fig. 15c permet une mesure sans contact d'objets dont la taille peut varier du millimètre jusqu'à quelques centimètres. Ce système se prête bien à l'analyse de granulés de polymères dans un circuit de convoyage.

L'analyse PIR de solides est utilisée dans un grand nombre d'applications en agroalimentaire (taux de protéine dans les céréales, valeur nutritive des fourrages, etc.), en pharmacie (qualification des matières premières, qualité d'homogénéité de mélanges, analyse quantitative des principes actifs, phases cristallines, etc.) ou dans la chimie (Teneurs en copolymères, monomères résiduels, taux de polymérisation, etc.).

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

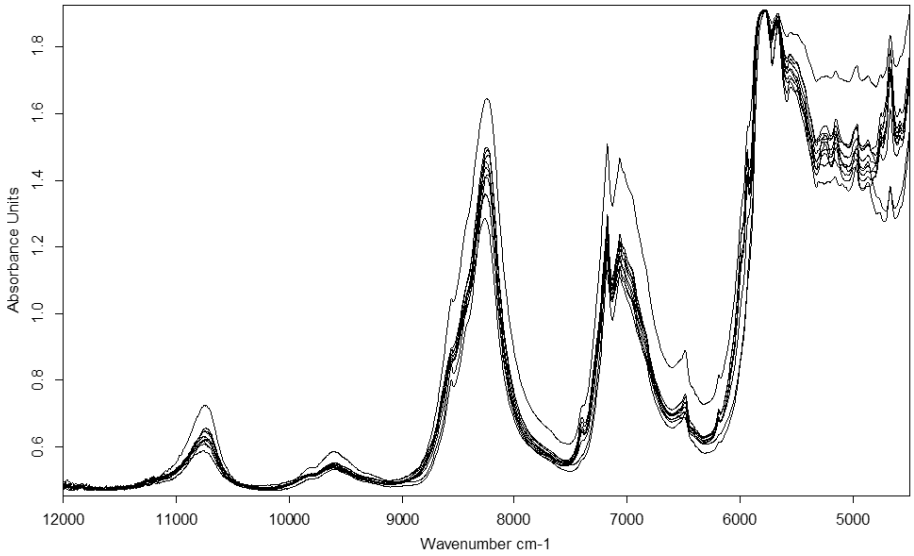


FIGURE 16 – Spectres PIR de granulés de copolymères Ethylène / Acétate de Vinyle allant de 5 à 42 % de copolymère acétate de vinyle(de bas en haut respectivement)

En partant de l'exemple proposé sur la Fig. 16, on peut essayer d'appréhender quelques-unes des notions mentionnées avant quant à l'impact des propriétés physiques et chimiques observables sur les spectres. En première lecture, on peut voir l'effet de la taille des granulés qui amène des variations d'intensité globales sur les spectres et la saturation des bandes d'harmonique des CH_2 et CH_3 dans la région entre 5700 et 6000 cm^{-1}. Contrairement à la saturation observée sur les spectres des liquides en transmission, on observe un effet d'écrasement des bandes avec une intensité maximale qui dépasse rarement 2.0 de Densité Optique. Cet effet est à prendre en compte dans les procédures de normalisation qui risquent d'être faussées par ce phénomène.

En normalisant les spectres sur une zone non saturée (Fig. 17), il est possible de faire ressortir la contribution spectrale du copolymère acétate de vinyle (par exemple : Bande $\upsilon CH_2 + \upsilon C{=}O$ à 4760 cm^{-1}, $2\upsilon CH_3$ à 5940 cm^{-1}, $2\upsilon CH_2 + \upsilon C{=}O$ à 7400 cm^{-1}). Bien que le développement de méthodes quantitatives en NIR sera basé sur une approche PLS ou similaire, l'observation des spectres permet de s'assurer que la zone spectrale utilisée contient bien une information pertinente.

À partir des spectres enregistrés *at-line* par les opérateurs et d'une méthode de référence (analyse en moyen IR selon la norme 8985 – révision 1998), on peut établir une droite d'étalonnage par PLS comme présentée sur la Fig. 18 ci-dessous. Le RMSEP (*Root Mean Square Error of Prediction*) de la méthode est très proche de la variabilité de la méthode de référence ($1\sigma = 0.3$ %).

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

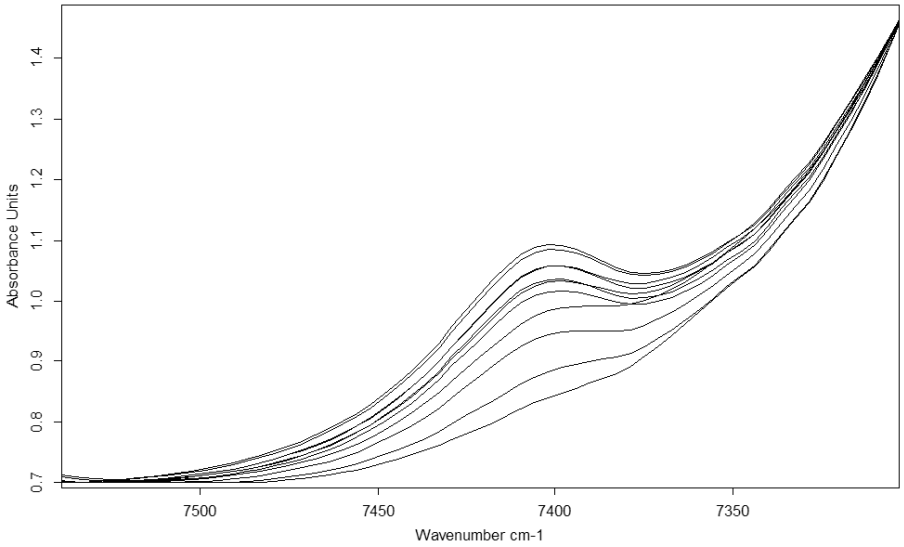


Figure 17 – Spectres PIR de granulés de copolymères Ethylène / Acétate de Vinyle allant de 5 à 42 % de copolymère acétate de vynile (de bas en haut respectivement)

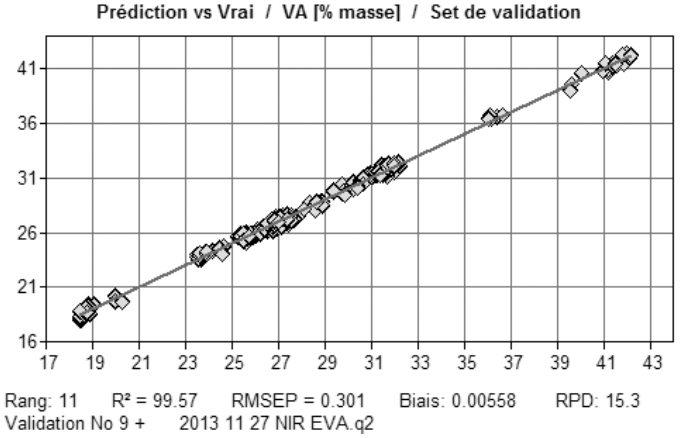


Figure 18 – Analyse quantitative de copolymères Ethylène / Acétate de Vinyle (méthode PLS)

Cependant, il est intéressant de noter qu'en plus du taux d'acétate de vinyle présent dans ces copolymères, l'analyse PIR ne mettant pas en jeu de préparation d'échantillon, elle permet de mesurer le taux de monomères résiduels présents dans ces produits. En effet, le monomère d'acétate de vinyle, relativement volatil, disparait lors de la fabrication des films à chaud pour la mesure des spectres MIR. Ce monomère est caractérisé par une bande fine à environ 6100 cm^{-1} correspondant à l'élongation 2 $\upsilon_{C=C}$ visible assez facilement sur la Fig. 16.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

De plus, il est possible dans le cas des polymères d'utiliser les spectres NIR pour estimer le taux de polymérisation. Ce taux de polymérisation mesuré en spectrométrie par le ratio entre la quantité de fins de chaines et la chaine totale est généralement mesuré par des méthodes indirectes comme la chromatographie d'exclusion stérique (répartition des masses moléculaires) ou des mesures de viscosité en milieu fondu (le plus simple est le melt index) ou en solution (viscosité inhérente). La mesure de référence idéale pour cette propriété physique importante à l'application est la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) dont le coût est rédhibitoire pour une mesure de routine.

Le fait de pouvoir analyser des échantillons sous forme de poudres, de granulés, de plaques, de copeaux, etc..., sans préparation permet d'avoir une information qualitative sur l'organisation physique de ces échantillons.

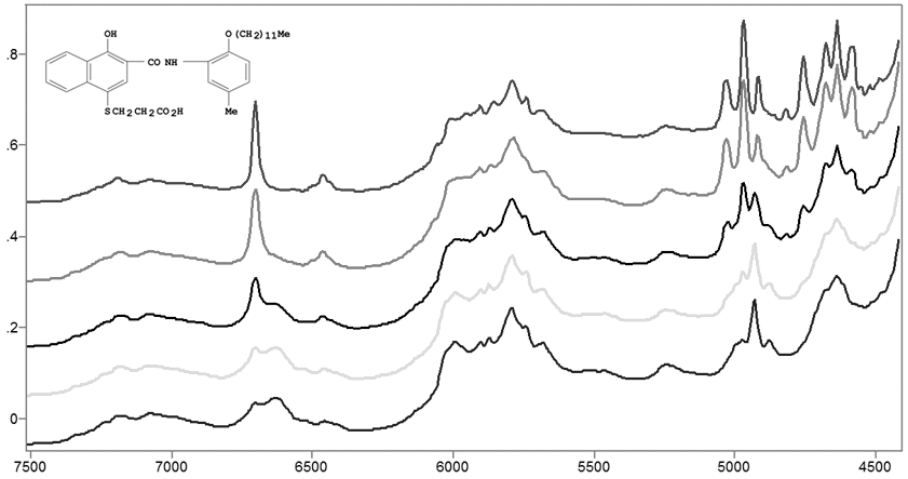


Figure 19 – Spectres PIR d'un coupleur photographique (114EMZ)

Sur la Fig. 19, on peut voir les spectres NIR d'un coupleur photographique (114EMZ dont la formule développée est donnée sur la figure) qui peut avoir deux formes cristallines bien distinctes mettant en jeu la liaison NH sous forme libre ou liée (massif vers 6600 cm^{-1}). Cette particularité chimique sans grand intérêt pour ce produit peut être critique dans le cas des principes actifs des médicaments.

La spectrométrie proche infrarouge peut dans ce cas être un moyen très efficace de vérifier que l'on est en présence du bon produit même directement dans les médicaments finalisés.

L'utilisation de méthodes chimiométriques discriminantes comme les approches SIMCA (*Soft Independent Modeling of Class Analogy*) vont permettre d'identifier et de classer les produits en fonction de leur nature chimique et éventuellement de leur forme cristalline (Fig. 20). À noter sur la Fig. 19 les deux formes polymorphes du 114EMZ.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

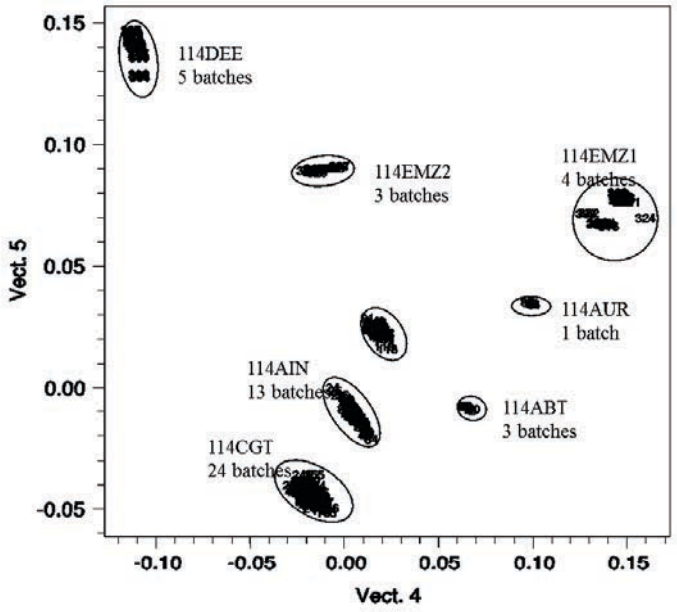


Figure 20 – Classification de coupleurs photographiques à partir de leurs spectres NIR

5.3 Analyse de gaz

L'analyse des gaz n'est pas vraiment favorable dans le domaine du proche infrarouge dans la mesure où le signal mesuré pour les harmoniques et les combinaisons des modes de vibration est inférieur de 1 à plusieurs ordres de grandeur par rapport au signal correspondant aux vibrations fondamentales. Cependant, la sensibilité des détecteurs et la puissance des lampes utilisées dans le domaine NIR permet de compenser en partie ce handicap et d'en envisager l'utilisation dans quelques cas particuliers.

Les figures 21 et 22 montrent des spectres NIR en phase gazeuse dans un flux d'acide acrylique. Le trajet optique utilisé est de 2 m ce qui donne des densités optiques de l'ordre de 0.2 – 0.3 environ. Comme dans le cas de la spectroscopie MIR, l'allongement du trajet optique en utilisant des systèmes multi réflexion pourrait permettre de gagner un ordre de grandeur en intensité.

Les variations montrées sur la Fig. 22 indiquent qu'il est possible de visualiser des changements d'environ 10 % sur des concentrations initiales allant environ de 1 à 10 % suivant les composés.

Cependant, l'utilisation de la spectroscopie proche infrarouge dans le domaine des gaz est peu développée comme pour le Raman où quelques sondes spécifiques sont en train de voir le jour.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

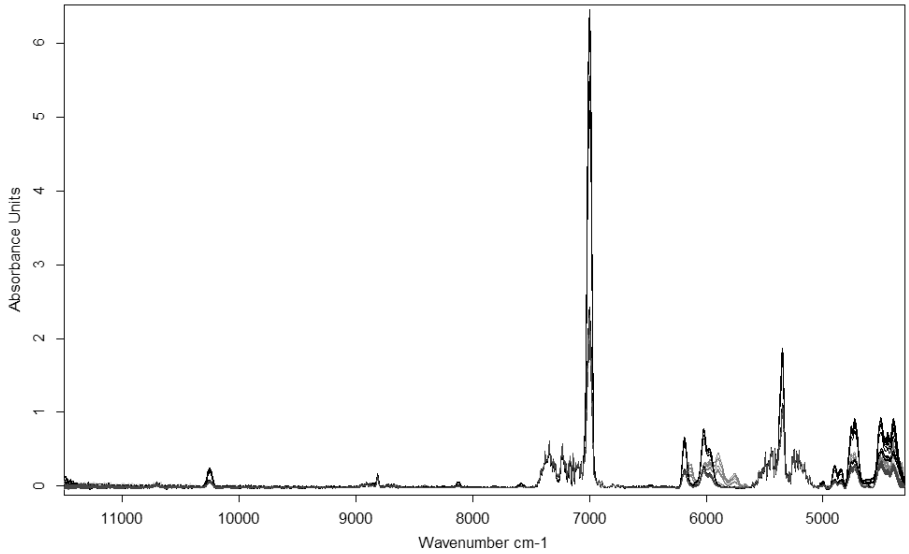


Figure 21 – Spectres PIR d'un flux d'acide acrylique gaz à environ 10 % dans un flux d'azote gazeux

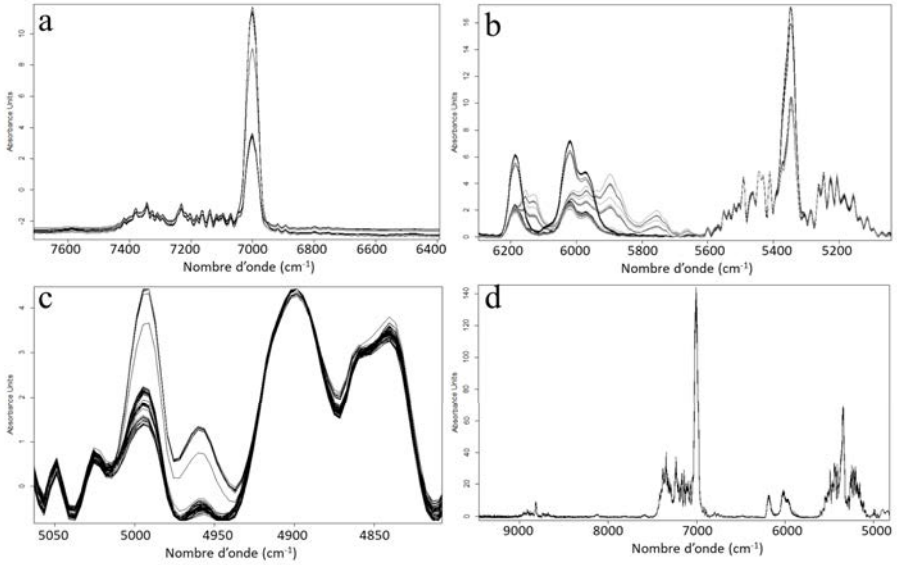


Figure 22 – Spectres PIR d'un flux d'acide acrylique gaz à environ 10 % dans un flux d'azote gazeux : (a) zone de l'acide acrylique ; (b) variations autour du propylène ; (c) variations autour du CO_2 ; (d) variations autour de la vapeur d'eau

6 Conclusion

La spectroscopie proche Infrarouge est une technique de spectroscopie à part entière qui permet de donner rapidement et sans préparation d'échantillons des informations qualitatives et quantitatives.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

L'interprétation des spectres est compliquée par les recouvrements de bandes dus à la multiplication des modes possibles (harmoniques et combinaisons de modes actifs en MIR et/ou en Raman). Il n'en est pas moins important de prendre le temps d'observer les spectres pour en définir les zones contenant une information pertinente ; surtout dans l'idée d'appliquer la technique à des procédés industriels.

L'absence de préparation des échantillons est un avantage non négligeable dans l'optique d'utiliser des outils chimiométriques pour traiter les données dans la mesure où les variations qui seront observées auront vraisemblablement un lien avec la genèse du produit plutôt que la façon dont on a obtenu les spectres (ce qui est un problème sensible dans le MIR et encore plus pour la RMN, la masse et les techniques chromatographiques).

Même si ce chapitre n'a traité que de l'aspect spectroscopique du proche infrarouge, il est globalement reconnu que le couple NIR / Chimiométrie est un outil de premier choix pour l'analyse quantitative et qualitative en milieu industriel. Il est notamment beaucoup plus simple d'utilisation que les techniques de chromatographie (liquide ou gazeuse) en ligne (maintenance simplifiée, réduction des coûts). La sensibilité du NIR est probablement un peu moindre que celle de la chromatographie mais sa rapidité de réponse peut vraiment permettre de conduire les procédés tout en gardant les techniques séparatives pour la validation finale des produits.

Références

[1] « Qualification of solid raw materials using Near Infrared spectroscopy », N. Monnin, C. Ulmer, L.Windig, R. Cinier, J. Guilment, J. Near Infrared Spectrosc., 6, A231-237, 1998.

[2] La spectroscopie proche infrarouge et ses applications dans les industries de l'alimentation animale D. Bertrand INRA Prod. Anim.,2002, 15 (3), 209-219.

[3] Introduction à l'apport des techniques proche infrarouge pour le contrôle des procédés de l'industrie pharmaceutique et démarche PAT C. Fontange, F. Chauchard, SPECTRA ANALYSE n° 269, septembre-octobre 2009, 27.

[4] Determination of the Moisture Content of Seeds by Near-Infrared Spectrophotometry of Their Methanol Extracts. J. R. Hart, K. H. Norris, and C. Golumbic, Cereal Chem 1962, 39, 94 - 99.

[5] Determination of the Moisture Content in soybeans by direct Spectrophotometry I Ben-Gera, K. H. Norris, Israel J. Agric. Res. 1968, 18(3), 125 - 132.

[6] Description and evaluation of a near infrared reflectance spectrocomputer for forage and grain analysis Shenk, J. S. ; Landa, I. ; Hoover, M. R. ; Westerhaus, M. O., Crop Science (1981), 21(3), 355-8.

[7] Spectroscopie dans l'infrarouge, Techniques de l'ingénieur (plusieurs références).

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556