

La résonance magnétique nucléaire pulsée au service de l'analyse industrielle

par R. Schimpf

(Bruker Spectrospin, 34 rue de l'Industrie, B.P.N., 67160 Wissembourg)

I. Rappels théoriques

La RMN est une méthode spectroscopique, précise et extrêmement sensible, permettant l'étude non destructive de la matière, en phase liquide ou solide.

Les propriétés magnétiques des noyaux atomiques (par ex. : noyaux d'hydrogène = protons) sont utilisées pour recueillir des informations à l'échelle microscopique sur les échantillons étudiés. De nombreux noyaux atomiques, dont le proton, possèdent un moment angulaire intrinsèque ou « spin ». Lorsque ces noyaux sont électriquement chargés, leur rotation génère un courant qui engendre, à son tour, un champ magnétique dirigé selon l'axe de rotation. On peut alors assimiler ce noyau à un minuscule barreau aimanté ou à un dipôle. Quand un échantillon, contenant des atomes d'hydrogène (par ex. : eau ou produits organiques), est plongé dans un champ magnétique H_0 les dipôles nucléaires individuels (ou spins) précessent constamment autour de la direction du champ.

On réalise le phénomène de résonance en accordant le mouvement de précession gyroscopique naturel avec une forte impulsion haute fréquence convenablement choisie (associée à un champ H_1), le dipôle nucléaire prend alors une direction autre que celle du champ H_0 . A la fin de l'impulsion HF, le dipôle nucléaire continue sa précession en phase autour de la direction du champ tout en se réalignant progressivement.

Le résultat de la précession en cohérence de phase de la multitude des dipôles individuels est la création d'un champ magnétique alternatif, qui peut être détecté sous forme de tension dans une bobine HF ayant son axe dans un plan perpendiculaire à la direction du champ magnétique externe. La vitesse de précession autour de la direction du champ est la fréquence de résonance magnétique nucléaire de l'espèce considérée (les protons résonnent à 20 MHz dans un champ de 4,69 kG). L'amplitude de la tension HF détectée représente le « signal de résonance nucléaire » et est proportionnelle aux nombres de noyaux présents et elle est ainsi une mesure du nombre de molécules où ils sont localisés. Ces caractéristiques permettent de déterminer la concentration moléculaire dans les différentes phases. Les « processus d'interaction » tels que collisions, mouvements moléculaires, où l'excitation du champ magnétique local dans l'échantillon résulte d'un déphasage en fonction du temps des fréquences de précession dipolaire. La destruction de la cohérence des mouvements de précession provoque une décroissance du signal au cours du temps, et ce jusqu'à disparition du niveau du signal d'induction nucléaire détecté. La durée de la décroissance de l'amplitude du signal est assimilée à un phénomène de « relaxation transversale » qui est caractérisé par un paramètre décrivant la vitesse de décroissance, et désigné par T_2 : temps de relaxation « transversal » ou « spin-spin ». D'autre part, en utilisant des programmes d'impulsions appropriés, il est possible de mesurer la vitesse avec laquelle les dipôles nucléaires se réalignent avec la direction du champ externe, dont les impulsions HF les en avaient initialement écartés.

La vitesse du réalignement du dipôle le long de l'axe longitudinal du champ est décrit en termes d'interaction entre les dipôles et leur environnement, habituellement nommé « réseau ». La durée du réalignement des dipôles décrit comme « relaxation longitudinale » est caractérisée par le paramètre T_1 nommé temps de relaxation « longitudinal » ou « spin-réseau ».

Les paramètres T_1 et T_2 peuvent être rapidement et précisément déterminés à l'aide d'un spectromètre à impulsions, et la connaissance de ces valeurs révèle un grand nombre d'informations sur la nature des molécules et des délais structuraux sur l'échantillon. Comme les temps de relaxation sont très différents pour les liquides, les phases cristallines ou amorphes, il devient possible de détecter la présence de ces différentes phases, même à l'échelle atomique.

II. Appareillage

En tant que premier constructeur mondial de spectromètres RMN Haute Puissance multistandard, Bruker a introduit le « MINISPEC P 20 », il y a une dizaine d'années déjà, afin de sensibiliser un nombre plus vaste d'utilisateurs à cette technique.

Actuellement plus de 500 systèmes de ce type sont installés à travers le monde et utilisés pour des applications très diverses (chimie, alimentation, industries pharmaceutiques, laboratoires universitaires).

L'introduction de la technique des microprocesseurs a permis de faire un nouveau pas dans l'automatisation de ce procédé, et le MINISPEC pc20 (voir photo ci-contre), en est le résultat. Facilité d'utilisation et sensibilités s'en trouvent accrues.



Le microprocesseur intégré et le générateur d'impulsions programmable permettent d'utiliser n'importe quelle séquence d'impulsion et de les mémoriser (sur des petits circuits intégrés interchangeable). Le microprocesseur permet, d'autre part, d'accumuler les signaux, et ainsi, d'obtenir une meilleure sensibilité.

Les mesures avec le MINISPEC pc 20 sont rapides et non destructives. L'échantillon ne demande pas de traitement chimique ou physique et les quantités nécessaires à l'analyse sont relativement peu importantes, en général de l'ordre du mg.

III. Applications

1. Analyse des matières grasses

Cet exemple présente une application du MINISPEC pc 20 à l'étude des rapports solide/liquide d'huile comestible, raffinée et hydrogénée, utilisée dans la fabrication des margarines. Dans l'industrie des corps gras, principalement en margarinerie, la détermination de la quantité de matières grasses solides est un point primordial du contrôle de fabrication. Cette donnée est essentielle pour maîtriser les processus de durcissement ainsi que le mélange des corps gras. Pour cette analyse, tous les échantillons ont été chauffés dans un four à 80 °C pendant une heure, puis brutalement refroidis à 5 °C, et maintenus à cette température pendant 30 mn. La variation du pourcentage de matière grasse solide en fonction de la température a ensuite été suivie directement à l'aide du MINISPEC pc 20. La figure 1 donne la courbe de fusion de deux échantillons d'huile de noix de coco, raffinée et

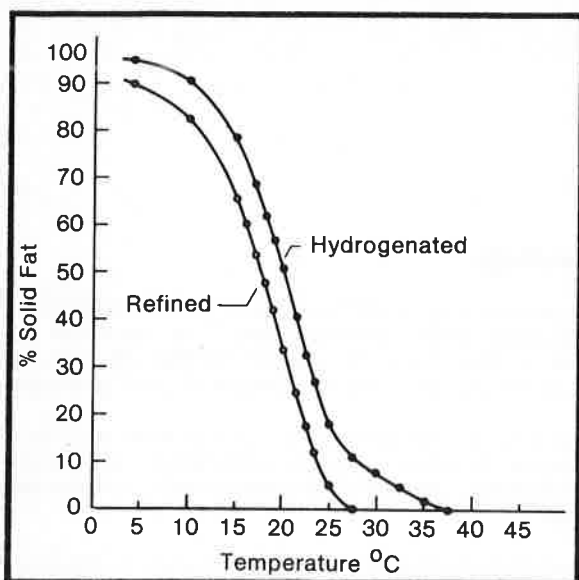


Figure 1. Pourcentage de matières grasses solides dans l'huile de noix de coco, en fonction de la température.

hydrogénée. Différentes huiles végétales utilisées en margarinerie ont fait l'objet d'une étude similaire. La figure 2 montre les effets de l'hydrogénation sur la courbe caractéristique de fusion de l'huile de palme.

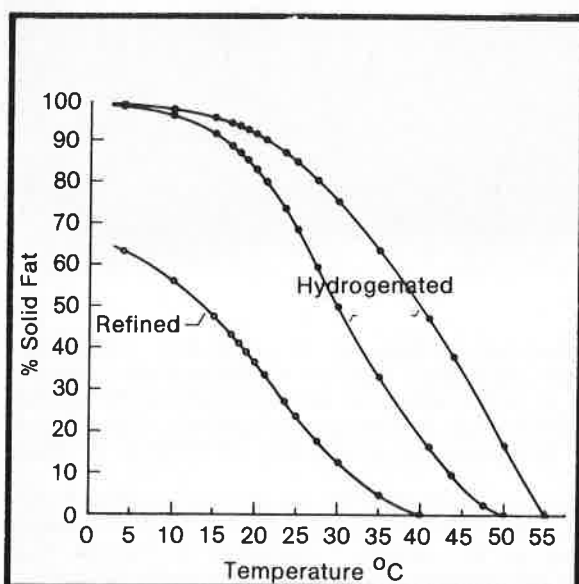


Figure 2. Pourcentage de matières grasses solides dans l'huile de palme, en fonction de la température.

Un exemple sur une huile de poisson hydrogénée est donné par la figure 3.

Dans ces trois cas, le pourcentage des protons dans la phase solide donne directement et immédiatement les pourcentages des matières grasses dans cette phase, à une température donnée.

Référence : K. van Putte et J. van den Enden, *J. Sci. Instr.*, 1973, 6, 910.

2. Détermination du pourcentage d'hydrogène dans les hydrocarbures

Le pourcentage d'hydrogène est l'un des paramètres essentiels pour le contrôle de qualité dans les fuels et les mélanges d'hydrocarbures divers.

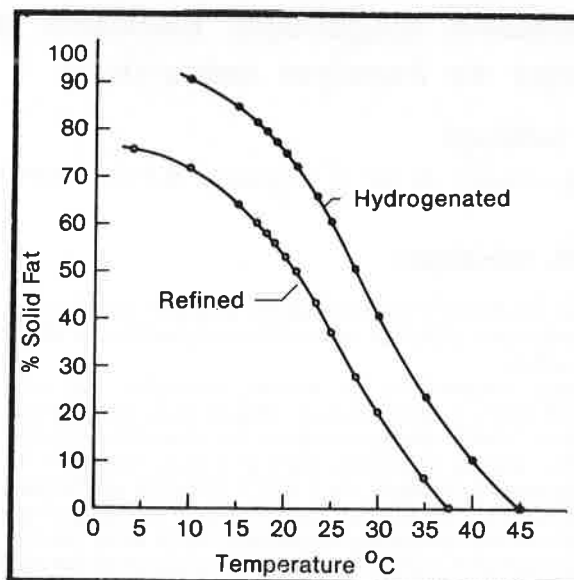


Figure 3. Pourcentage de matières grasses solides dans l'huile de poisson, en fonction de la température.

Nous donnons, ci-dessous, la comparaison de deux méthodes de mesure; la première prenant le signal RMN d'un volume fixe, (volume de la bobine de détection), la seconde prenant le signal RMN d'un échantillon à poids constant (compris totalement dans la bobine de détection).

La température de mesure est de 41,6 °C. La magnétisation est mesurée 60 μ s après une impulsion de 90°; on effectue une moyenne de 25 accumulations espacées de 16 s entre chaque impulsion.

Le tableau 1 reproduit les résultats des différentes mesures pour les deux méthodes.

(Réf. : Dr Joost A. B. Lohman, Bruker Spectrospin NV, The Netherlands et Dr Derek Clague, Shell Laboratory, Amsterdam, The Netherlands).

La très grande stabilité du pc 20, grâce à son électronique pilotée par microprocesseur, permet de ne plus effectuer de contrôles de la référence avant et après chaque mesure. Les paramètres de référence étant mémorisés, le pourcentage d'hydrogène des différents échantillons s'affiche numériquement après chaque mesure.

3. Autres domaines d'applications industrielles

a) Industries alimentaires

- Teneur en solide dans les matières grasses et les huiles entrant dans la margarine, remplace avantageusement les méthodes dilatométriques.
- Teneur en huile dans les graines, remplace efficacement les méthodes d'extraction par Soxhlet et Mojonnier.
- Teneur en huile et en eau dans les margarines.
- Fixation de l'hydrogène pendant les opérations d'hydrogénation de la margarine.
- Polymorphisme des matières grasses.
- Recherche de l'humidité dans les produits laitiers-fromage, poudre de lait écrémé, etc.
- Teneur en eau des produits minotiers : sirop de maïs, farine de froment, pâte à pain, etc.
- Teneur en matières grasses des germes de blé et de maïs.
- Contrôle de la déshydratation des féculs de pommes de terre ou des viandes.
- Étude des effets de la biodégradation et de l'oxydation des produits comestibles.
- Détermination du taux des matières grasses solides dans les produits chocolatiers.

Tableau 1

Échantillon	Signal par volume						Signal par poids				
	% ¹ H (calc.)	<i>d</i> ^{41,6}	Signal	Signal/d	% ¹ H	δ	Poids	Signal	Signal Poids	% ¹ H	δ
<i>n</i> -Hexane	16,37	0,6412	1 761	2 746,4	référence		0,846	1 358	1 605	référence	
Cyclohexane	14,37	0,7630	1 831	2 399,7	14,30	- 0,07	0,986	1 402	1 422	14,50	+ 0,13
Iso-octane	15,88	0,6749	1 804	2 673,0	15,93	+ 0,05	1,037	1 624	1 566	15,97	+ 0,09
Cyclo-octane	14,37	0,8208	1 963	2 391,6	14,26	- 0,11	1,028	1 456	1 416	14,44	+ 0,07
Diméthyl-1,2 cyclohexane <i>cis</i>	14,37	0,7812	1 873	2 397,6	14,29	- 0,08	1,082	1 525	1 409	14,37	0,00
<i>t</i> -butylbenzène	10,51	0,8529	1 500	1 758,7	10,48	- 0,03	1,195	1 253	1 040	10,61	+ 0,10
Dodécane	15,39	0,7321	1 890	2 581,6	15,39	0,00	1,126	1 714	1 522	15,52	+ 0,13
Tridécanne	15,31	0,7402	1 900	2 566,9	15,30	- 0,01	1,059	1 596	1 507	15,37	+ 0,06
Hexadécane	15,13	0,7576	1 923	2 583,3	15,13	0,00	1,058	1 572	1 486	15,16	+ 0,03
Fueloil I	12,76	0,8921	1 921	2 143,3	12,78	+ 0,02	1,838	2 312*	1 258	12,72	- 0,04
Gasoil	13,12	0,8336	1 831	2 196,5	13,09	+ 0,03	1,280	1 631	1 274	12,88	- 0,24
Fueloil II	13,17	0,8811	1 931	2 191,6	13,06	- 0,11	1 160	1 504	1 293	13,11	- 0,06
Dieseloil	13,34	0,8541	1 932	2 262,0	13,48	+ 0,14	1,217	1 635	1 343	13,58	+ 0,24
Kérosène	14,23	0,7788	1 838	2 360,0	14,07	- 0,14	1,204	1 658	1 377	13,92	- 0,31

b) Produits naturels

- Détermination de l'humidité dans les échantillons de bois et de pâte à papier.
- Détermination de l'humidité dans le charbon et dans les boues de charbon.
- Teneur en huile et en eau dans les schistes bitumineux.
- Teneur en eau dans les fuels et leur produit de cristallisation.
- Dégradation du caoutchouc.

c) Industries pharmaceutiques

- Teneur en humidité dans les pilules et comprimés.
- Teneur en huile dans les crèmes et pommades.
- Contrôle quantitatif des préparations médicinales.

IV. Conclusion

Les applications potentielles du MINISPEC pc 20 ne se limitent pas aux exemples énoncés dans cet article et ce minispectromètre pulsé trouve sa place dans les laboratoires de recherche du CNRS et de l'Université, ainsi que dans la recherche médicale.

Nous signalons que, en reconnaissance de ces progrès et

innovations techniques, le journal américain « Industrial Research and Development » a attribué au MINISPEC pc 20 le prix IR 100 1980, qui couronne les cents développements technologiques les plus significatifs de l'année.

