

Du capteur Raman miniaturisé au produit pédagogique à faible coût

Thomas Kauffmann, Pascal Ney, Hadrien Chaynes, Joris Huguenin, David Chapron, Marc Fontana et Patrice Bourson

Résumé

Cet article présente un capteur Raman et un ensemble didactique de spectroscopie Raman utilisant les mêmes éléments intégrés. Le capteur Raman a pour objectif de répondre à des demandes diverses de mesures de terrain pour lesquelles un système léger, rapide, fiable et à faible coût est souhaitable et préférable à un système commercial onéreux. Le capteur se compose d'éléments intégrés (diode laser, spectromètre standard compact, filtres et fibres optiques) agencés de façon à obtenir un outil compact pour réaliser des mesures Raman. L'ensemble didactique ambitionne quant à lui de satisfaire à des besoins pédagogiques concernant les principes de la spectroscopie Raman et sa mise en œuvre à travers plusieurs applications. Ces travaux pratiques, premiers du genre, utilisent les mêmes éléments que le capteur, lesquels sont disposés sur une table optique afin de comprendre leur rôle. Différentes notions fondamentales sont abordées (diffusions Raman et Rayleigh, fluorescence, phonons, modes de vibration, polarisation...) et appliquées à plusieurs domaines (physique, chimie, biologie). Un logiciel spécifique a été développé afin d'acquérir, de visualiser et de traiter de façon didactique les spectres Raman.

Mots-clés

Capteur, spectroscopie Raman, laser, filtre de réjection, filtres notch et edge.

Abstract

From miniaturized Raman sensor to low cost didactic tool

This article presents a Raman sensor and a didactic set of Raman spectroscopy using the same integrated elements. The purpose of the Raman sensor is to respond to various requests for field measurements for which a light, fast, reliable and low cost system is desirable and preferable to an expensive commercial system. The sensor consists of integrated elements (laser diode, compact standard spectrometer, filters and optical fibers) arranged to obtain a compact tool for Raman measurements. The didactic set aims to satisfy educational needs concerning the principles of Raman spectroscopy and its implementation through several applications. These Raman practical works, the first of its kind, use the same elements as the sensor, which are arranged on an optical table in order to understand their role. Different basic concepts are discussed (Raman and Rayleigh scattering, fluorescence, phonons, vibration modes, polarization...) and applied to several domains (physics, chemistry, biology). Specific software has been developed to acquire, visualize and didactically approach the Raman spectra.

Keywords

Sensor, Raman spectroscopy, laser, rejection filter, notch and edge filters.

La spectrométrie Raman : une technique en pleine évolution technologique

La spectroscopie Raman (SR) est un outil bien connu pouvant répondre à des besoins d'analyse de milieux très divers et assez répandue dans les laboratoires de recherche. Ce n'est qu'assez récemment (une à deux décennies) que cette technique a pénétré les milieux non académiques, grâce aux progrès technologiques, tant au niveau des sources lasers que des spectromètres ou des systèmes de détection du signal, rendant ainsi les équipements Raman transportables, ou même portables, pour des analyses *in situ*, on-line, voire en temps réel.

Dans ce contexte, une application industrielle particulière et simple (le suivi de la concentration d'un produit par exemple) ou le suivi d'une propriété physico-chimique (orientation moléculaire d'un polymère par exemple) ne requiert pas toujours une très bonne résolution spectrale, ni l'acquisition du spectre Raman dans une large bande de nombre d'onde, et souvent une information Raman partielle peut

s'avérer suffisante pour répondre à une finalité précise. Ainsi une mesure simple, comme celle de l'intensité d'une seule raie ou le calcul d'un ratio d'aires de deux bandes Raman, suffit parfois pour donner l'information pertinente nécessaire. Néanmoins, ceci nécessite une étude en amont pour la détermination de la signature spécifique Raman liée à la propriété ou au paramètre à analyser. Cette étude est souvent suivie d'une phase de modélisation par des études statistiques (chimiométrie) pour permettre une quantification de la propriété ou du milieu à analyser par la spectrométrie Raman (voir les vidéos des cours de chimiométrie par Douglas Rutledge (AgroParistech Paris [1]). Les récentes innovations techniques en SR permettent maintenant d'avoir des équipements de plus en plus compacts et de résolution plus faible, mais avec néanmoins le suivi efficace d'un mesurande (terme qui définit la grandeur que l'on veut mesurer).

Parmi ces innovations, on peut citer des lasers de plus en plus compacts et puissants, de plusieurs centaines de mW, alimentés sous quelques volts et d'une taille d'une quinzaine de cm, tout en gardant une qualité de faisceau suffisamment bonne et des raies fines compatibles avec la SR

Encadré 1

Les lasers



Alimenté en 380 volts
15 KW consommés
Refroidissement eau
2 m de long
quelques watts utiles

www.spectra-physics.com



Quelques volts, quelques
centaines de mW
Compact (100*40*32mm³)
Bon marché

www.oxius.com

Voici l'évolution des lasers utilisés pour la spectroscopie Raman, avec en particulier de nouvelles diodes laser utilisées maintenant dans les capteurs ou les dispositifs plus compacts. Ce type de laser a fait beaucoup de progrès dans la qualité, nécessaire pour faire de la spectroscopie, mais aussi de plus en plus en puissance (quelques centaines de mW), ne nécessitant que quelques volts d'alimentation. Son prix est de plus maintenant tout à fait abordable (quelques milliers d'euros contre quelques dizaines, voire centaines de milliers d'euros il y a quelques dizaines d'années).

(voir encadré 1). Par ailleurs, les détecteurs sont de plus en plus lumineux (ou sensibles) et également très compacts. L'apport récent le plus important impactant directement les spectromètres Raman et améliorant leurs performances provient des filtres de réjection (filtre de coupure (notch) ou filtre passe-bande (edge) – voir encadré 2). Pour différencier le laser de la réponse Raman, les systèmes nécessitent de grandes longueurs de diffraction et donc des spectromètres ayant des chemins optiques importants. L'avènement de ces filtres de réjection a changé drastiquement cela ; en effet, ce filtre réfléchit une longueur d'onde (celle du laser) et laisse passer toutes les autres, et donc seule la réponse Raman est alors détectée, ce qui a permis de faire des spectromètres de petite taille et ne gardant que la réponse Raman nécessaire.

Un capteur basé sur la SR nécessite des mesures robustes et fiables, mais également de trouver un bon compromis entre performances pour l'application visée, prix et adaptabilité de la mesure. Pour chaque application, le système doit être modulable, intégrant une modélisation spécifique par chimométrie de la mesure.

La possibilité d'un capteur simple et à bas coût

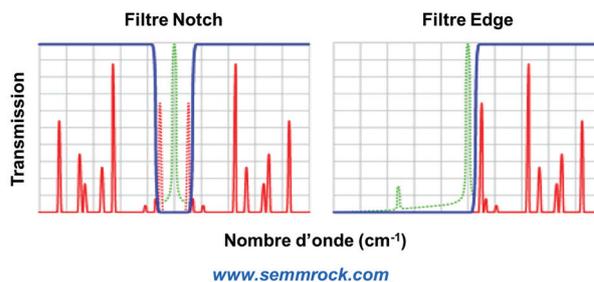
La figure 1 montre à titre d'exemple un capteur conçu et réalisé dans le laboratoire LMOPS en intégrant divers éléments du commerce, choisis dans le but d'une application ciblée et pour le meilleur compromis robustesse, coût et performance pour l'application [2].

La figure 2 donne un spectre Raman SERS obtenu à l'aide de cet instrument « bas coût », comparé avec celui obtenu avec l'aide d'un spectromètre de laboratoire de la société Horiba Jobin Yvon, de type Aramis. Cette figure montre la capacité de notre capteur pour ce type de mesure malgré une moins bonne résolution spectrale.

Ce capteur Raman, de par son faible poids et son encombrement réduit, a pu être utilisé pour des mesures en milieu industriel dans des espaces difficilement accessibles, comme par exemple dans le second exemple de la figure 3c.

Encadré 2

Filtres de réjection : filtre de coupure (notch) ou filtre passe-bande (edge)

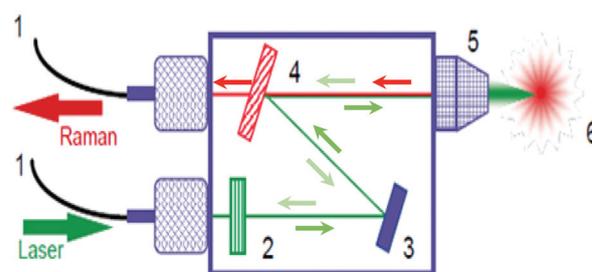


Nombre d'onde (cm⁻¹)

www.semmrock.com

Dans cette figure, la transmission de ces filtres est représentée en bleu. Dans le cas d'un filtre « notch », ou filtre de coupure, ce filtre transmet toutes les longueurs d'onde, sauf autour de la longueur d'onde du laser qui est réfléchi par ce filtre ; quant au filtre « edge », filtre passe-bande, il transmet les longueurs d'onde au-dessus (ou en dessous) de la raie laser, comme un passe-bande en électronique.

Les filtres notch sont chers et d'une durée de vie plus courte que les filtres edge ; c'est pour cela que les filtres edge sont principalement utilisés dans les applications de capteurs. Ces filtres sont soit holographiques, soit constitués de couches de gélamines.



La figure ci-dessus décrit une tête Raman : le laser (rayon en vert) arrive par fibre optique (1) sur cette tête, passe par un filtre (2) pour épurer le rayon laser, est réfléchi par le miroir (3) sur le filtre edge (4) et passe par l'objectif (5) pour analyser l'échantillon (6). La diffusion Raman (flèche rouge) et le laser réfléchi (flèche vert clair) repassent ensuite par l'objectif ; le laser (flèche vert clair) est réfléchi sur le filtre et ne passe que la réponse Raman (flèche rouge), qui est ensuite transmise par la fibre optique et analysée dans le spectromètre.



Figure 1 - Exemple d'un spectromètre expérimental « bas coût » développé par le laboratoire LMOPS permettant une mesure *in situ* et rapide ; ce capteur est compact (20 x 18 x 3 cm³).

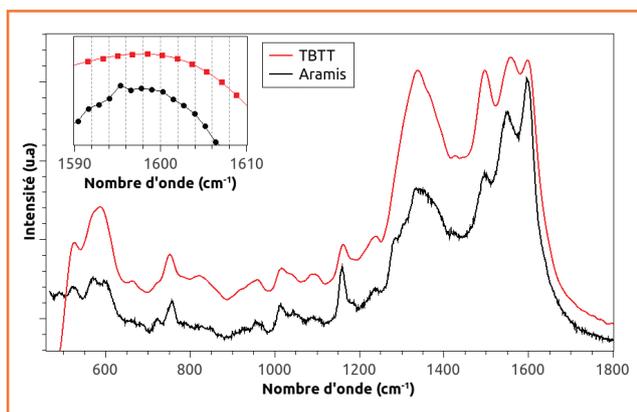


Figure 2 - Exemple de spectre Raman obtenu à l'aide de notre capteur (en rouge) en comparaison avec celui obtenu à l'aide d'un spectromètre de laboratoire Aramis de la société Horiba Jobin Yvon (en noir).

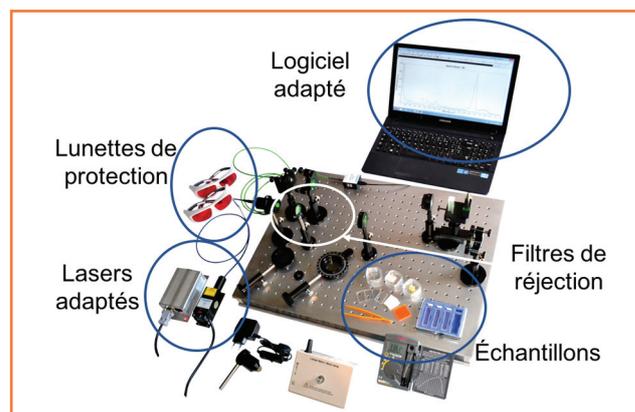


Figure 4 - Travaux pratiques sur les principes et applications de la spectroscopie Raman développés dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire LMOPS et la société DIDA CONCEPT avec le soutien de la Région Lorraine.



Figure 3 - Exemples d'utilisation de notre capteur pour le suivi de pollution dans des conditions difficiles (ici sous une tente (b)) et pour l'étude des propriétés de films polymères en temps réel (la flèche bleue représente le mouvement du film devant le capteur) ; dans ce second exemple, le faible encombrement de ce capteur est un atout très important.

Vers un outil pédagogique et didactique

À partir de ces capteurs, nous avons sélectionné différents éléments qui nous ont permis de concevoir un ensemble didactique original qui a pour but de répondre à des besoins pédagogiques concernant les principes de la spectroscopie Raman et sa mise en œuvre à travers plusieurs applications (figure 4). Ce TP Raman, unique sur le marché, utilise les mêmes éléments que le capteur précédent, qui sont cette fois disposés sur une table optique magnétique afin de pouvoir les étudier indépendamment et comprendre leur rôle. Différentes notions fondamentales sont abordées : diffusions

Raman et Rayleigh, fluorescence, phonons, modes de vibration, polarisation... et appliquées à plusieurs domaines (physique, chimie, biologie). De nombreuses expériences sont proposées pour illustrer des exemples d'applications de la SR : caractérisation de polymères (PMMA, PC, PE, PS...), identification de matériaux plastiques inconnus, études de minéraux et de cristaux, détection de composés dans un liquide, mesures de concentration, comparatif de médicaments, etc. Un logiciel spécifique a également été développé afin d'acquérir, de visualiser, de traiter et d'exploiter de façon didactique les spectres Raman, comme présenté dans la figure 5.

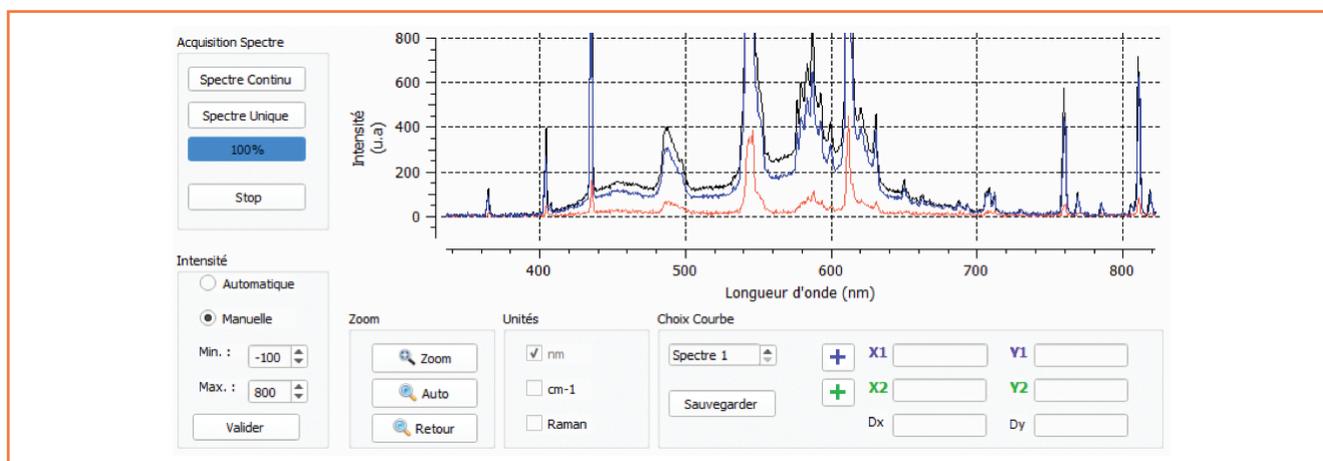


Figure 5 - Exemple d'un écran de ce TP pour l'analyse d'un spectre d'un liquide.

Conclusion

Les innovations technologiques actuelles permettent maintenant une miniaturisation des équipements pour concevoir des capteurs Raman compacts, légers et à bas coût dédiés à des mesures industrielles avec un compromis prix/performance/adaptabilité de la mesure. Mais il faut associer ce type de matériel à des modélisations par des mesures statistiques (chimiométrie). Ceci ouvre de nouvelles possibilités et perspectives d'utilisation de ces technologies pour des applications industrielles.

À partir de ce capteur et de ces innovations, nous avons pu concevoir un ensemble pédagogique innovant sur la spectroscopie Raman et permettre ainsi le développement et la diffusion de cette technique auprès des étudiants en master et écoles d'ingénieurs.

Références

- [1] Cours de chimiométrie : Analyse exploratoire des données (ACP, clustering), D. Rutledge, Master M2 (R) R & D analytique : de la molécule active à sa bioanalyse (www.agroparistech.fr/podcast/Chimiometrie-Douglas-Rutledge-Partie-1-4.html).
- [2] Fontana M.D., Kauffmann T.H., Chaynes H., Chapron D., Bourson P., Raman sensors for the control and improvement of optical materials, 5th Int. conference on materials and applications for sensors and transducers (Mykonos, Grèce), 27-30 sept. 2015.



T. Kauffmann



H. Chaynes



J. Huguenin



D. Chapron



M. Fontana



P. Ney



P. Bourson

Thomas Kauffmann est ingénieur de recherche, **Hadrien Chaynes**, ingénieur d'études, **Joris Huguenin**, doctorant, **David Chapron**, maître de conférences, **Marc Fontana**, professeur des universités, au Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS), Université de Lorraine*.

Pascal Ney est enseignant-chercheur associé et invité (PAST) au Laboratoire LMOPS et PDG de la société DIDA CONCEPT qui conçoit et réalise des travaux pratiques didactiques pour les universités**.

Patrice Bourson (auteur correspondant) est professeur des universités et coordinateur de l'axe « Contrôle optique et capteurs Raman » du laboratoire LMOPS, Université de Lorraine*.

* Université de Lorraine et Centrale Supélec, Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS EA-4423), 2 rue E. Belin, F-57070 Metz.
Courriel : patrice.bourson@univ-lorraine.fr

** DIDA CONCEPT, 50 rue de Metz, F-54580 Auboué.

Le plus compact des spectromètres Raman portables

Simplicité d'utilisation

- Lecture au travers du contenant ou au contact du produit
- Lecteur code barre intégré
- Accessoires : porte comprimés, porte vials...

Conforme CFR 21 part 11 :

- Gestion des comptes utilisateurs
- Audit trail intégré
- Signature électronique

Renseignez



Scannez



Contrôlez !



MIRA M3 une autre idée du Raman portable

Plus d'informations :

Tél. 01 64 86 97 00
www.metrohm.fr
info@metrohm.fr

Metrohm
France SAS