

Présentation générale Intérêt et principes de la spectrométrie proche infrarouge

Véronique Bellon Maurel

UMR Cemagref- ENSAM- CIRAD

Information et Technologies pour les Agro-procédés.

Cemagref, BP 5095, 34 033 MONTPELLIER Cedex 1

veronique.bellon@cemagref.fr

La spectrométrie NIR : une découverte récente ...

En 1964, Karl Norris, un chercheur américain de USDA de « Instrumentation Research Lab. » essayait d'appliquer des rayonnements proche infrarouge à des fruits pour mesurer leurs constituants.





γ

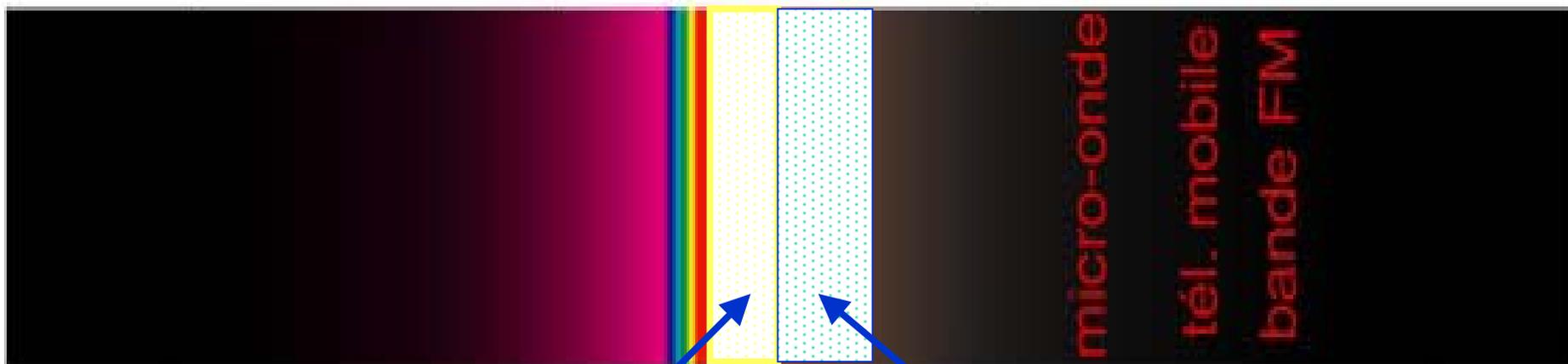
X

UV

visible

IR

radio



10^{-12}

10^{-9}

10^{-6}

10^{-3}

1

10^3

NIR

0,8-2,5 μm

Longueur d'onde (en m)

MIR

2,5-25 μm

micro-onde
tél. mobile
bande FM

... très utile en agriculture et agro-alimentaire

40 ans plus tard, la spectrométrie proche infrarouge (SPIR) ou Near infrared (NIR) est utilisée comme référence pour les transactions commerciales (céréales) et **en analyse de routine** (céréales, café...), **en mesure en ligne** (beurre, fruits), voire en portable dans les champs ou en embarqué sur moissonneuse-batteuse (cartographie protéines). Dans l 'avenir, la SPIR ouvre la porte à du screening (OGM) et à la vision de l 'invisible (vision NIR)

• **Pourquoi....et Comment...**

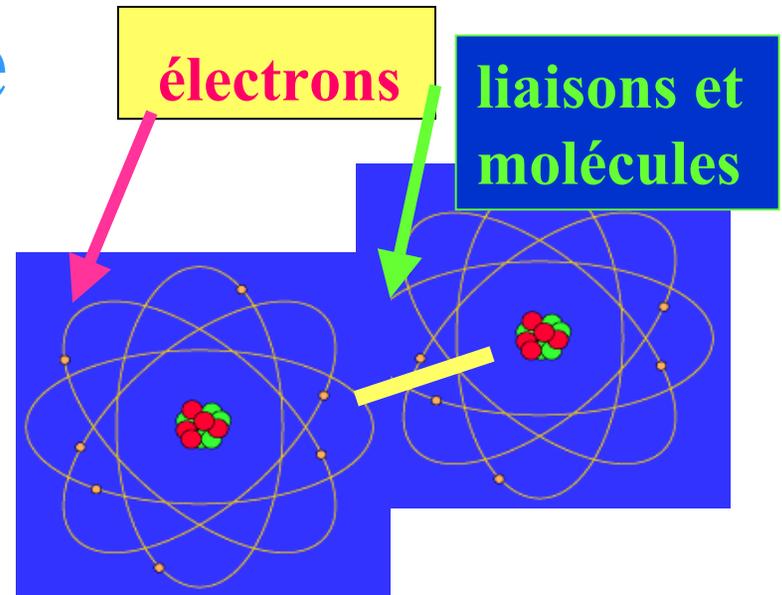
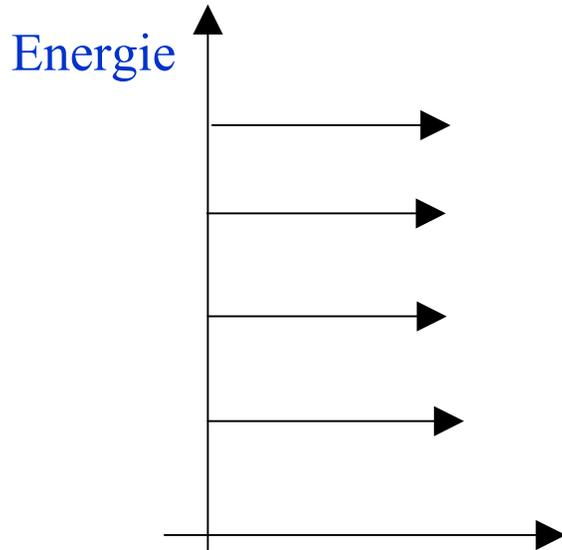
Pourquoi ...

- Permet d'accéder à la **composition** des produits alimentaires car elle quantifie les liaisons moléculaires caractéristiques des grands groupes de constituants: eau, glucides, protéines, MG...
- Pas de préparation d'échantillons
- Technique **optique** donc non invasive (pas de contact entre appareillage et produit)
- Donc utilisable **en ligne** et à **grande vitesse**

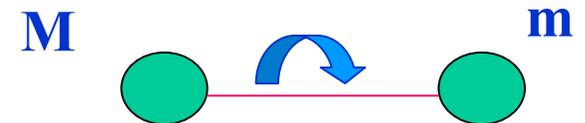
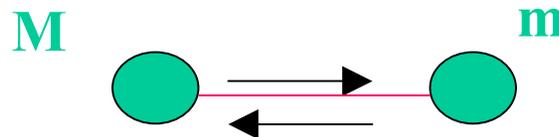
Comment ...

- Théorie de l 'interaction
- Mesurer: acquérir et traiter les données
- En conclusion...

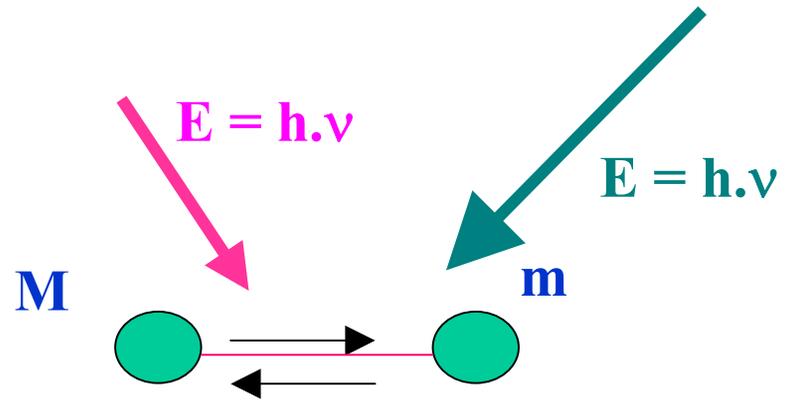
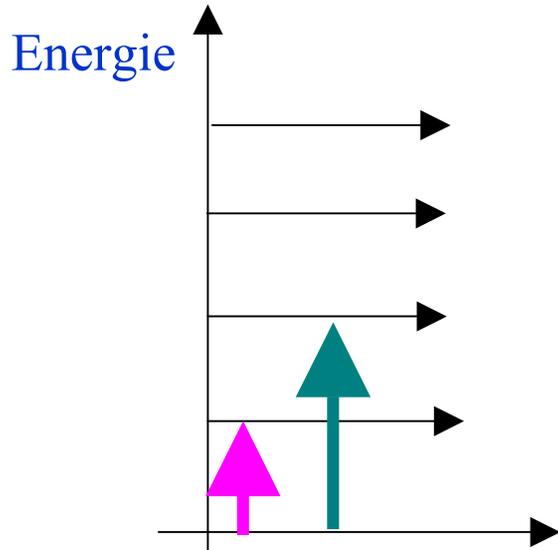
Théorie



- Une molécule a des états énergétiques quantifiés (mécanique quantique)
- L'énergie d'une molécule provient des électrons et des déplacements des noyaux.
- $E = E_{\text{electronique}} + E_{\text{vibrationnelle}} + E_{\text{rotationnelle}}$



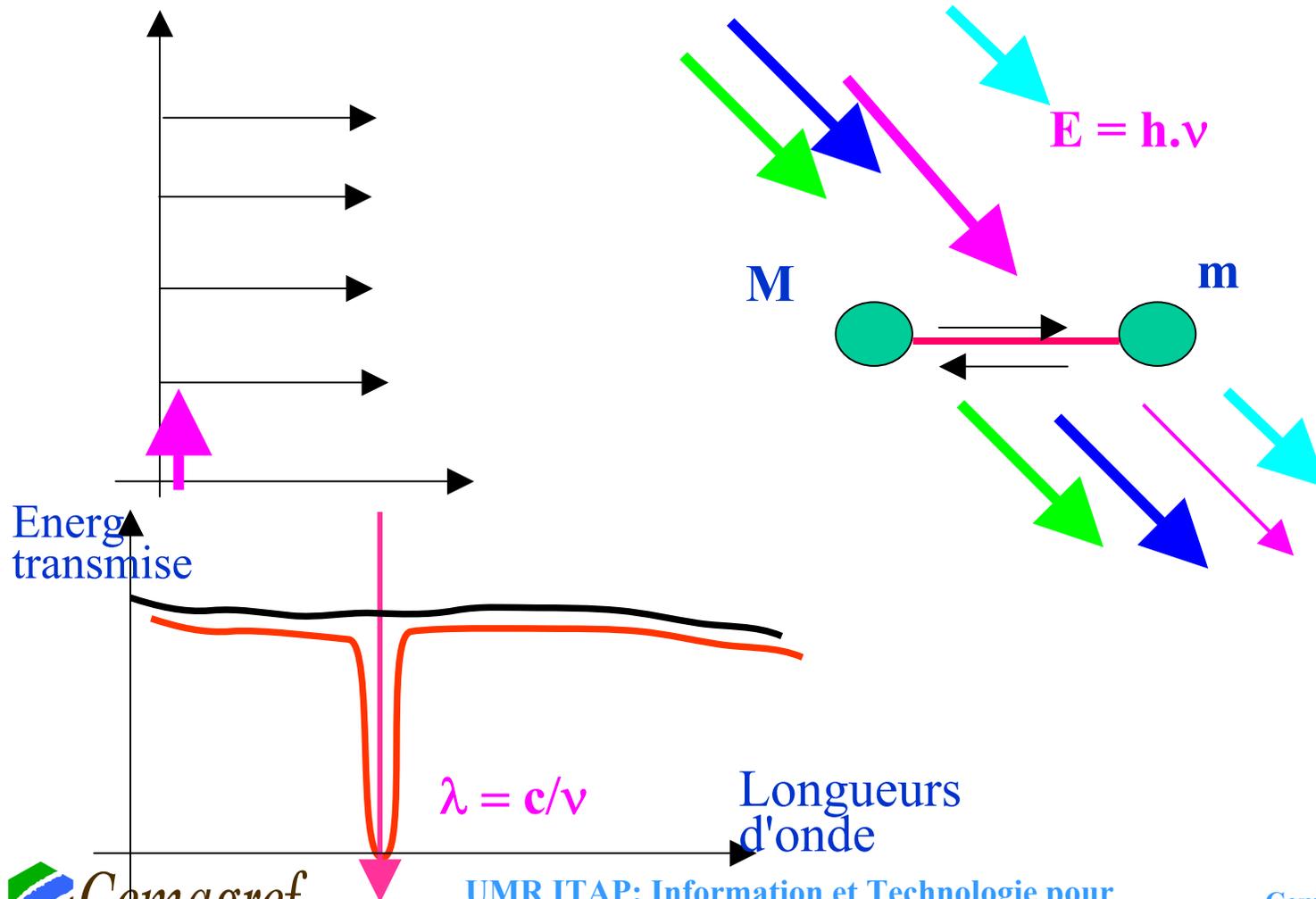
Théorie



- Une molécule peut passer d'un état à un autre en **absorbant l'énergie juste nécessaire** pour ce saut.
- Les énergies des radiations **MIR et NIR** sont compatibles avec des **changements de niveau d'énergie vibrationnelle**.
- Si $M \gg m$ (d'un point de vue électrique et mécanique) \Rightarrow forte vibration, d'où intérêt avec X-H présents dans les milieux biologiques
- Molécule symétrique $N_2, H_2 \dots$ (moment dipolaire = 0) \Rightarrow pas de vibration

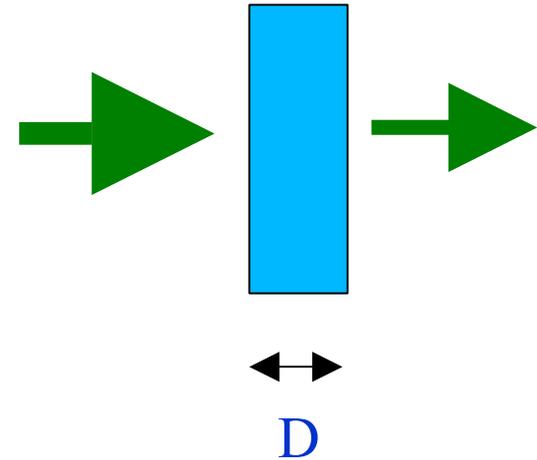
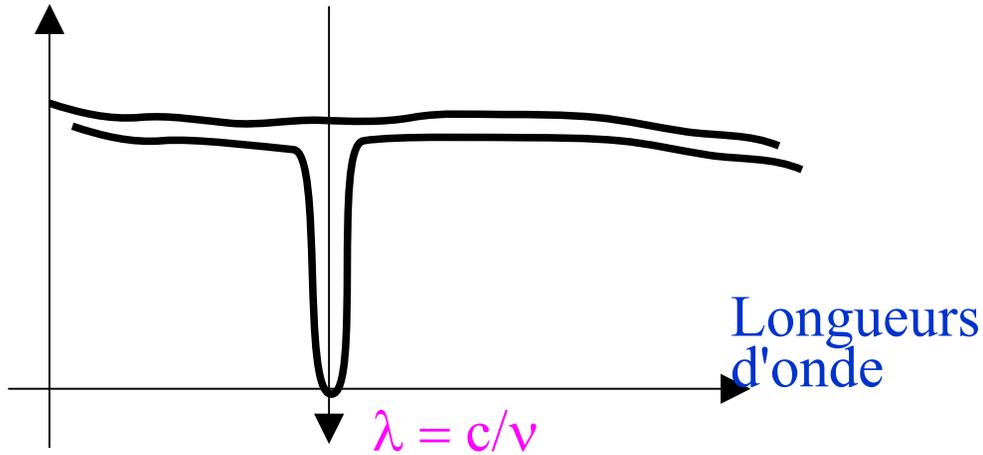
Théorie

Absorption du rayonnement (de fréquence) compatible avec un changement de niveau d'énergie **vibrationnelle** (E_v) de la molécule.



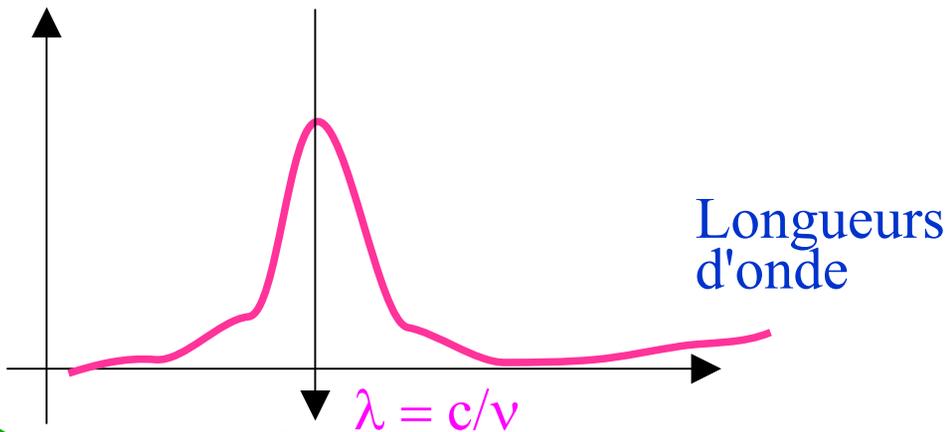
Théorie

Energie transmise



$$I/I_0 = e^{-C\epsilon D}$$

Absorbance



$$A = C\epsilon D$$

C concentration

E Coeff d'extinction

Conséquences pratiques...

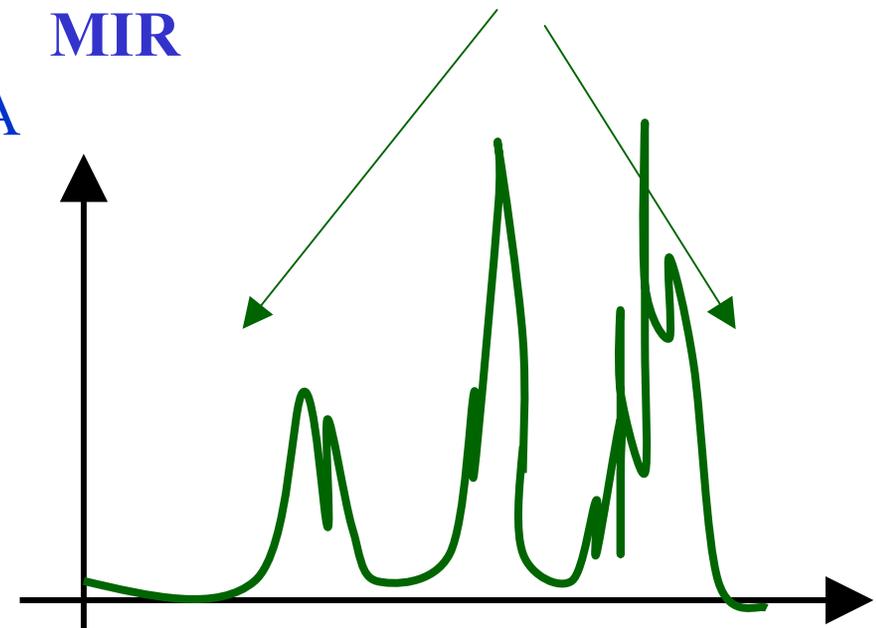
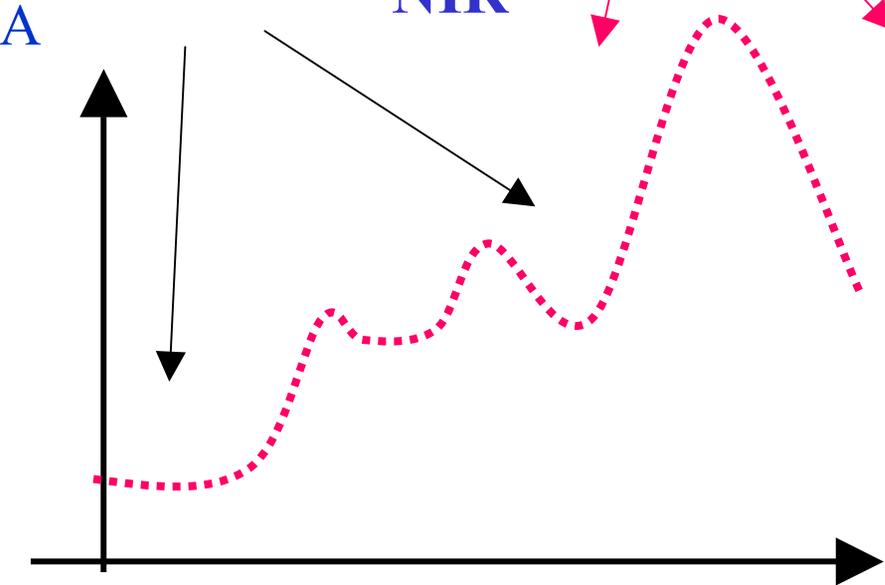
Harmoniques
 $2\nu, 3\nu$

Combinaisons:
 $\nu_1+\nu_2, \nu_1+2\nu_2..$

Fondamentales

NIR

MIR

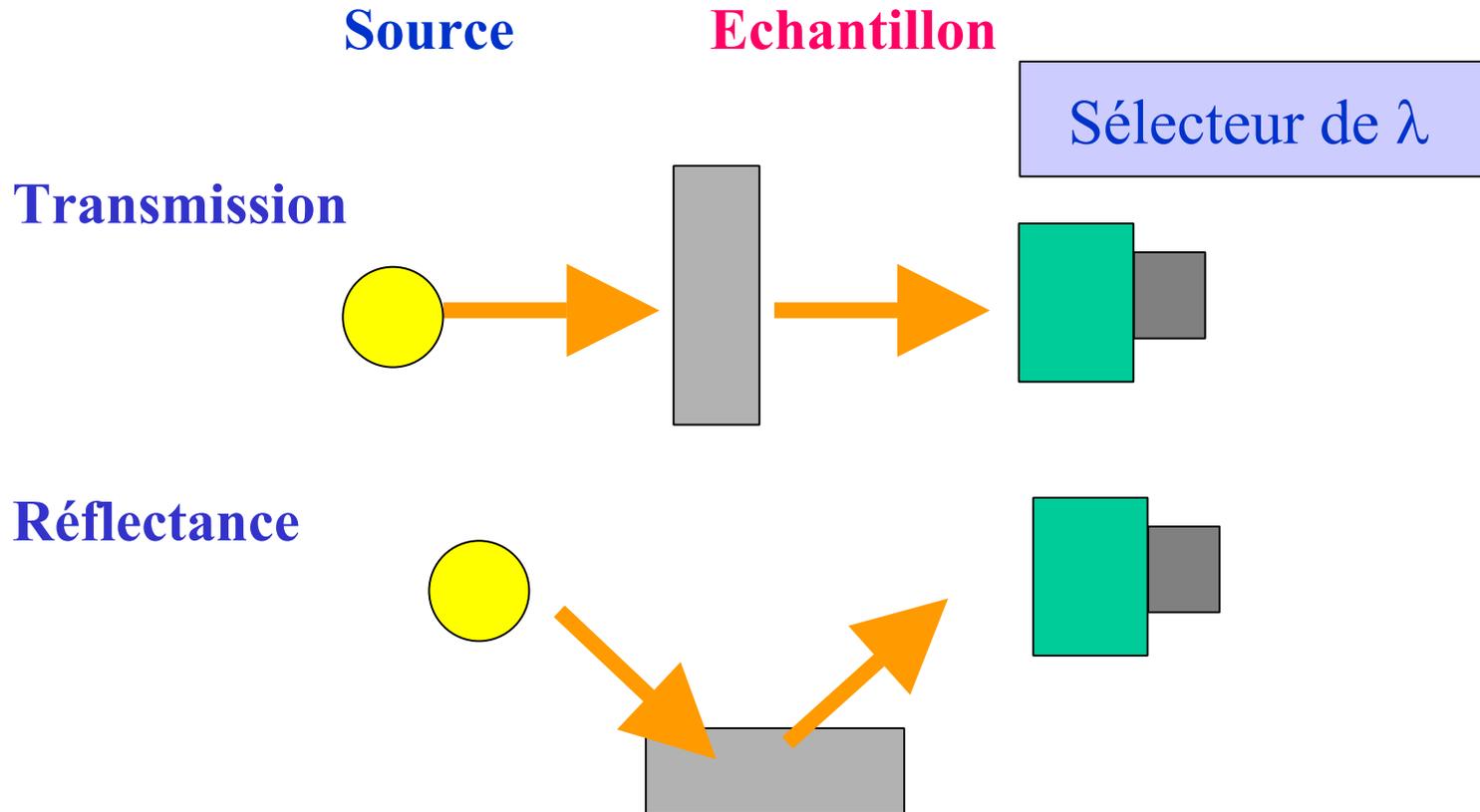


ϵ faibles: épaisseurs grandes
spectre embrouillé (maths)
pas de préparation d'échantillon

ϵ forts : dilution/traces
spectre bien défini
préparation d'échantillon

Instrumentation

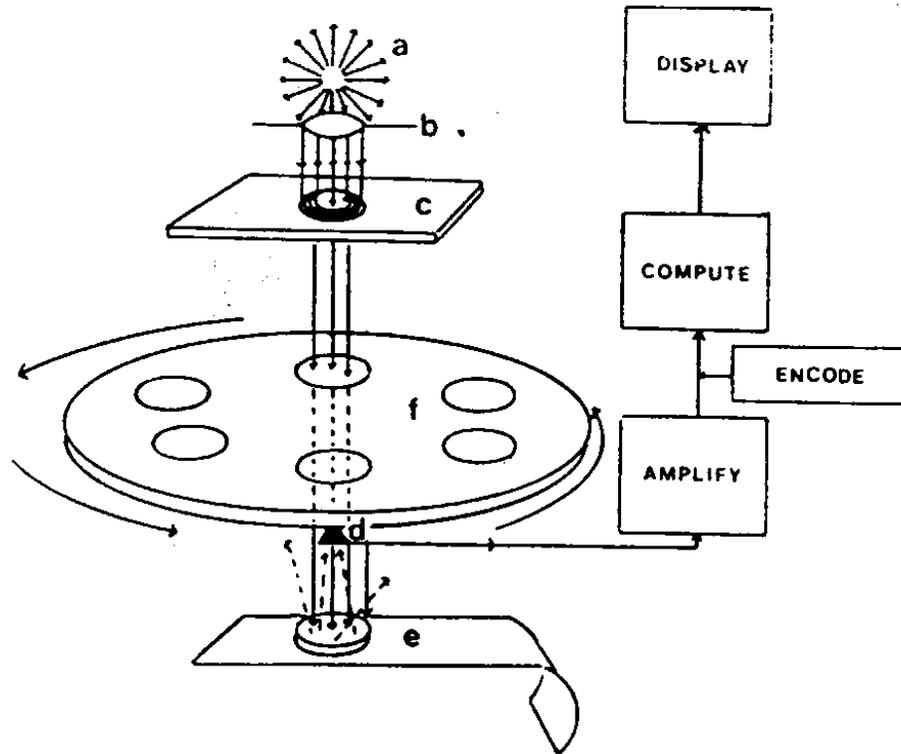
A chaque λ , mesurer une intensité transmise ou réfléchie



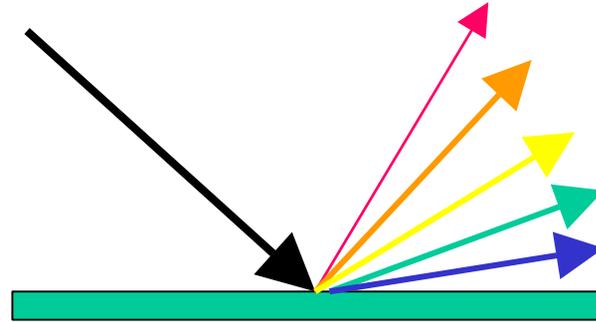
Sélecteur de longueur d'onde

- Filtres
- Réseau tournant
- Réseau fixe
- (FT-IR)
- (AOTF)

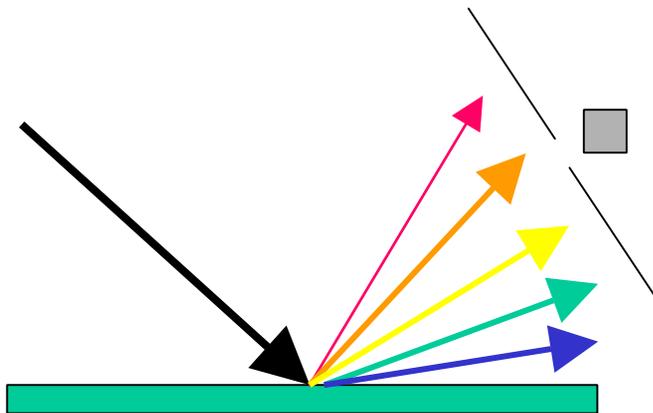
Appareil à filtres



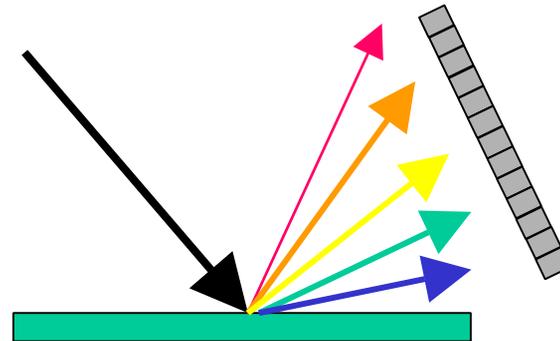
Appareils à réseau



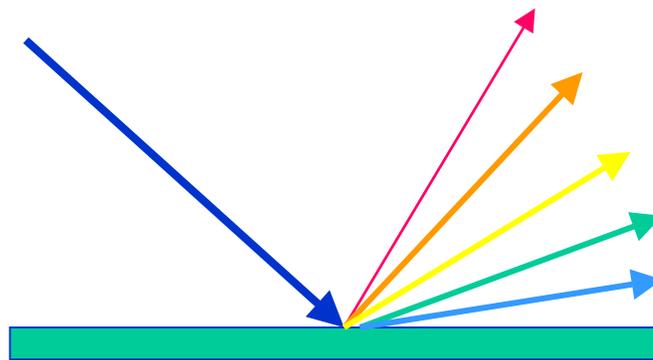
Réseau tournant



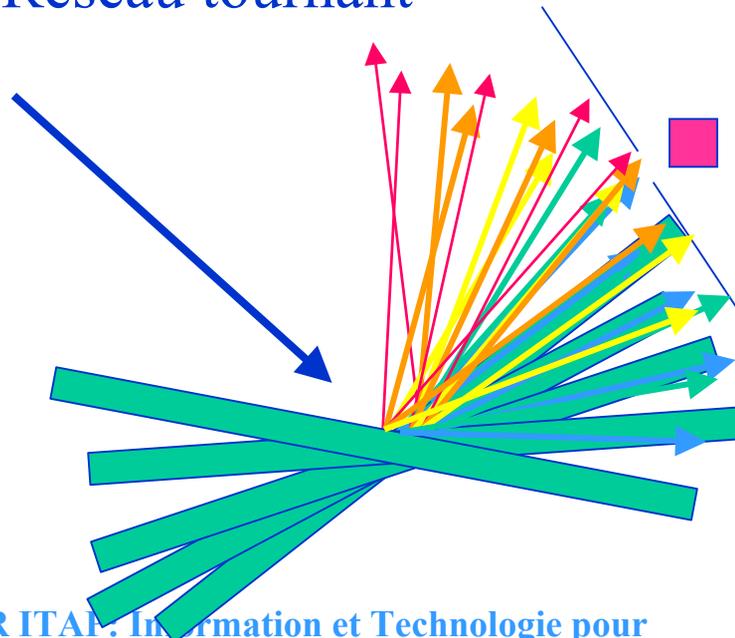
Détection à barrettes



Appareils à réseau tournant



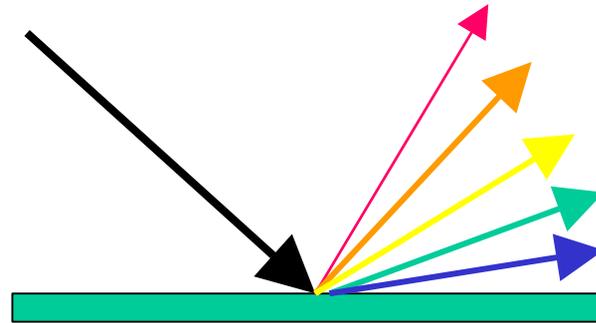
Réseau tournant



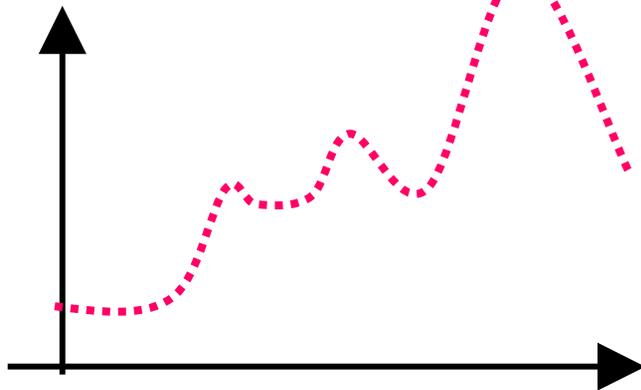
T1	I1
T2	I2
T3	I3
T4	I4
T4	I4

Appareils à réseau et détection multicanale

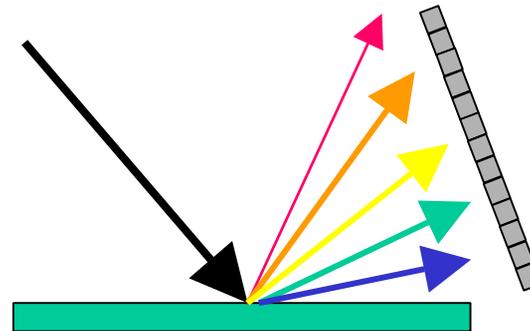
A t1



A



Détection à
barrettes



Du spectre à la mesure

Le spectre combine des informations :

- **chimiques** provenant du **constituant** recherché (sucre),
- **chimiques** provenant de la **matrice** (cellulose, eau...)
- **physiques** provenant de la **matrice physique**

=> impossible d 'étalonner par rapport
à des échantillons modèles (type étalonnage chromatographique)

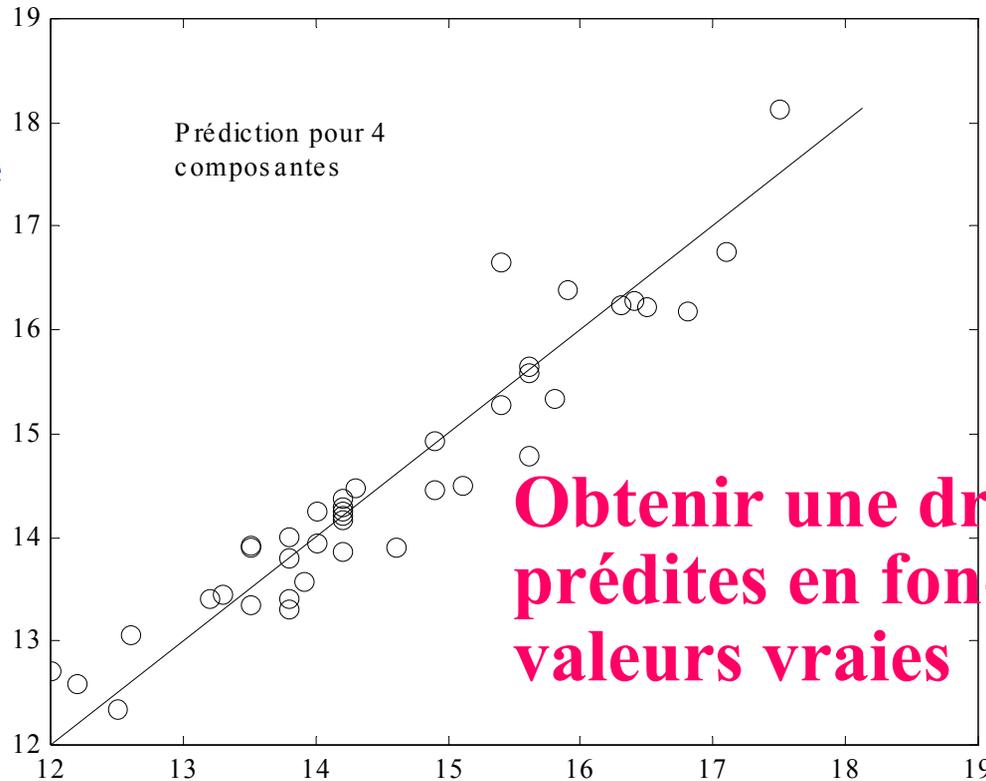
=> il faut des **échantillons réels**.

- **Les étalonnages sont faits par apprentissage** , un lot de produits est utilisé pour créer le modèle de prédiction

Objectif de l'étalonnage

Valeurs prédites

Ex:
Taux de sucre
mesuré au
travers de
la peau
des Pommes



**Obtenir une droite des valeurs
prédites en fonction des
valeurs vraies**

Valeurs mesurées

En conclusion...

- La spectrométrie NIR est une technologie encore récente, mais avec un **potentiel énorme** (analyses quantitatives rapides).
- Cependant, son maniement et sa mise en oeuvre de terrain ne sont pas simples du fait de l'**interaction des phénomènes chimiques et physiques** qui peuvent perturber le signal.
- Après les “10 glorieuses de la chimiométrie” dans lesquelles on a pensé tout résoudre par l'analyse mathématique, on revient à des **approches plus spectroscopistes** du signal: éviter la boîte noire/ faire la part entre la physique et la chimie...

Quel futur ?

- **Avancées liées aux innovations technologiques**, en particulier sur les matériaux (transmission et détection optique) dans les domaines de l'automobile, du militaire et des télécoms. **Ex: vision multi et hyperspectrale**
- **Mieux comprendre le signal** (en revenant à la spectroscopie) afin d'avoir des mesures plus robustes.
- **Développer des méthodes chimiométriques pour prendre en compte la robustesse**, plus que la « performance immédiate ». En particulier stratégies nouvelles pour le **transfert d'étalonnage?**
- **Développer des méthodes chimiométriques pour tirer partie des très grandes bases de données** générées par les **mesures automatisées** (en ligne ou en embarqué, grâce au GPS).



C'est fini!

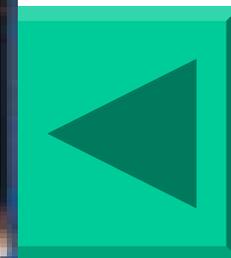
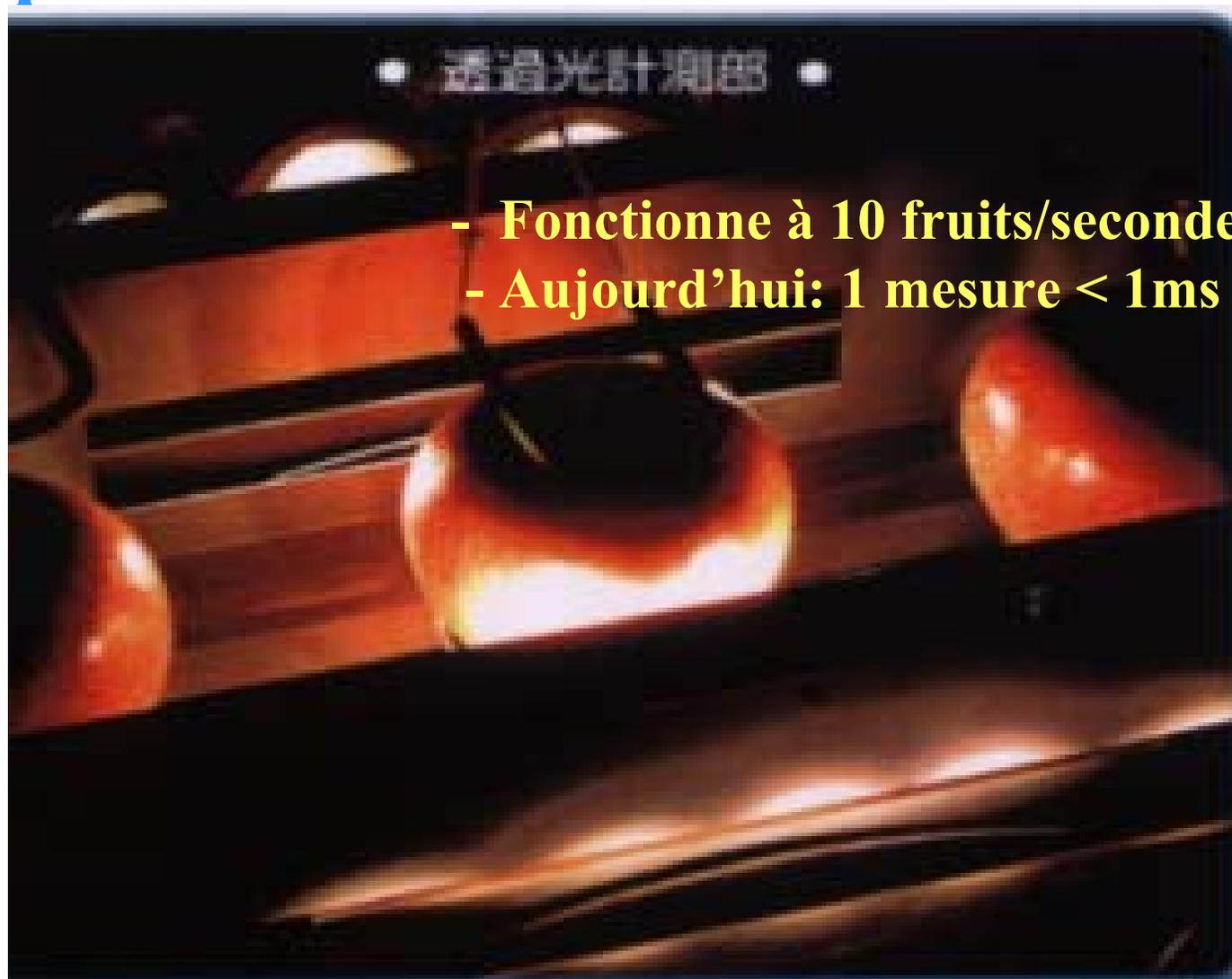
Céréales en labo routine

- United States Department of Agriculture
Mais et soja pour le système commercial US officiel

Official NIR
spectrometer for grain
trading :
Foss/Tecator Infratec
1229 Grain Analyzer



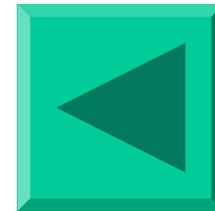
Spectro NIR sur fruits en station



Spectro NIR sur fruits en champ: GLOVE



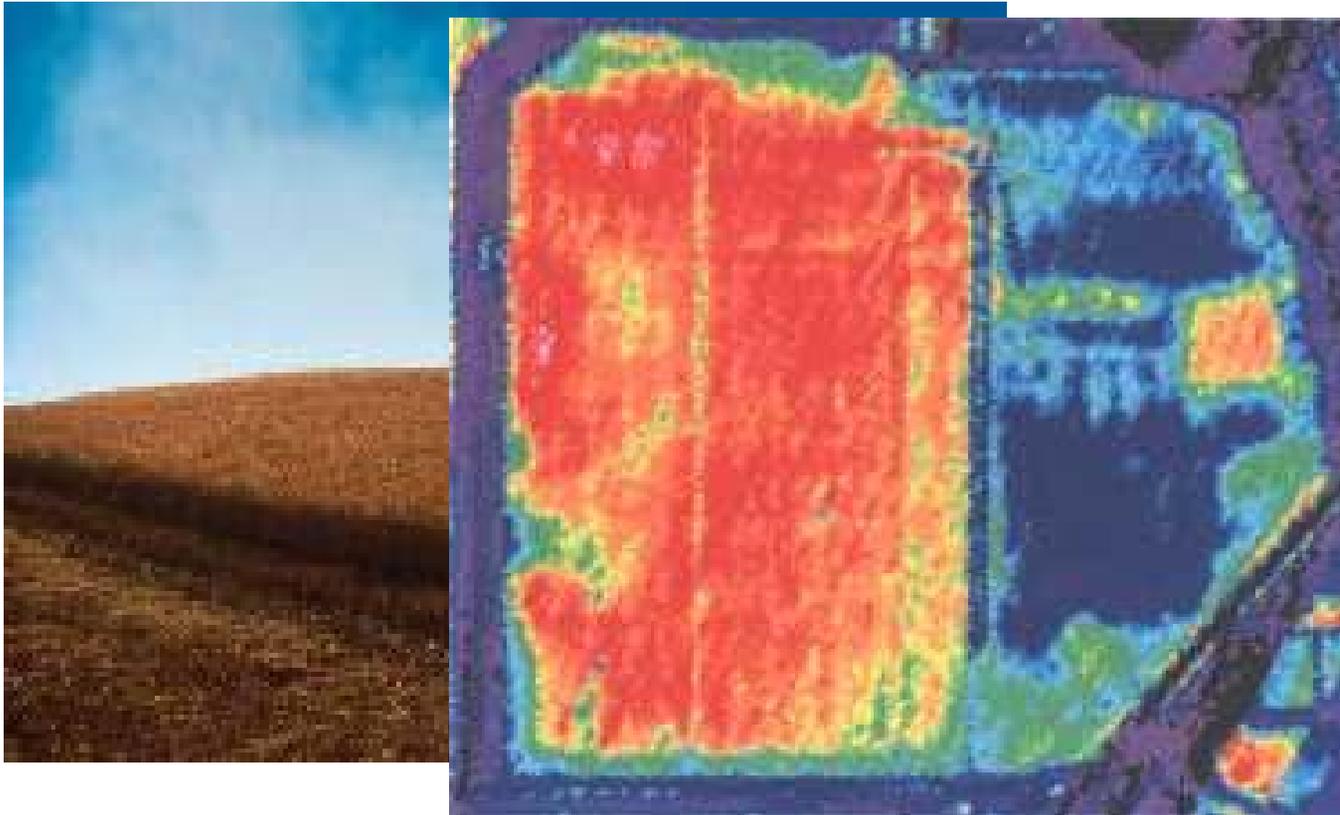
- FAIR 1998-2002
- NIR et fusion de capteurs
- Résultats: Précision $<1\%$ sur pommes et pêches.
- Bientôt sur raisin



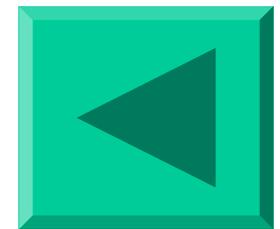
NIR en ligne sur moisson-bat

Agriculture de précision (CASE IH)

Chimiométrie pour l'étalonnage et le transfert



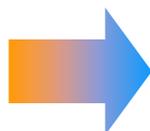
Map of corn protein content based on NIR technology and GPS



Discrimination d 'OGM



Peut on facilement distinguer des OGM de grains conventionnels?



NIR measurement

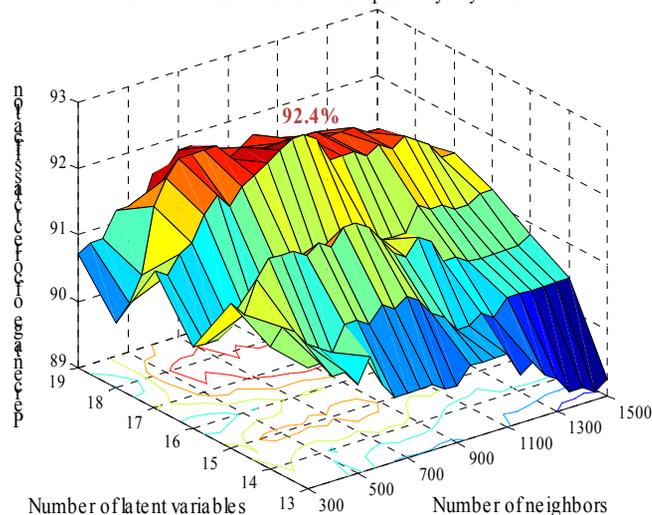


Classification

Soja OGM
Roundup Ready™

Classification
de 92,4%

LWR classification of Roundup Ready soybeans



Soja
Conventionnel

Adjusting parameters:
nombre de var latente et
de voisins sur
Régression locale

Le futur... : vision multispectrale

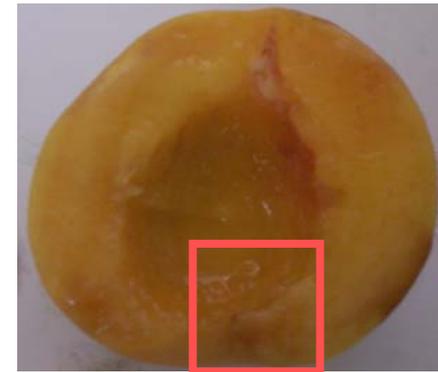


Image couleur

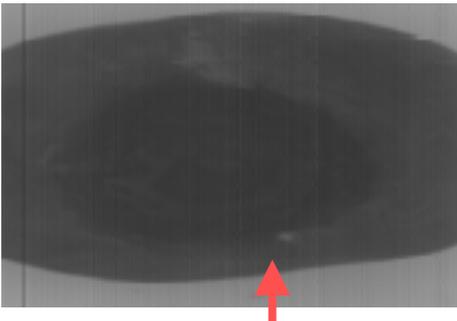
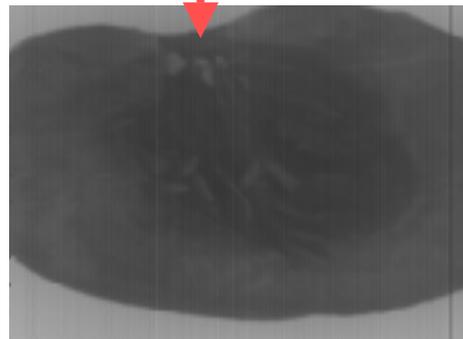
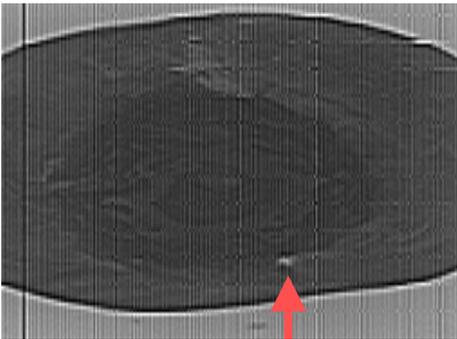
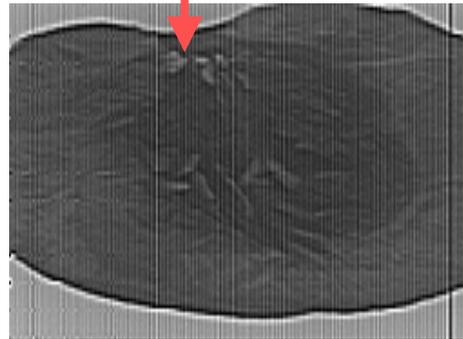
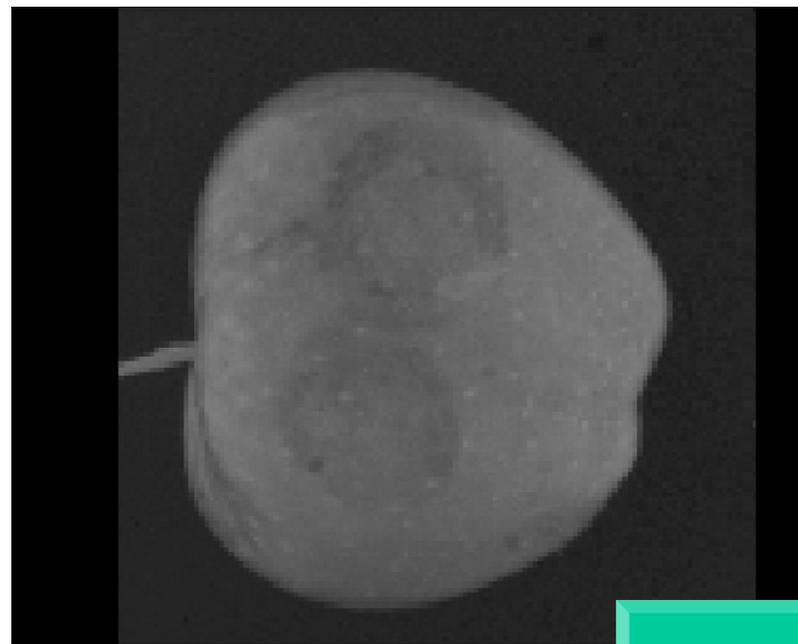


Image Initiale

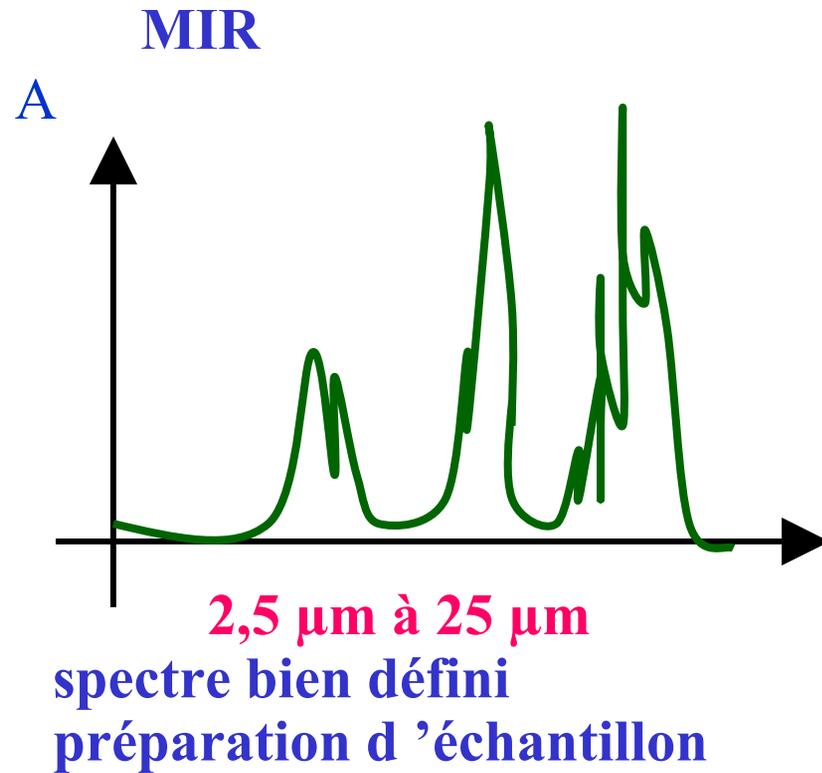
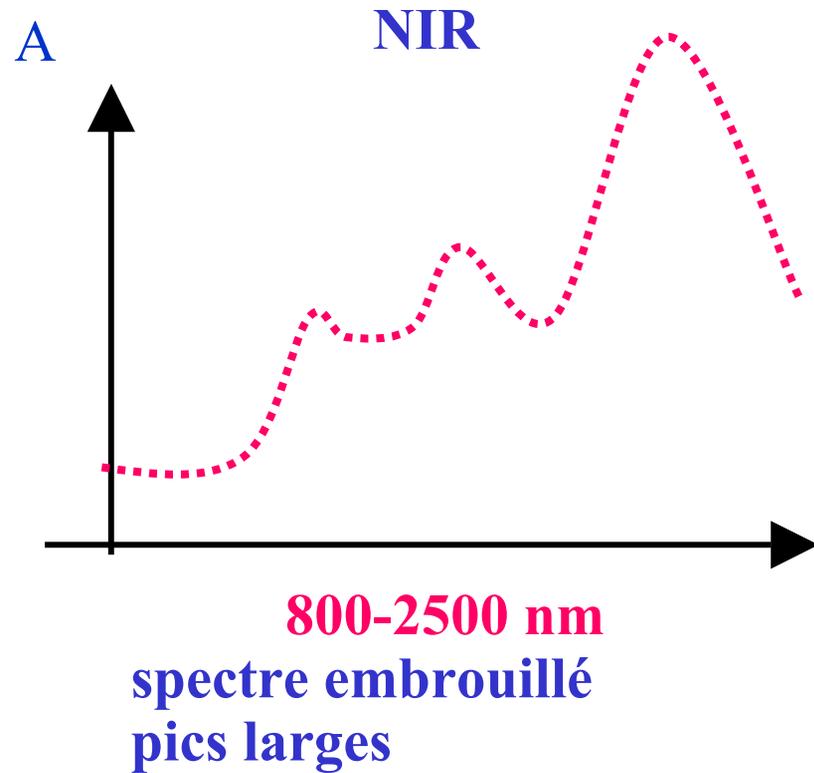


Rehaussement contours

Vision multispectrale: ASTEQ



Observons le NIR et le MIR



En réalité...

- La vibration n'est pas véritablement celle de masses et d'un ressort (c'est à dire « harmonique ») et il peut y avoir des **sauts sur 2 niveaux d'énergie**.
- Les vibrations **fondamentales** apparaissent à: $E_f = h\nu$
- Les **harmoniques** apparaissent à: $E_2 = 2 h\nu = 2 \cdot E_f$,
 $E_3 = 3 \cdot h\nu = 3 E_f$
- Les **combinaisons** apparaissent à $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 - \nu_2$, $\nu_1 + 2\nu_2$

Harmoniques et combinaisons apparaissent à des fréquences plus élevées donc à des λ plus faibles: c'est le **NIR**