

## Principe de fonctionnement de spectromètres proche infrarouge de conception récente

D. Bertrand

INRA, Unité PHYTEC, rue de la Géraudière, BP. 71627, 44316 Nantes Cedex 03, France

**Les spectromètres proche infrarouge les plus couramment utilisés dans l'industrie sont de type séquentiel. Cependant, de nombreux dispositifs, de conception originale, tendent à prendre de l'importance. Nous donnons ici les principes de fonctionnement de quelques systèmes moins connus : les spectromètres à cristal et AOTF, les systèmes multisources à base de diodes électroluminescentes, et les systèmes multicanaux.**

On peut classer les spectromètres en trois groupes principaux. Dans les appareils *séquentiels*, les absorptions lumineuses sont collectées séquentiellement dans le temps. Ces appareils utilisent typiquement un seul détecteur. Dans les appareils *multiplexés*, le détecteur reçoit simultanément l'information provenant de plusieurs longueurs d'onde lumineuse. Les signaux sont transmis par un seul canal, mais peuvent être décodés ultérieurement, de manière à obtenir l'information associée à chaque point de

mesure. Les appareils *spatiaux* ou *multicanaux* possèdent plusieurs capteurs photosensibles qui enregistrent indépendamment l'absorption lumineuse à différentes longueurs d'onde. Les spectromètres peuvent également être classés selon leur nature *dispersive* ou *non-dispersive*. Dans un système dispersif, les longueurs de la lumière sont séparées spatialement par un dispositif approprié tel qu'un prisme ou un monochromateur. Ce n'est pas le cas pour un appareil non-dispersif.

La plupart des spectromètres commerciaux destinés aux applications analytiques sont des appareils séquentiels. Les appareils les plus élaborés, permettant d'obtenir des spectres presque continus, sont de type dispersif, et comportent un monochromateur formé par un réseau de diffraction holographique. D'autres systèmes, destinés aux analyses de série, mettent en jeu un système de filtres interférentiels portés par un barillet tournant. Ces appareils à filtres sont probablement les plus utilisés, et sont décrits dans de nombreux ouvrages.

Nous donnons ici les principes de fonctionnement de quelques systèmes moins connus, mais qui prennent une importance croissante dans le domaine analytique :

les spectromètres à cristal et AOTF, les systèmes multi-sources à base de LED (light emitting diode ou diodes électroluminescentes), et les systèmes multicanaux.

### Spectromètre à cristal

Parmi les appareils multiplexés, les spectromètres à transformée de Fourier sont les plus utilisés dans la recherche et l'industrie, particulièrement en spectroscopie MIR. Le dispositif central d'un tel spectromètre est l'interféromètre de Michelson. Certains appareils offrent des plages spectrales allant du PIR au MIR. Cependant, il faut noter, que dans le PIR, ces instruments atteignent difficilement les performances de sensibilité et de reproductibilité offertes par les appareils à réseau. L'interféromètre de Michelson demande une extrême précision dans la réalisation de l'optique. Le miroir doit avoir un mouvement parfaitement contrôlé et l'alignement optique doit être excellent. La spectroscopie à cristal ou à polarisation [1] peut offrir un moyen de construire des appareils robustes, utilisables dans des conditions industrielles. Comme dans les appareils à transformée de Fourier, les interférences lumineuses résultent de l'interaction de deux rayons lumineux parcourant des chemins optiques légèrement différents. Le rayon lumineux traverse ici un cristal biréfringent. Lorsqu'on regarde à travers un tel cristal, l'image apparaît en double. Ce type de cristal divise en effet la lumière en deux rayons présentant des polarisations différentes, dits ordinaires et extraordinaires. La différence de trajet optique est liée au fait que les indices de réfraction des rayons ordinaires et extraordinaires sont eux-mêmes légèrement différents. En faisant varier l'épaisseur du cristal, on peut donc influencer sur les trajets optiques entre les deux rayons. Dans un appareil commercial, un très grand déplacement du cristal mobile (15 centimètres), correspond à une différence de trajet optique des rayons de l'ordre du millimètre. Ceci est avantageux, puisque, dans ces conditions, le repérage de la position du cristal mobile ne demande pas une très grande précision mécanique. Le diagramme d'un appareil à polarisation est présenté figure 1. Cet appareil est muni d'un dispositif à fibres optiques et a été utilisé en particulier pour l'identification des matières premières dans l'industrie chimique et pharmaceutique.

### Spectromètres mettant en œuvre des filtres acoustico-optiques modulables (AOTF)

Les filtres acoustico-optiques modulables (*acoustico-optic tunable filter, AOTF*) semblent prendre une certaine importance dans le domaine de la spectroscopie [2]. Les systèmes acoustico-optiques sont fondés sur la modification de l'indice de réfraction d'un matériau sous l'effet des ultrasons. Les progrès en photo-acoustique résultent du développement de méthodes de préparation de cristaux adaptées, et de la fabrication de transducteurs piézo-électriques capables de transformer l'énergie électrique en énergie acoustique pour des fréquences allant de quelques mégahertz à plusieurs gigahertz.

L'AOTF repose sur la diffraction de la lumière par effet acoustique dans un milieu anisotrope. Le dispositif com-

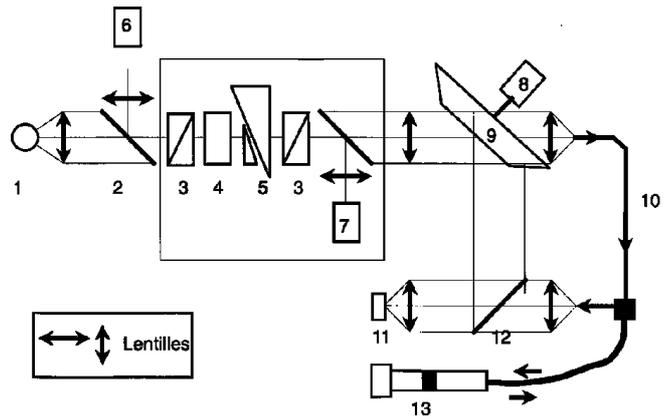


Figure 1. Schéma d'un spectromètre à cristal. 1) source lumineuse ; 2) miroir séparateur ; 3) polarisateur ; 4) compensateur ; 5) cristaux biréfringents ; 6) récepteur du laser ; 7) laser ; 8) moteur ; 9) miroir tournant ; 10) fibres optiques ; 11) capteur photosensible ; 12) miroir séparateur ; 13) sonde à fibres optiques.

prend un transducteur piézo-électrique fixé sur un cristal biréfringent. Quand ce transducteur est excité par un signal en fréquences radio, des ondes acoustiques sont générées dans le cristal. L'onde acoustique qui se propage est à l'origine d'une modulation périodique de l'indice de réfraction du cristal. Ceci crée un réseau de diffraction à phases changeantes, qui dans des conditions appropriées, est capable de diffracter une certaine partie de la lumière incidente. Pour une fréquence acoustique donnée, seule une bande de longueur d'onde lumineuse bien déterminée est susceptible de remplir les conditions de concordance de phase et donne lieu à des interférences constructives. En changeant la fréquence radio du transducteur, le centre de la bande passante des longueurs d'onde lumineuses est déplacé, de telle façon que la condition de concordance de phase soit maintenue. En théorie, on peut mettre en œuvre aussi bien des matériaux isotropiques qu'anisotropiques pour obtenir un effet photo-acoustique. Cependant, dans le cas d'un matériau isotropique, la diffraction ne peut être obtenue que pour des conditions optiques qui limitent fortement les possibilités d'applications spectroscopiques. Avec un tel matériau, il est en effet nécessaire d'avoir un angle d'ouverture de la lumière incidente de quelques milliradians. De plus, dans ces conditions, la lumière est diffractée à des angles différents pour chaque longueur d'onde sélectionnée. Pour ces raisons, les dispositifs photo-acoustiques reposent sur la diffraction dans un milieu biréfringent. La diffraction anisotrope provoque nécessairement une rotation du plan de polarisation de l'onde diffractée.

Dans un système AOTF non colinéaire (Fig. 2), les ondes acoustiques et optiques se propagent dans le cristal à des angles très différents. Dans cette configuration, les rayons d'ordre 0 et les rayons diffractés sont physiquement séparés. De plus, l'angle de diffraction du rayon lumineux pour un ordre donné ne change pas lorsqu'on change la longueur d'onde sélectionnée. Un seul détecteur est alors suffisant pour enregistrer la totalité du spectre. Le cristal biréfringent est en général formé d'oxyde de tellure (TeO<sub>2</sub>). Ce cristal est utilisable dans la plage spectrale du visible et de

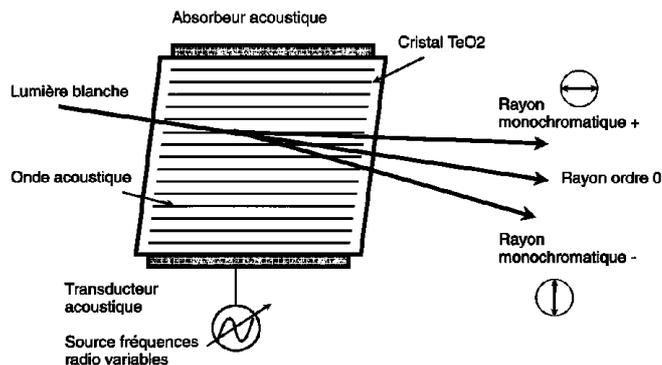


Figure 2. Filtre acoustico-optique accordable (AOTF). Dispositif non-colinéaire (Wang 1992).

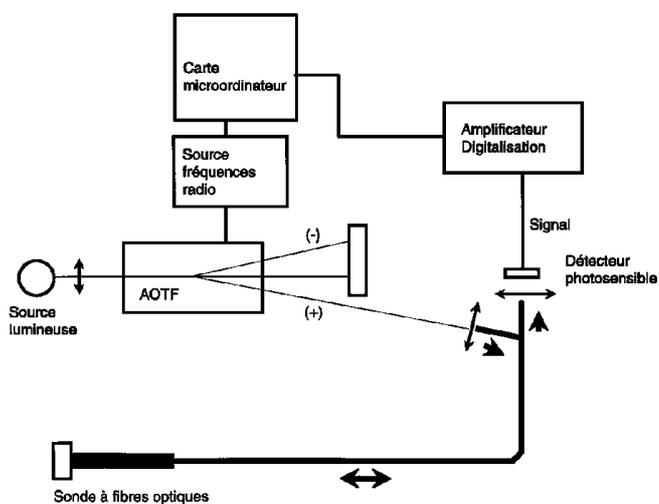


Figure 3. Spectromètre à filtre acoustico-optique accordable AOTF (Wang 1992).

l'infrarouge, jusqu'à 4 500 nm. L'ouverture utile du filtre peut atteindre 10 × 10 mm, et son efficacité est comparable à celle des filtres interférentiels. Un spectromètre proche infrarouge AOTF est présenté figure 3. La lumière d'une lampe à filament de tungstène est focalisée sur un système AOTF. La sortie monochromatique est dirigée sur un faisceau de fibres optiques qui acheminent la lumière jusqu'à une sonde travaillant en réflexion ou en transmission. Les fibres optiques conduisent la lumière collectée sur l'échantillon jusqu'à un capteur photosensible. Ce système a été mis en œuvre pour le dosage de l'alcool éthylique dans les boissons. Les spectromètres AOTF présentent un grand intérêt dans le domaine des applications analytiques industrielles. Ils ne comportent pas de parties mobiles et présentent peu de dérives des longueurs d'onde.

### Spectromètres mettant en jeu plusieurs sources lumineuses

En considérant les qualités optiques de stabilité en longueurs d'onde et de robustesse que présentent les diodes émettrices

de lumière (LED), il paraît intéressant de concevoir des systèmes comportant plusieurs de ces diodes comme sources lumineuses. Le principe d'un appareil commercial de ce type est présenté figure 4 [3]. Le spectromètre comprend plusieurs LED émettant dans le PIR. Chaque LED est couplée à un filtre interférentiel à bande étroite. Un système de focalisation permet de regrouper les mesures sur un seul canal, et donc de n'avoir qu'un détecteur lumineux. Dans ce système, les LED sont activées les unes après les autres, et le système ne comporte pas de parties mobiles. Ce système a été employé pour le dosage en transmission de l'eau et des protéines sur grains entiers [4]. Plus récemment Fateley et al. [5] (1995) ont décrit un autre système multisource à LED (Fig. 5). Les sources lumineuses comprennent 31 LED identiques, qui sont disposées dans le plan de dispersion d'un réseau holographique. Le réseau sert ici de dispositif de « dédispersion », et permet de focaliser la lumière sur un détecteur unique. Chaque LED est placée à une position correspondant à la longueur d'onde centrale que l'on souhaite sélectionner. Pour une LED possédant un certain profil

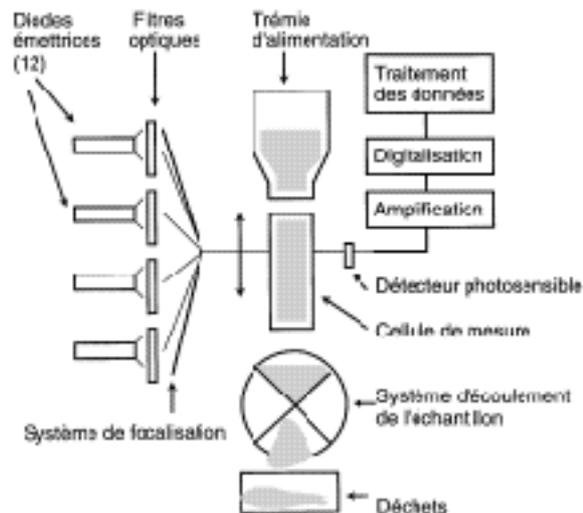


Figure 4. Exemple de spectromètre à LED (Williams 1987).

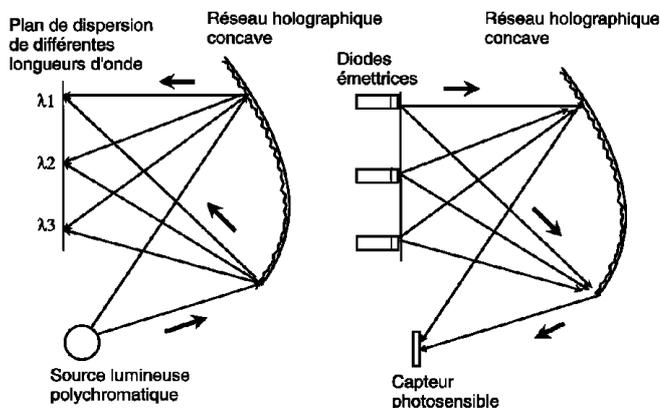


Figure 5. Diagramme schématique du monochromateur à réseau habituel (à gauche) et du dispositif mettant en œuvre la « dédispersion » (Fateley et al. 1995).

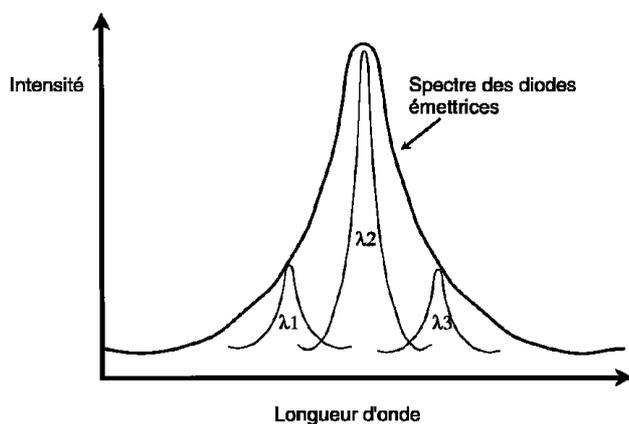


Figure 6. En plaçant des diodes émettrices identiques dans le plan de dispersion d'un réseau, on peut collecter des rayons lumineux présentant des bandes passantes étroites (Fateley et al. 1995).

d'émission assez large, sa position dans le plan de dispersion détermine la bande passante de la lumière qui sera en définitive collectée (Fig. 6). Il est possible de multiplexer le signal en allumant plusieurs diodes en même temps et en appliquant, par exemple, un codage de la séquence selon Hadamard. Les auteurs préfèrent moduler le signal provenant des diodes, à une fréquence de 1500 à 3000 Hz, et appliquer la transformée de Fourier. On réalise ainsi un appareil à transformée de Fourier sans partie optique mobile.

### Les spectromètres multicanaux

Dans les appareils multicanaux, plusieurs détecteurs photosensibles (en général des photodiodes) sont présents et peuvent enregistrer en parallèle les rayons lumineux correspondant à plusieurs points de mesure.

Afin de construire un spectromètre portable, Hyvärinen et al. [6] ont mis au point un système multicanal intégré. La source lumineuse est une ampoule à filament de tungstène, modulée électriquement à une fréquence de 35 Hz. Les 2 ou 4 détecteurs photosensibles PbS sont équipés de filtres interférentiels spécifiques et sont refroidis par effet Peltier. Le système pèse 1 kg, et comporte une alimentation électrique par une batterie NiCd, ce qui lui assure une autonomie de 3 heures de fonctionnement continu ou plusieurs centaines de mesures spectrales. Ce spectromètre a été développé à l'origine pour mesurer la teneur en eau de la tourbe utilisée comme combustible. L'instabilité à court terme de cette mesure, pour des teneurs en eau variant de 10 à 70 %, est inférieure à 0,2 % à température ambiante.

Bellon-Maurel et al. [7] ont utilisé des caméras CCD comme capteurs photosensibles. Un spectromètre multicanal conçu par ces auteurs utilise un réseau holographique comme moyen de dispersion de la lumière et une caméra CCD linéaire (Fig. 7). Grâce à des capteurs photosensibles disposés en matrice, il devient possible de combiner une mesure multicanale et multispectrale. Bellon et al. [8] ont utilisé une caméra CCD matricielle (Fig. 8). Dans ce système, la source lumineuse est une lampe à tungstène-halo-

gène. La lumière est acheminée à la surface de l'échantillon par un faisceau de fibres optiques. Ce faisceau contient 100 fibres en silice, dont le diamètre est de 250 µm. Parmi ces fibres, 78 sont utilisées pour l'émission et 22 pour la collecte de la lumière. Les extrémités des fibres collectrices sont disposées à la sortie, en colonne sur la fente d'entrée d'un monochromateur. La matrice photosensible comporte 500 lignes et 582 colonnes sur une surface de 8,8 × 6,6 mm. Cette caméra possède une sensibilité satisfaisante dans le très proche infrarouge : en comparaison avec le pic dans le visible à 540 nm, la capacité de détection est de 60 % dans la région spectrale comprise entre 800 et 1000 nm, et atteint 30 % à 1050 nm. Le monochromateur disperse la lumière entre 500 et 1230 nm, mais, pour des raisons optiques, le choix des longueurs d'onde est réduit à une zone de 250 nm. Par un ajustement de la position du réseau, la zone spectrale comprise entre 800 et 1050 nm est sélectionnée. Grâce à la disposition en colonne des fibres optiques de sortie, le réseau diffracte séparément chacun des rayons lumineux provenant de chaque fibre. L'image vue par la caméra est alors formée de lignes dont chacune correspond au spectre associé à chaque fibre. On peut donc aisément effectuer des mesures spectrales en différents points d'un même échantillon. Ceci présente un grand intérêt pour des échantillons hétérogènes tels que des fruits. La mesure est très rapide. La caméra enregistre 25 images par seconde, chacune incluant 20 spectres. Le nombre maximum de spectres mesurés chaque seconde est alors égal à 500. Ce spectromètre a été appliqué au dosage du sucre dans les pommes entières. Il permet de classer ces fruits, avec une bonne efficacité en trois groupes de maturité. Richardson et al. [9] ont construit, sur un principe voisin, un spectromètre multicanal adapté à l'infrarouge

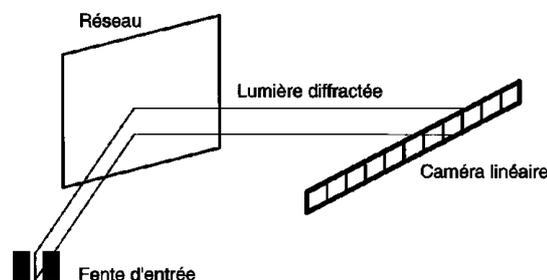


Figure 7. Spectromètre multicanal à réseau. Système mettant en œuvre une caméra linéaire (Bellon-Maurel et al. 1996).

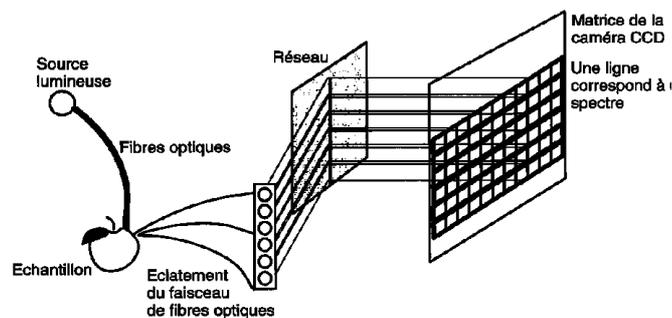


Figure 8. Spectromètre multicanal à réseau. Système mettant en œuvre une caméra matricielle (Bellon-Maurel et al. 1996).

moyen. Leurs essais ont porté sur une plage spectrale étroite, comprise entre 2400 et 2650  $\text{cm}^{-1}$ . Après avoir traversé l'échantillon, la lumière infrarouge est dispersée par un monochromateur. Les capteurs photosensibles consistent en une barrette de 32 éléments de type InSb. Ils sont placés dans le plan de dispersion du monochromateur. Le système, appliqué à l'analyse des gaz, permet d'acquérir un spectre de faible résolution en 4  $\mu\text{s}$ , avec un rapport signal sur bruit voisin de 50.

### Références

1. Kardjel, C.; Grummish, U.; Rachlis, R. in: Making Light Work: Advances in Near Infrared Spectroscopy, Murray, I.; Cowe, I. A. Eds., VCH, New-York, 1992; pp 468-476.
2. Wang, X. Laser Focus World, May 1992.
3. Williams, P. C. in: Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries, Williams, P. C.; Norris, K. Eds., American Association of Cereal Chemists, St Paul, Minnesota, USA, 1987; pp 89-105.
4. Tkachuk, R. *Cereal Foods World* **1981**, 26, 584-587.
5. Fateley, W. G.; Sobczynski, R.; Paukstelis, J. V.; Mortensen, A. N. et al. in: Leaping ahead with near infrared spectroscopy, Batten, G. D.; Flinn, P. C.; Welsh, L. A.; Blakeney, A. B. Eds., The NIR Spectroscopy Group, Yanco, Australia, 1995; pp 1-6.
6. Hyvärinen, T.; Herrela, E.; Malinen, J.; Niemelä, P. in: Near Infrared Spectroscopy: Bridging the Gap between Data Analysis and NIR applications, Hidrum, K. I.; Isaksson, T.; Naes, T.; Tandberg, A. Eds., Ellis Hordwood, Chichester, UK, 1992; pp 135-140.
7. Bellon-Maurel, V.; Guizard, C.; Vigneau, J. L.; Bertrand, D. in: Near Infrared Spectroscopy: the future waves, Davies, A. M. C.; Williams, P. Eds., NIR publications, Chichester, UK, 1996; pp 72-90.
8. Bellon, V.; Vigneau, J. L.; Leclercq, M. *Appl. Spectrosc.* **1993**, 47, 1079-1083.
9. Richardson, H. H.; Pabst, V. W.; Butcher, J. A. *Appl. Spectrosc.* **1990**, 44, 822-825.