

Spectroscopie vibrationnelle

G. Lachenal

Laboratoire des Matériaux Plastiques & Biomatériaux, Université Claude Bernard-Lyon 1, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

Renouveau du Raman et proche infrarouge : confirmation. Peu d'évolution de l'appareillage présenté sur les stands, par contre nombreuses communications orales intéressantes sur la spectroscopie.

Si la FTIR (Infrarouge à Transformées de Fourier) a pris une place importante comme technique analytique, cette année elle semble ronronner tranquillement sans réelle nouveauté. Par contre le Raman et le proche infrarouge confirment une vitalité nouvelle, en particulier avec le développement des sondes à fibre optique qui peut répondre aux besoins du laboratoire ou du contrôle en ligne. Notons que les utilisateurs du Raman commencent à utiliser la chimiométrie développée pour le PIR.

Chez les constructeurs

La plupart des constructeurs de FTIR complètent plus ou moins leurs gammes d'appareils, parfois modifient la présentation de leurs spectromètres, améliorent les programmes d'exploitation des spectres, ou font bénéficier l'acheteur d'un modèle bas de gamme de quelques options autrefois réservées aux matériels plus onéreux. La spectro-microscopie était bien représentée, plusieurs constructeurs présentent maintenant des gammes complètes de microscopes : du système simple pratiquement sans réglages (pour des résolutions ne dépassant pas 50 μm) au système sophistiqué avec analyse d'image dont le prix dépasse souvent celui du spectrophotomètre. Bio-Rad et Bruker améliorent leurs objectifs ATR (Photo 1) et réflexion à angle rasant. Midac, d'orientation plus industrielle, exposait un impressionnant ensemble

pour le contrôle en ligne des gaz. Bruker présentait le Rapid, nouveau système pour le contrôle de pollution atmosphérique (interféromètre, détecteur MCT, 700 – 1300 cm^{-1} ou en option 600 – 3200 cm^{-1}).

Côté FT-NIR (Proche Infrarouge à Transformées de Fourier)

Bomen et Bruker présentaient une gamme assez large de spectromètres optimisés pour des applications déterminées. Bruker décline son Vector 22 en trois versions, N-C dédié



Photo 1. Nouvel objectif ATR pour microscope FTIR (Bio-Rad).

aux travaux en transmission, N-F pour travaux avec fibre optique et possibilité de passeur d'échantillons et N-I pour travaux en réflexion diffuse. Tandis que Perkin Elmer présentait un ensemble FT-NIR-microscope destiné au contrôle de fabrication. Si le staff américain de Nicolet ne semble pas passionné par le NIR (Proche Infrarouge), probablement sous la pression des allemands et des français, un petit spectromètre, du genre Avatar mais dédié NIR, devrait néanmoins bientôt être présenté.

En parcourant les 11 km d'allée d'exposants de la Pittcon, on pouvait découvrir le « French corner » (14 sociétés françaises regroupées sur le même espace) où la société Alliance présentait sa gamme d'analyseurs infrarouge, en particulier l'Infrascan pour produit liquide ou solide et le Chemline pour le contrôle de procédés. En proche IR on voit apparaître à côté des ensemble lourds pour le contrôle en ligne, de petits appareils portables à réseau de diode comme celui de Zeiss.

Les petits constructeurs de sondes NIR sont toujours nombreux et créatifs et ne semblent pas vouloir grossir, satisfaits de la demande du marché. Moins créatifs, les gros fabricants d'accessoires FTIR complètent leurs gammes, souvent en regardant chez le voisin. Tout le monde (ou presque) présentait ses cellules de compression diamant pour la microscopie IR mais oubliait de dire qu'il fallait être prudent, car la forte pression peut modifier la structure du produit, donc le spectre. Par contre si vous êtes snob et que vous vouliez épater vos amis, c'est un moyen tout à fait original de transformer un sucre fragile en caramel. Graseby Specac en plus de ces nouvelles cellules à gaz présentait un gros spectromètre pour l'infrarouge lointain.

Côté logiciels

Chacun peaufinait ses programmes comme par exemple S. Schönkopf de Camo qui présentait son Unscrambler version 7. Sadler étoffait sa bibliothèque de spectre Raman.

Plus étonnant, isolée au milieu des grands, GBX, micro-société de Romans sur Isère, présentait son Digidrop pour faire des mesures de mouillage, ce n'est pas de l'infrarouge bien sûr, mais d'une part rendons hommage aux français qui se lancent dans un marché dominé par des groupes de plus en plus gros et, d'autre part, ce matériel peut intéresser les lecteurs de cet article confrontés à des problèmes d'études de surface.

Côté Raman

Pour la première fois Jobin Yvon n'avait pas de stand propre, mais avait une place importante sur le stand Horiba. Une large gamme de Raman et du matériel nouveau était introduit comme des appareils avec monochromateur et filtre « notch » ou un microscope à fibre optique, permettant de délocaliser le microscope. Jobin Yvon (JY/Spex/Dilor) et Kaiser insistaient sur les possibilités du contrôle de procédés en ligne performant avec des sondes à fibres optiques et présentaient du matériel pour l'analyse industrielle.

Renishaw a développé avec Leica un système de micro-Raman qui a une résolution meilleure que 1 μm et une facilité d'utilisation accrue en microscopie Raman confocale.

Peut-être, le plus intéressant était la présentation par Ocean Optics d'un spectromètre Raman compact à réseau de

diode. Ce R-2000, sorti depuis peu, fruit d'une collaboration d'Ocean Optics avec Boston Advanced Technologies, attirait le regard car le prix annoncé sur le stand était de moins de 10 000 dollars. Ce système est équipé d'une diode laser d'excitation à 785 nm de 500 mW, d'un réseau de 1200 traits/mm et d'un détecteur CCD de 2048 éléments. La résolution est de 10 cm^{-1} . Il peut être livré avec diverses sondes à fibre optique. Si la qualité des spectres présentés sur le stand n'était pas exceptionnelle, elle semble tout de même suffisante pour de nombreuses applications. Compte tenu du prix, cinq à dix fois moins élevé que celui d'un ensemble classique, cet appareil de petite taille peut attirer de nouveaux utilisateurs à la spectroscopie Raman. Ce type d'appareil simple semble bien adapté à l'enseignement et peut véhiculer une nouvelle image du Raman qui reste trop souvent, en France, synonyme de complexité et de recherche fondamentale.

Les communications

Non seulement les constructeurs exposent mais ils sont aussi très actifs dans le domaine des communications orales. Ceci n'est pas gênant car généralement l'aspect scientifique de leurs présentations l'emporte nettement sur l'aspect commercial. Beaucoup de choses intéressantes sur l'instrumentation et sur les nouvelles applications. Cependant, avec de nombreuses sessions parallèles, il était parfois difficile de choisir une session. En effet, deux ou trois communications sur des sujets voisins peuvent avoir lieu simultanément.

R. Spragg (Perkin Elmer) présentait et discutait un couplage microscopie (IR, NIR) avec la DSC à l'aide d'un platine chauffante Linkam. Si ce matériel n'est pas au catalogue Perkin Elmer il peut néanmoins être fourni en fonction des besoins du client.

N. Overall (ICI) discutait, grâce à une longue expérience et devant une salle comble, des avantages et des inconvénients de l'utilisation de la spectroscopie Raman sur une ligne de production (pré-traitement des spectres, calcul, excitation, fluorescence, fenêtres, etc.).

La microscopie proche infrarouge montrait ses vastes possibilités analytiques, avec deux communications de D. Wetzel (Kansas University) concernant le dichroïsme dans des fibres polymères et l'étude du gluten. Si on en croit le programme, N. Kawai (Bruker) a aussi présenté une communication intéressante sur l'utilisation de la microscopie et imagerie (proche et moyen IR) pour des produits biologiques, mais c'était dimanche en tout début d'après-midi... L'office dominical, à l'angle de St Charles et Napoléon avenue, avec ses gospels endiablés (si on peut se permettre cet adjectif) puis les écrevisses (c'est long à manger ces petites bêtes) ont empêché votre serviteur d'arriver en temps utile sur le lieu des conférences.

Une intéressante comparaison de plusieurs appareils commerciaux NIR (dispersif, interférométrique et AOTF), pour l'analyse de produits solides, a été faite par E. Ciurczak (consultant).

H. Siesler, muni d'un pointeur couleur local (petit alligateur en plastique), aborda le problème des transferts de calibration entre appareils de différentes marques (et avec des

types de sonde de différents constructeurs). Dans cette approche originale, des transferts de calibration entre diverses configurations maître-esclave de la haute vers la basse résolution et *vice-versa* ont été testés.

R. Dukor (BioTools) présenta l'histoire du chiralIR introduit l'année dernière et toujours le seul appareil commercial pour l'étude du dichroïsme circulaire IR, tandis que des applications étaient présentées par J.R. Roy (Bomen).

K. Grim (Galileo) faisait le point sur les sondes à fibre optique et A. Khettry (Pertent) s'intéressait au développement de la technologie des spectromètres NIR à réseaux de diodes.

Le contrôle en temps réel de la stérilisation par l'oxyde d'éthylène avait inspiré deux constructeurs, T. Todd (UOP) et S. Ananth (Rosemount) dans une session riche sur le contrôle en ligne par NIR. Bien que programmé à la fin de

cette session et aussi de Pittcon, beaucoup de monde était présent encore pour la présentation de D. Fischer qui montrait les larges possibilités du NIR pour le contrôle en ligne d'extrudeuses.

L'aspect plus fondamental n'était pas absent, par exemple « step scan » et résolution temporelle par P. Griffiths, D. Wetzel, R. Palmer..., modélisation de la réflexion diffuse par T. Burger (Université de Wurzburg)... et B. Chase (DuPont) montrait l'utilisation de la spectroscopie pour l'étude de la structure dynamique des matériaux polymériques.

Ces exemples ne représentant que quelques pour cents de ce qui a été présenté dans le domaine de la spectroscopie vibrationnelle. Donc, les communications, faites par les meilleurs spécialistes de la spectroscopie, redonnaient un vif intérêt à cette conférence.