



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



THÈSE

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de l' UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Physique - Optoélectronique et Photonique

présentée par :

Thomas H. KAUFFMANN

préparée au sein du

Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes



Étude métrologique de solutions ioniques par spectrométrie Raman et analyses statistiques

Thèse soutenue publiquement à Metz le 12 décembre 2016
devant le jury composé de :

M. Ludovic DUPONCHEL	Professeur à l'Université de Lille 1	Rapporteur
M. François GUILLAUME	Directeur de Recherche au CNRS	Rapporteur
Mme Fabienne QUILÈS	Chargée de Recherche au CNRS	Examineur
M. Emmanuel RINNERT	Ingénieur de Recherche à l'IFREMER	Examineur
Mme Isabelle ROYAUD	Professeur à l'Université de Lorraine	Examineur
M. Marc FONTANA	Professeur à l'Université de Lorraine	Directeur de thèse
M. Patrice BOURSON	Professeur à l'Université de Lorraine	Invité

LMOPS - EA 4423 - 2, rue E. Belin 57070 METZ

Unité de recherche commune Université de Lorraine et CentraleSupélec

Université de Lorraine - Pôle M4 : Matière, Matériaux, Métallurgie, Mécanique

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Système (LMOPS) commun à l'Université de Lorraine et à l'école d'ingénieur CentraleSupélec de Metz.

Je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de thèse, Marc Fontana, pour m'avoir proposé ce travail de thèse et pour m'avoir guidé par la suite afin de mener à bien cette thèse, me permettant ainsi de conforter mon intérêt pour la recherche scientifique.

Mes plus vifs remerciements vont ensuite à Jean-Paul Salvestrini qui, en tant que Directeur du laboratoire LMOPS, m'a immédiatement soutenu en donnant son accord pour pouvoir mener ce travail de thèse en parallèle de mes fonctions d'ingénieur de recherche.

Mes remerciements vont ensuite naturellement aux membres de l'équipe "Contrôle et capteur optique" pour leurs conseils, leurs aides, leurs sympathies et leurs soutiens. Un grand merci donc à mes collègues (et amis!) Patrice Bourson, Mario Marchetti, Hadrien Chaynes et tout particulièrement à mon colocataire de bureau, David Chapron. Je remercie aussi vivement les doctorants (dont la plupart sont docteurs à présent!), Marie, Elise, Joris, Christyves, Mathieu et Thibault pour ces années de thèse passées à leurs cotés au labo, sur le terrain de foot, au resto ou dans les bars pour boire un verre (ou plusieurs...) le vendredi soir.

Je souhaite remercier également l'ensemble du laboratoire, les professeurs et maîtres de conférences, les techniciens Jean-Claude, Céline et Mario, et notre secrétaire Evelyne, ainsi que l'ensemble des doctorants du laboratoire, pour leur bonne humeur et les bons moments passés autour d'un repas ou d'un café.

Enfin je remercie particulièrement mes parents, ma sœur et mes grand-parents qui m'ont permis de réaliser les études que je souhaitais. Un grand merci également à l'ensemble de ma famille et de mes amis pour leur soutien constant au jour le jour dans ce long travail.

Merci enfin à ma femme, Sophie, pour ses encouragements et son réconfort au quotidien.

*"Dans les sciences, le chemin est plus important que le but.
Les sciences n'ont pas de fin."*

Erwin Chargaff - Biochimiste (1905-2002).

Table des matières

Introduction générale	1
1 État de l'art	7
1.1 Introduction	8
1.2 Techniques de spectrométrie vibrationnelle	8
1.2.1 Modes de vibration	8
1.2.2 Avancées technologiques	10
1.2.3 Modèle classique	10
1.2.4 Infrarouge vs Raman	11
1.3 Spectrométrie Raman	13
1.3.1 Principe physique	13
1.3.2 Le spectre Raman	17
1.3.3 Les avantages	18
1.3.4 L'instrumentation	19
1.4 La spectrométrie Raman et l'eau	21
1.4.1 La molécule d'eau	21
1.4.2 Signatures des sels	25
1.4.3 La bande d'élongations O–H	27
1.4.4 Méthodes d'analyse du spectre	27
1.5 Conclusion	30
2 Étude des solutions ioniques à signatures directes	31
2.1 Introduction	33
2.2 Expérimentation	33
2.2.1 Préparation des solutions salines	33
2.2.2 Système de spectrométrie Raman	34
2.2.3 Mesure en température	38
2.2.4 Conditions expérimentales	38

2.3	Méthodologie pour l'analyse des spectres	41
2.3.1	Recherche d'une signature spécifique	43
2.3.2	Normalisation et indicateurs de concentration	45
2.3.3	Correction de la ligne de base	48
2.3.4	Comparaison des méthodes de pré-traitements	52
2.4	Résultats quantitatifs	53
2.4.1	Étalonnage	54
2.4.2	Erreurs de prédiction	54
2.4.3	Répétabilité	55
2.4.4	Limites de détection et de quantification	56
2.5	Calcul d'incertitudes	57
2.5.1	Incertitude sur la préparation des solutions	57
2.5.2	Incertitude sur l'étalonnage	58
2.5.3	Incertitude sur la mesure d'intensité	59
2.5.4	Incertitude standard combinée	59
2.6	Conclusion	60
3	Utilisation des signatures indirectes du spectre de l'eau	63
3.1	Introduction	65
3.2	Halogénures et signatures indirectes	65
3.2.1	Étude de la bande OH stretching	66
3.2.2	Étude de la bande OH bending	69
3.2.3	Influence de la concentration	71
3.2.4	Influence de paramètres externes	76
3.3	Mesures et limites quantitatives des halogénures	78
3.3.1	Étalonnage	79
3.3.2	Répétabilité	80
3.3.3	Limites de détection et de quantification	81
3.3.4	Limites aux faibles concentrations	82
3.4	Étude d'un cas particulier : l'ammonium	84
3.4.1	Spectres de solutions d'ammonium	84
3.4.2	Spectre à l'état solide	86
3.4.3	Étude en concentration	88
3.4.4	Étude en température	92
3.5	Étude des solutions mélanges	92
3.5.1	Mélanges de sels à signatures directes	93

3.5.2	Mélange de sels d'halogénures	93
3.5.3	Mélange de sels d'ammonium	94
3.5.4	Mélanges de tous types de sels	95
3.6	Conclusion	96
4	Apport des méthodes statistiques pour l'analyse de spectres	99
4.1	Introduction	101
4.2	Identification par analyse en composantes principales	101
4.2.1	Ions à signatures directes	102
4.2.2	Ions halogénures	104
4.2.3	Discrimination des cations	106
4.2.4	Composantes principales caractéristiques	108
4.3	Quantification par régression PLS	114
4.3.1	Application aux nitrates	114
4.3.2	Quantification des chlorures	120
4.3.3	Extension aux halogénures	123
4.4	Mélanges de solutions salines	126
4.4.1	Mesure de l'ion chlorure dans un mélange	126
4.4.2	Mélanges d'halogénures	129
4.5	Modèles de prédiction	131
4.5.1	Méthode de calibrations séparées	132
4.5.2	Méthode de calibration unique	134
4.5.3	Prédiction sur des solutions pures	134
4.5.4	Prédiction sur des solutions mélanges	136
4.6	Conclusion	137
	Conclusion générale et perspectives	139
A	Contexte environnemental	145
A.1	Sources de pollution	145
A.1.1	L'agriculture intensive	145
A.1.2	La viabilité hivernale	146
A.1.3	Le contrôle dans l'industrie	147
A.2	Les principaux ions recherchés	148
A.2.1	L'ion nitrate NO_3^-	148
A.2.2	L'ion phosphate PO_4^{3-}	149
A.2.3	L'ion ammonium NH_4^+	150

A.2.4	Les halogénures	151
B	Méthodes de pré-traitement des spectres	153
B.1	Méthodes de lissage	153
B.2	Correction de la ligne de base	155
B.3	Normalisation	157
C	Méthodes statistiques	161
C.1	L'analyse en composantes principales ACP	161
C.1.1	Principe de l'ACP	161
C.1.2	Un exemple simple	163
C.2	Les modèles de régression	165
C.2.1	La régression sur composantes principales PCR	165
C.2.2	La régression aux moindres carrés partiels PLS	167
C.3	Modèles de prédiction	169
C.3.1	Création d'un modèle de prédiction	169
C.3.2	Validation du modèle	170
D	Développements informatiques	173
D.1	Langage R	173
D.2	Traitements des spectres	173
D.3	Analyses statistiques	176
	Bibliographie	179
	Publications et conférences	189

Introduction générale

Ce travail de thèse est consacré à la mesure de solutions ioniques par spectrométrie Raman, technique d'analyse optique en pleine expansion depuis ces dernières années. La spectrométrie Raman permet d'obtenir des informations sur la structure d'un milieu en étudiant les modes de vibrations des molécules qui le constituent et présente de nombreux avantages qui pourraient être mis à profit pour des applications environnementales et sanitaires.

Malgré les avantages certains qu'elle propose (discrimination, rapidité, caractère *in situ* des mesures), cette technique possède certaines limites dont la principale concerne l'intensité du signal Raman. En effet, la diffusion Raman est un phénomène de très faible intensité qui nécessite généralement une source lumineuse intense et des conditions de mesures particulières. De ce fait, certaines techniques dérivées cherchent à obtenir un signal Raman plus intense. C'est le cas notamment du SERS (Surface-Enhanced Raman Spectrometry) [1] ou du CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy) [2] qui permettent d'exalter le signal Raman. Ces techniques sont toutefois lourdes à mettre en place (nécessité d'un substrat ou de lasers pulsés) et sont donc pour l'instant difficilement utilisables ailleurs qu'en laboratoire.

L'objectif de ce travail de recherche est d'étudier la possibilité d'utiliser la spectrométrie Raman dite "conventionnelle" pour l'analyse, voire le contrôle *in situ* de substances dissoutes dans l'eau. En effet, la spectrométrie Raman est particulièrement bien adaptée à l'étude de la composition de solutions aqueuses (contrairement à la spectroscopie infrarouge) et nous nous intéresserons donc plus particulièrement à l'étude de différentes solutions ioniques. L'un des buts est de déterminer les possibilités et aussi les limites de cette technique. Ce travail répond à deux objectifs principaux : l'un appliqué lié au contrôle de la qualité de l'eau, l'autre de recherche plus fondamental concernant l'exploitation d'un signal Raman soit par la détection de signatures directes de substances, soit par la modification du signal de l'eau par une substance via l'apport de techniques chimométriques.

Contexte

Les contrôles en matière de qualité de l'eau n'ont cessé de se multiplier ces dernières années et les normes de se renforcer, si bien que l'eau est devenue la substance alimentaire la plus contrôlée au monde. Ainsi, si certaines législations demandent à ce que l'eau potable des villes soit contrôlée au moins une fois par an (dans le cas des petits villages notamment), il n'est pas rare que l'eau de ville soit analysée plusieurs fois par jour dans les grandes agglomérations. Dans cet élan, des directives imposent des seuils de potabilité pour un certain nombre de substances se trouvant sous forme ionique dans les eaux comme les nitrates, les fluorures ou bon nombre de pesticides et dont la présence est essentiellement due aux activités humaines (cf. annexe A).



FIGURE 1 – Contrôle d'une rivière par la police de l'eau.

De manière générale, on dit qu'une eau est potable lorsqu'elle peut être consommée sans danger pour la santé. Cette eau doit donc répondre à des critères de qualité qui sont fixés par la loi et conformes au code de la santé publique. La réglementation mise en place en France traduit des impératifs donnés par les directives européennes cadres sur l'eau régulièrement mises à jour en fonction des avancées des connaissances scientifiques et techniques. Ainsi nous pouvons citer la directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine [3] et qui donne, entre autres, les seuils de potabilité de nombreuses substances, et la directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 [4] établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau.

Pour qu'une eau soit propre à la consommation, l'Union Européenne a fixé une soixantaine de critères décidés selon le principe de précaution maximale permettant de protéger les personnes de santé fragile. Ainsi, nous trouvons tout d'abord les paramètres organoleptiques qui sont liés à la couleur, à la saveur et à l'odeur de l'eau. Ces aspects sont souvent importants pour le consommateur qui préfère naturellement boire une eau limpide et sans odeur, mais n'ont cependant pas de valeur sanitaire. En effet, une eau

Seuil de potabilité selon la directive européenne 98/83/CE.

Ion	Symbole	Seuil de potabilité
Chlorure	Cl^-	250 mg/L
Fluorure	F^-	1,5 mg/L
Nitrate	NO_3^-	50 mg/L
Sulfate	SO_4^{2-}	250 mg/L
Nitrite	NO_2^-	0,1 mg/L
Sodium	Na^+	150 mg/L
Potassium	K^+	12 mg/L
Magnésium	Mg^{2+}	50 mg/L
Ammonium	NH_4^+	0,5 mg/L

trouble et colorée peut très bien être consommable.

Viennent ensuite les paramètres physico-chimiques relatifs à la structure naturelle de l'eau et qui la caractérisent (pH, température, conductivité...). Ces paramètres fixent les concentrations maximales pour un certain nombre d'éléments, notamment des ions comme les chlorures, le potassium et les sulfates.

Puis, nous trouvons les paramètres microbiologiques, critères très importants, permettant de vérifier si une eau contient des germes pathogènes (bactéries, virus, parasites...) qui pourraient rendre malade les consommateurs.

Enfin, on peut trouver des paramètres relatifs aux substances indésirables dont la réglementation tolère la présence en faible quantité (fluor, nitrates, nitrites, sels minéraux...) et ceux relatifs aux substances toxiques telles que les pesticides et les métaux lourds (plomb, chrome...) dont les teneurs tolérées sont extrêmement faibles car mortelles pour l'Homme.

De nombreux capteurs utilisant divers principes de mesure existent actuellement sur le marché afin de déterminer la concentration de polluants en solution [5]. La grande majorité de ces capteurs repose sur des techniques d'électroanalyses (potentiométrie, ampérométrie, conductimétrie, ...) [6], dont le principe est de mesurer un paramètre électrique (potentiel, intensité, résistance, ...) afin d'en déduire la concentration en sel dans une solution aqueuse. Ainsi, certains types de sondes proposent de donner une valeur de la "salinité" d'une solution à partir du courant électrique mesuré entre des électrodes immergées par exemple, l'intensité du courant électrique étant directement liée à la quantité d'ions présents (porteurs de charges). L'inconvénient est que la mesure ne tient pas compte de la nature des ions puisqu'ils participent tous à la conductivité électrique mais avec des influences variables (mobilité et charge par exemple).

D'autres sondes en revanche, appelées ISE pour "Ion Selective Electrode" [7], sont

basées sur le même principe d'électroanalyse (conductivité électrique) et permettent de mesurer la concentration d'une seule espèce ionique en utilisant une électrode spécifique selon l'ion ciblé et une électrode de référence. Ces types de sondes sont capables de déterminer de faibles concentrations de l'ordre du mg/L voire du $\mu\text{g/L}$. Cependant ces capteurs nécessitent des étalonnages réguliers et un entretien fréquent. De par leurs prix peu élevés (autour de 1000 euros), les sondes ISE sont employées dans beaucoup de domaines comme l'environnement (Cl^- , F^-), l'agriculture (NO_3^- , NH_4^+ , K^+) ou encore l'agroalimentaire (Cl^- , Na^+ , Ca^{2+}).



FIGURE 2 – Exemple de sonde ISE (YSI).

Il existe enfin des méthodes d'analyses qui nécessitent des prélèvements et une analyse en laboratoire afin de déterminer avec plus de précision la concentration des espèces présentes en solution. Nous pouvons citer ainsi rapidement la spectrophotométrie [8] qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'un échantillon (plus il est concentré, plus il absorbe la lumière selon la loi de Beer-Lambert) et la chromatographie [9, 10] qui permet de séparer les espèces ioniques grâce à une phase mobile (liquide, gaz) et une autre stationnaire (papier, silice, polymère...), chacune des espèces étant entraînée à une vitesse différente par la phase mobile. Bien que très précises, ces techniques de mesure et de caractérisation en laboratoire restent souvent compliquées à mettre en œuvre et demandent une préparation d'échantillon ainsi qu'un temps de mesure souvent très long (quelques dizaines de minutes à quelques heures).

Objectifs de recherche

Bien que l'utilisation de la spectrométrie Raman pour l'analyse d'ions en solutions soit très répandue dans la littérature, les méthodes d'analyses classiques de spectres employées sont très différentes selon les études. Au cours de ce travail de recherche, nous essaierons à travers une approche métrologique de proposer une méthodologie d'analyse et de traitement des spectres afin de pouvoir, si possible, détecter, identifier et quantifier

plusieurs types d'ions par spectrométrie Raman. Nous essaierons également d'établir les limites qualitatives et quantitatives des méthodes proposées.

De plus, l'utilisation grandissante des méthodes chimiométriques basées sur une analyse statistique des spectres permet aujourd'hui d'améliorer fortement la lecture de spectres et l'extraction de données. Ces méthodes d'analyses sont devenues incontournables à l'heure actuelle dans le domaine de la spectrométrie vibrationnelle. Ainsi, nous chercherons à appliquer ces méthodes statistiques afin d'évaluer leurs apports vis-à-vis des méthodes de traitements classiques en comparant les résultats obtenus dans chacune d'entre elles. Nous chercherons également à utiliser ces méthodes statistiques pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu au niveau moléculaire et les interactions qui ont lieu entre l'eau et diverses substances inorganiques diluées sous formes ioniques.

A l'issue de ce travail, nous serons capables de juger de la pertinence de l'utilisation de la spectrométrie Raman pour la mesure d'ions en solution en s'appuyant sur des données métrologiques (seuils et limites de détection, incertitudes de mesure, conditions expérimentales optimales, ...), et conclurons sur la possibilité d'une application sur le terrain pour le contrôle de la qualité de l'eau.

Plan d'étude

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à l'état de l'art concernant les méthodes de spectrométrie vibrationnelle en présentant particulièrement la spectrométrie Raman qui sera utilisée au cours de ce travail. Nous expliquerons le principe physique, présenterons l'instrumentation nécessaire et les avantages de cette technique optique et nous nous focaliserons principalement sur son application à l'étude de solutions salines.

Nous commencerons par présenter dans le chapitre suivant le système de spectrométrie Raman utilisé au cours de ce travail et établirons les conditions expérimentales optimales. Nous nous intéresserons ensuite à l'étude spectrale de diverses solutions salines et l'exploitation de leurs signatures Raman. Ces études permettront de proposer une méthodologie de traitements des spectres par des méthodes classiques dans le but d'identifier et de quantifier les ions en solution et nous verrons quelles en sont les limites.

Le troisième chapitre étudiera plus particulièrement les solutions d'halogénures dont les anions monotaomiques ne donnent pas de raies Raman mais perturbent en revanche le spectre de l'eau. Nous verrons alors comment exploiter les bandes de l'eau afin de pouvoir tout de même identifier et quantifier ces solutions d'halogénures dans des solutions pures ou dans des mélanges.

Le dernier chapitre de ce manuscrit montrera l'apport des méthodes chimiométriques pour l'analyse des spectres et comment elles permettent de dépasser les limites des méthodes de traitements classiques en terme de discrimination et de quantification. Ce chapitre proposera un modèle d'analyse de solutions salines basé sur les résultats obtenus par les méthodes chimiométriques capable d'identifier différents ions dans une solution et d'en mesurer les concentrations respectives.

Chapitre 1

État de l'art

Sommaire

1.1	Introduction	8
1.2	Techniques de spectrométrie vibrationnelle	8
1.2.1	Modes de vibration	8
1.2.2	Avancées technologiques	10
1.2.3	Modèle classique	10
1.2.4	Infrarouge vs Raman	11
1.3	Spectrométrie Raman	13
1.3.1	Principe physique	13
1.3.2	Le spectre Raman	17
1.3.3	Les avantages	18
1.3.4	L'instrumentation	19
1.4	La spectrométrie Raman et l'eau	21
1.4.1	La molécule d'eau	21
1.4.2	Signatures des sels	25
1.4.3	La bande d'élongations O–H	27
1.4.4	Méthodes d'analyse du spectre	27
1.5	Conclusion	30

1.1 Introduction

Ce premier chapitre aura pour but de présenter les techniques de spectrométrie vibrationnelle et tout particulièrement la spectrométrie Raman qui sera utilisée au cours de ce travail. Nous verrons ainsi le principe et les avantages de cette technique optique pour l'étude de milieux aqueux. Nous nous attarderons ensuite sur l'état de l'art concernant l'utilisation de la spectrométrie Raman pour l'analyse de solutions ioniques ainsi que sur les traitements habituellement utilisés pour l'exploitation des spectres Raman.

1.2 Techniques de spectrométrie vibrationnelle

Les techniques de spectroscopie regroupent d'une manière générale l'ensemble des méthodes d'analyse spectrale permettant d'accéder à la composition et à la structure de la matière. Les spectres analysés proviennent de l'interaction de la matière avec divers rayonnements comme la lumière, les rayons X ou les électrons. Les techniques de spectroscopie vibrationnelle permettent d'accéder aux modes de vibration (internes, externes) des molécules ou des ions dans un réseau cristallin. Ces modes résultent de l'interaction entre une onde électromagnétique excitatrice et les vibrations des molécules. Ces méthodes d'analyse, essentiellement la spectrométrie infrarouge (IR) et la spectrométrie Raman, présentent des intérêts pour l'étude et la caractérisation de matériaux de tous types (solide, liquide, gaz). Il s'agit en effet de techniques optiques qui permettent une analyse moléculaire directe d'un échantillon. Ces techniques sont très employées dans le cadre de l'imagerie microscopique et de l'analyse de surfaces, voire pour des analyses en profondeur (dans le cas de la spectrométrie Raman) dans de très nombreux domaines (polymères, oxydes, biofilms, etc).

1.2.1 Modes de vibration

Les techniques de spectrométrie vibrationnelle permettent, comme leurs noms l'indiquent, d'avoir accès aux modes de vibrations des molécules à l'intérieur d'un échantillon. Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégories : les translations, les rotations et les vibrations. Pour une molécule de N atomes le nombre de degrés de liberté est de $3N$. Parmi ces degrés de liberté, 3 correspondent aux translations de toute la molécule et 3 à des rotations. Les $3N-6$ degrés de liberté restants correspondent alors aux mouvements de vibration de la molécule, appelés modes de vibrations. Pour une molécule linéaire, ce nombre passe à $3N-5$, la rotation autour de

son axe moléculaire ne pouvant être observée.

On distingue des vibrations d'élongations symétrique et antisymétrique (stretching), de déformations dans le plan (bending, rocking) et hors du plan (twisting, wagging). Ces déformations engendrent des modes de vibration selon la symétrie de la molécule qui peuvent être visibles sur un spectre selon la technique de spectroscopie employée à condition qu'ils soient actifs dans l'une ou l'autre de ces techniques.

Fréquences d'oscillation

Les fréquences d'oscillation des liaisons des molécules ν_{vib} dépendent des masses des atomes et de la force du lien selon la loi de Hooke :

$$\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.1)$$

où k est la constante de force de la liaison entre deux atomes X et Y de masses respectives m_x et m_y , et $\mu = \frac{m_x m_y}{m_x + m_y}$ la masse réduite. En spectroscopie vibrationnelle, on utilise le nombre d'onde $\bar{\nu}$ (exprimé en cm^{-1}) donné comme $\bar{\nu} = \nu_{vib}/c$ où c est la vitesse de la lumière.

Les fréquences de vibration des molécules sont donc proportionnelles aux énergies des liaisons. Ceci implique que les liaisons possédant une forte énergie auront des positions de vibration à hautes fréquences sur un spectre. Par exemple, la vibration d'une liaison simple C–C est localisée à un nombre d'onde inférieur (1200 cm^{-1}) à celui correspondant à sa liaison triple, plus forte (2150 cm^{-1}).

Inversement, plus les masses des atomes des liaisons seront élevées, plus les positions des fréquences de vibration se trouveront vers les basses fréquences. La vibration de la liaison C–H par exemple est située à des nombres d'onde élevés (vers 3000 cm^{-1}) alors que celle d'une liaison C–Br qui vibre plus difficilement (l'atome de brome Br étant plus lourd que l'atome d'hydrogène H) se trouve à des nombres d'onde inférieurs (vers 550 cm^{-1}).

Modes internes et modes externes

Il faut différencier les modes de vibration internes des modes de vibration externes provenant des mouvements d'ensemble de la molécule (translation et rotation) et de son entourage. Les modes de vibration externes possèdent des fréquences bien plus basses que les modes internes car les forces intermoléculaires sont plus faibles que les forces

intramoléculaires [11]. De ce fait, les modes de vibration internes de la molécule ne sont que faiblement perturbés.

1.2.2 Avancées technologiques

Les méthodes de spectroscopie vibrationnelle sont aujourd'hui très largement utilisées aussi bien dans les laboratoires de recherche que dans le monde industriel. Ainsi, on trouve de nombreux équipements permettant de réaliser des mesures spectroscopiques de plus en plus fines grâce à une évolution constante dans le domaine de l'instrumentation. Ces appareils sont équipés par exemple de sources laser toujours plus puissantes et résolues spectralement, de détecteurs toujours plus sensibles ou d'un bon nombre d'optiques toujours plus performantes et de meilleures qualités (filtres, miroirs etc).

Toutes ces avancées technologiques ont permis de voir arriver sur le marché des spectromètres de plus en plus portatifs et légers, à des prix beaucoup plus abordables, et permettant d'acquérir des spectres en un temps très court, au point qu'on trouve aujourd'hui beaucoup de dispositifs IR ou Raman sur les lignes de production industrielles, afin d'avoir une connaissance très complète sur l'échantillon.

À cela vient s'ajouter également le développement de tout un ensemble de traitements informatiques des données, notamment à base de méthodes statistiques appelées "chi-miométrie" [12, 13, 14], qui permet de traiter une grande quantité de données (plusieurs centaines de spectres composés de milliers de points) afin d'en extraire des informations pertinentes sur l'échantillon. Ces méthodes sont très utilisées en IR depuis des dizaines d'années [15, 16] et de plus en plus en spectrométrie Raman [15, 17, 18]. Elles sont devenues indispensables dans les milieux de la recherche et de l'industrie.

1.2.3 Modèle classique

Prenons une molécule soumise à une onde électromagnétique (excitation laser de fréquence ν_0 par exemple) dont le champ électrique s'exprime en fonction du temps t par :

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (1.2)$$

où E_0 est l'amplitude de l'onde.

Cette molécule possède alors un moment dipolaire :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_p + \vec{\mu}_i = \vec{\mu}_p + \vec{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (1.3)$$

où $\vec{\mu}_p$ est le moment dipolaire permanent, $\vec{\mu}_i$ le moment dipolaire induit par le champ électromagnétique et $\vec{\alpha}$ le tenseur de polarisabilité de la molécule. On obtient selon les séries de Taylor les équations qui gouvernent respectivement les activités infrarouge et Raman :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}(0) + \sum_{n=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q_n} \right)_0 \cdot q_n + \dots \quad (1.4)$$

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}(0) + \sum_{n=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial q_n} \right)_0 \cdot q_n + \dots \quad (1.5)$$

où $\vec{\mu}(0)$ et $\vec{\alpha}(0)$ sont respectivement les moments dipolaires et la polarisabilité à la position d'équilibre, $q_n = 0$ de la coordonnée q_n du mode normal n . Pour les mouvements de faible amplitude, la coordonnée normale q_n peut être décrite comme celle d'un oscillateur harmonique : $q_n(t) = q_{n0} \cdot \cos(2\pi\nu_{vib,n}t)$ où q_{n0} est l'amplitude et $\nu_{vib,n}$ la fréquence d'oscillation du n^{ieme} mode de vibration.

On en déduit le moment dipolaire induit :

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_i = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} = & \vec{\alpha}(0) \cdot \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) \\ & + \frac{1}{2} \cdot \vec{E}_0 \cdot \sum_{n=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial q_n} \right)_0 \cdot q_{n0} [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_{vib,n})t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_{vib,n})t)] \end{aligned} \quad (1.6)$$

Le terme en vert est à l'origine de la diffusion Rayleigh, diffusion élastique de la lumière à la fréquence ν_0 identique à celle de l'onde excitatrice. Le terme en bleu correspond à la diffusion inélastique Raman d'un dipôle oscillant soit à la fréquence somme $\nu_0 + \nu_{vib,n}$ (diffusion Raman anti-Stokes), soit à la fréquence différence $\nu_0 - \nu_{vib,n}$ (diffusion Raman Stokes).

En spectroscopie infrarouge (IR), la vibration est détectable si elle est accompagnée d'une **variation du moment dipolaire**. La molécule est dite active en IR si $\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q_n} \right)_0 \neq 0$. L'effet Raman n'a lieu, lui, que si la vibration est accompagnée d'une **variation de la polarisabilité**. La molécule est alors active en Raman si $\left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial q_n} \right)_0 \neq 0$.

1.2.4 Infrarouge vs Raman

Les spectrométries IR et Raman présentent chacune des avantages et des inconvénients. Nous avons vu tout d'abord que l'origine de chacune des techniques est différente. Il s'agit d'un phénomène d'absorption de la lumière dans le cas de la spectrométrie IR,

alors qu'il s'agit d'un phénomène de diffusion inélastique de la lumière pour la spectrométrie Raman. Alors que dans le cas de la spectroscopie IR, les bandes ou pics obtenus sur un spectre sont dus à un changement du moment dipolaire des molécules, elles correspondent à un changement de polarisabilité pour la spectroscopie Raman. Pendant les vibrations d'élongations ou de déformations de groupements fonctionnels dans une molécule, celles-ci peuvent donner lieu à un changement de moment dipolaire (activité infrarouge) et/ou à un changement de polarisabilité (activité Raman). Excepté dans le cas des molécules centrosymétriques (possédant un centre de symétrie comme dans le cas de la molécule de CO_2 par exemple) pour lesquelles toutes les vibrations actives en IR ne le sont pas en Raman et vice-versa, la plupart des autres molécules possèdent des vibrations à la fois actives en IR et en Raman, plus rarement une molécule pourra posséder des vibrations ni active en IR et ni en Raman. Cependant, comme certaines vibrations sont issues de groupements fonctionnels plus polaires (et seront donc plus actives en IR) ou plus polarisables (et seront donc plus actives en Raman), les spectroscopies IR et Raman sont complémentaires et il est nécessaire d'enregistrer pour une molécule les spectres obtenus par les deux spectroscopies afin de visualiser son image vibrationnelle complète.

Des bandes intenses dans le spectre IR d'un composé peuvent correspondre à des bandes de faible intensité en Raman et vice versa. Cette complémentarité est due à la caractéristique électrique de la vibration. Si une liaison est fortement polarisée, un petit changement dans sa longueur (qui a lieu au cours d'une vibration), aura seulement un effet léger sur la polarisation. Les vibrations impliquant des liaisons polaires (C–O, N–O, O–H) seront donc faiblement détectées en Raman. Cependant, ces liaisons polaires comportent des charges (sauf si les charges sont neutralisées à cause de la symétrie) qui bougent durant le mouvement de vibration, entraînant ainsi une forte variation du moment dipolaire et produisant alors une forte bande d'absorption IR.

Inversement, les liaisons peu polaires (C–C, C–H) sont soumises à de grands changements dans la polarisabilité lors d'une vibration, même si cela est moins facile à visualiser. Le moment dipolaire n'est alors pas affecté de manière similaire et les vibrations qui impliquent principalement ce type de liaisons engendrent une forte diffusion Raman mais sont faibles dans l'IR.

Enfin l'eau présente une très grande absorption de la lumière, en particulier dans l'infrarouge, ce qui se traduit par un signal très intense dans le spectre IR susceptible de rendre l'analyse spectrale difficile. Au contraire, l'eau diffuse peu la lumière de manière inélastique et fait de la spectrométrie Raman la technique la mieux adaptée à l'étude de

solutions aqueuses.

1.3 Spectrométrie Raman

La spectroscopie Raman [19, 20, 21] a été découverte en 1928 par Sir Chandrashekhara Venkata Raman (1888-1970), professeur de physique à l'université de Calcutta (Inde). Il remporta le prix Nobel de physique en 1930 pour son travail sur la dispersion de la lumière et la découverte de l'effet qui porte son nom.



FIGURE 1.1 – Sir C. V. Raman.

1.3.1 Principe physique

Interaction lumière-matière

Lorsqu'un milieu est soumis à une excitation issue d'une source de lumière, plusieurs phénomènes d'interaction entre la lumière et la matière peuvent avoir lieu. On trouve ainsi l'absorption et son processus inverse qui est l'émission stimulée, l'émission spontanée (luminescence), la diffraction (effet ondulatoire), la dispersion (effet d'indice) et enfin la diffusion (effet corpusculaire).

La spectrométrie Raman repose sur un phénomène particulier de diffusion de la lumière. Généralement, la lumière diffusée par un milieu soumis à une excitation laser possède la même longueur d'onde λ_0 que la lumière excitatrice car les photons incidents n'échangent pas d'énergie avec le milieu. Les photons sont donc diffusés élastiquement à la même fréquence : il s'agit de la diffusion Rayleigh très majoritaire (environ 1 photon sur 10 000). Or, il peut y avoir également échange d'énergie avec le milieu et les photons

sont alors diffusés de manière inélastique avec une longueur d'onde légèrement différente $\lambda_0 \pm \Delta\lambda$ (cf. figure 1.2) correspondant à une transition vibrationnelle. Il s'agit de la diffusion Raman qui met en évidence les différents modes de vibrations des molécules. L'effet Raman étant très faible (environ 1 photon sur 100 000 000 est diffusé inélastiquement), il convient d'utiliser des sources laser pour obtenir un signal Raman suffisant. En collectant la lumière diffusée, on obtient un spectre Raman apportant de nombreuses informations sur les modes de vibration et indirectement sur les liaisons chimiques de l'échantillon.

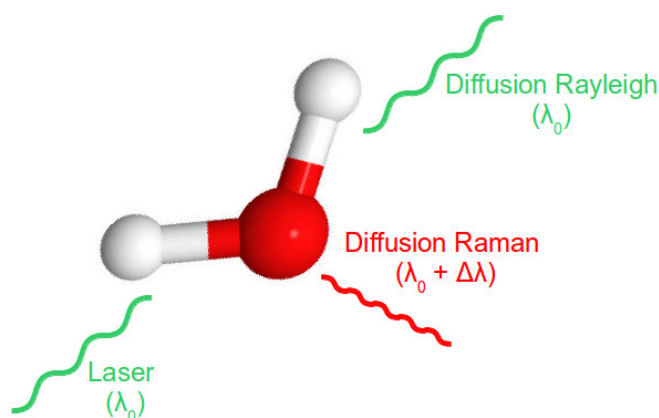


FIGURE 1.2 – Diffusions Rayleigh et Raman de la lumière par une molécule soumis à une excitation laser.

Description quantique

La spectrométrie Raman s'intéresse aux énergies de vibration et de rotation des molécules présentes dans un milieu. Ainsi, une molécule dans un état d'énergie E_0 soumise à une excitation laser peut passer sur un niveau virtuel d'énergie plus grande. Soit la molécule se désexcite en émettant un photon de même énergie $h\nu_0$ (diffusion Rayleigh) soit elle se désexcite en émettant un photon d'énergie différente (diffusion Raman) (cf. figure 1.3).

Si il y a échange d'énergie avec le milieu, le photon incident peut céder une fraction de son énergie au milieu (absorption) en créant un phonon optique (quasi-particule d'énergie de vibration) et la lumière sera alors diffusée avec une énergie plus faible $h\nu_0 - h\nu_{vib}$ où $h\nu_{vib} \ll h\nu_0$ représente un saut énergétique entre deux niveaux d'énergie (de rotation ou de vibration translation). Cela se traduit par l'apparition de raies Stokes dans le spectre.

Inversement, le milieu peut céder de l'énergie au photon incident en annihilant un

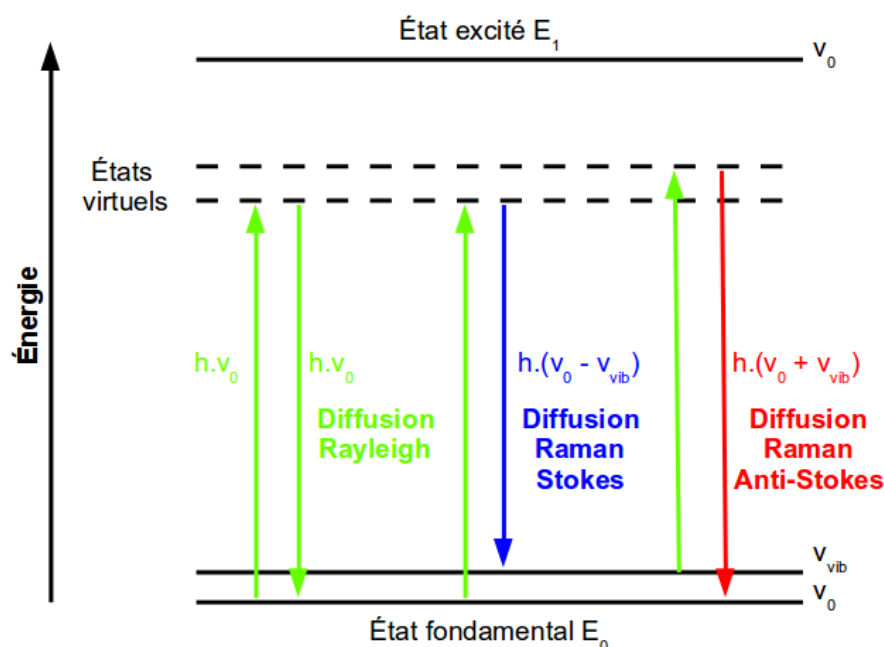


FIGURE 1.3 – Transitions énergétiques lors des processus de diffusion Rayleigh et Raman.

phonon optique. Le photon diffusé aura alors une énergie plus grande $h\nu + h\nu_{vib}$ qui se traduit par l'apparition de raies Anti-Stokes, symétriques à celles de Stokes par rapport à celle de Rayleigh correspondant à la longueur d'onde incidente.

Nombre d'onde

En spectroscopie on utilise habituellement le nombre d'onde $\sigma = 1/\lambda$ exprimé en cm^{-1} à la place de la longueur d'onde ou de la fréquence. Si on regarde au niveau du domaine fréquentiel, on trouve l'expression de la fréquence d'une onde lumineuse selon $\nu = c/\lambda = c \cdot \sigma$ avec $c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ la vitesse de la lumière. L'expression d'un spectre en nombre d'onde ou en fréquence est donc équivalente à la constante c près. La correspondance entre longueurs d'onde, nombres d'onde et fréquences est donnée dans le tableau 1.1.

TABLEAU 1.1 – Correspondance des unités en spectroscopie dans le domaine du visible.

Domaine	Longueur d'onde λ	Nombre d'onde σ	Fréquence ν
Proche UV	380 nm	26300 cm^{-1}	789 THz
Visible Vert	532 nm	18800 cm^{-1}	564 THz
Proche IR	750 nm	13300 cm^{-1}	400 THz

En spectroscopie Raman, on représente plus particulièrement un spectre en nombre d'onde relatif appelé "Raman Shift", relatif à la longueur d'onde excitatrice, soit $1/\lambda_0 -$

$1/\lambda$ dans le cas de la diffusion Raman Stokes. Cette représentation permet d'obtenir toujours le même spectre Raman quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, la raie Rayleigh à λ_0 se retrouvant de cette façon à 0 cm^{-1} (cf. figure 1.4). Le domaine spectral étudié en spectroscopie Raman est alors compris entre 0 et 4000 cm^{-1} environ.

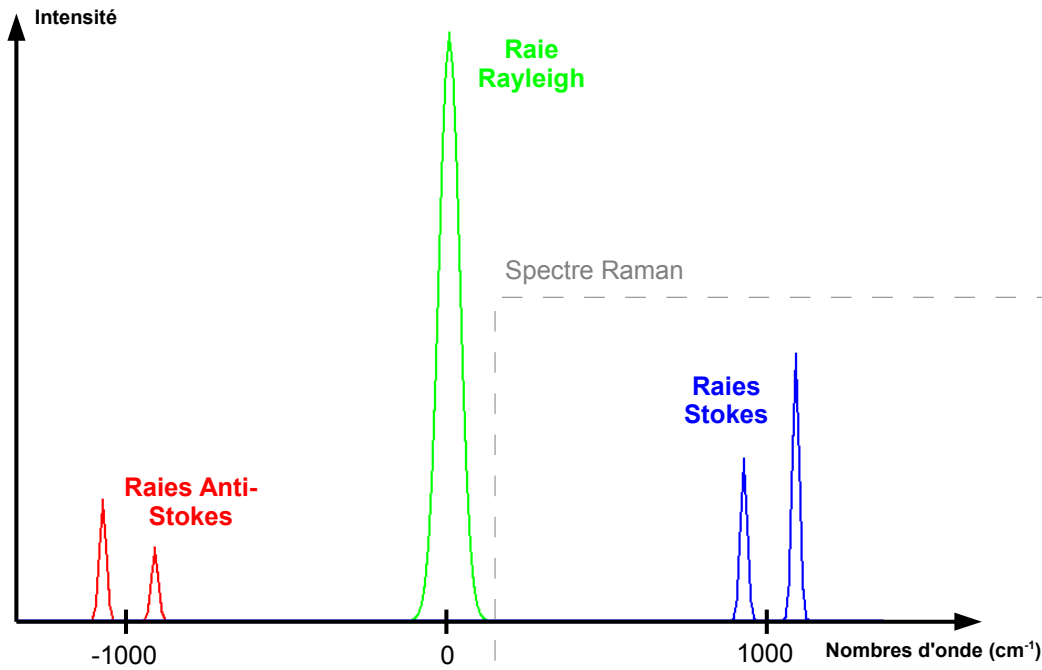


FIGURE 1.4 – Raies Stokes et Anti-Stokes symétriques par rapport à la raie Rayleigh.

Il est à noter que la variation du nombre d'onde s'exprime par $\Delta\sigma = \Delta\lambda/\lambda^2$ ce qui veut dire que 1 cm^{-1} représente $0,03 \text{ nm}$ pour une longueur d'onde de travail λ à 532 nm ou encore que 1 nm équivaut à 33 cm^{-1} . Cette variation n'est pas linéaire et est fortement dépendante de la longueur d'onde en $1/\lambda^2$.

Intensité Raman

L'intensité diffusée Raman I est sensible à la polarisabilité des molécules, à la section efficace de diffusion et aux conditions expérimentales dans lesquelles le spectre a été enregistré. Elle répond à l'équation ci-dessous :

$$I = K.N.\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)^2.\nu_0^4.(n+1).I_0 \quad (1.7)$$

où K est le facteur instrumental dépendant du spectromètre et des conditions expérimentales (longueur d'onde, temps de mesure, etc.), N est le nombre de molécules incluses dans le processus d'interaction entre le milieu et le laser, $(\frac{\partial \alpha}{\partial Q})^2$ définit l'activité Raman : les modes de vibration des molécules pour lesquels $(\frac{\partial \alpha}{\partial Q})^2 \neq 0$ sont seuls actifs en Raman, ν_0 est la fréquence de la lumière incidente et I_0 son intensité. Enfin, n est le facteur de Bose-Einstein qui s'exprime selon :

$$n = \frac{1}{e^{\left(\frac{h\nu_{vib}}{k_B \cdot T}\right)} - 1} \quad (1.8)$$

où $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann et T la température exprimée en Kelvin.

Ce facteur définit la population des niveaux impliqués dans les différents processus à l'équilibre thermique. Ainsi, le processus Stokes est défini par le facteur de population $n+1$, et le processus anti-Stokes par le facteur n . Ceci implique que les intensités correspondantes seront différentes, le rapport des intensités Stokes et anti-Stokes s'exprimant alors par le facteur de Boltzmann :

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}} \simeq \frac{n+1}{n} = e^{\frac{h\nu_{vib}}{k_B \cdot T}} \quad (1.9)$$

Par conséquent, l'intensité des raies Anti-Stokes sera inférieure à celle des raies Stokes car la probabilité de présence de molécules dans des états excités est plus faible. La partie Anti-Stokes étant moins intense et n'apportant pas d'information spectrale supplémentaire car symétrique par rapport à λ_0 , c'est la partie Stokes que l'on considère en général dans un spectre Raman.

1.3.2 Le spectre Raman

Un spectre Raman fournit une empreinte des modes de vibration des molécules contenues dans un milieu. Ainsi, les différentes raies qui apparaissent sur un spectre peuvent être associées à des liaisons moléculaires telles que les liaisons C–C, C–H ou encore O–H, répertoriées dans des tables provenant de la littérature [22]. L'ensemble des positions des raies Raman permet de cette façon d'identifier un échantillon par le biais des liaisons chimiques.

Lors d'une analyse de spectre, on s'intéresse essentiellement à trois paramètres caractérisant une raie Raman (ou bande vibrationnelle) : la position, l'intensité et la largeur à mi-hauteur (cf. Figure 1.5). Ces paramètres donnent des informations sur l'échantillon analysé [23]. Ainsi, la position permet d'identifier une espèce (à travers les liaisons),

l'intensité d'une raie peut souvent être reliée à la concentration de l'espèce et la largeur à mi-hauteur permet de donner des indications sur le désordre structural et dynamique d'un élément. L'évolution d'une raie ou d'un ensemble de raie permet également d'obtenir des informations sur l'état de l'échantillon. Ainsi, un décalage d'une raie par exemple peut se produire en fonction de la température ou de l'état de contrainte mécanique.

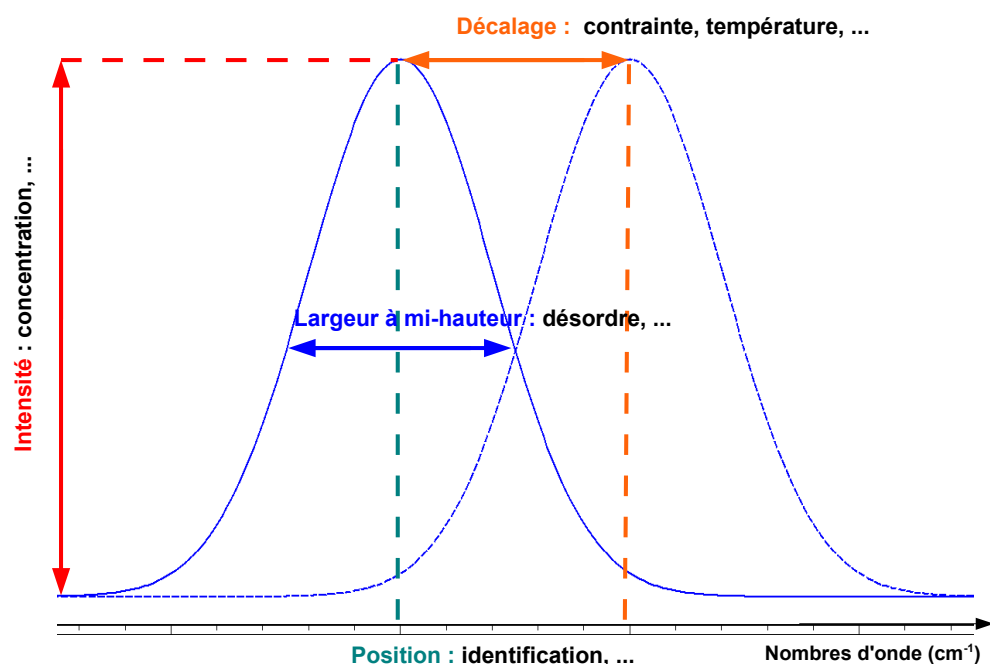


FIGURE 1.5 – Informations fournies par une raie Raman grâce à la position, l'intensité et la largeur à mi-hauteur.

1.3.3 Les avantages

La spectrométrie Raman, tout comme la spectrométrie infrarouge, est une technique de caractérisation optique possédant de nombreux avantages.

Tout d'abord, puisqu'il s'agit d'une technique optique, l'un des avantages majeurs réside dans la possibilité de réaliser des mesures à distance, sans contact, et parfois même à travers un matériau (verre, PMMA...). Ainsi, selon l'instrumentation optique choisie, il est possible d'obtenir un spectre Raman à une distance de plusieurs dizaines de centimètres, voire du mètre pour certaines applications extrêmes nécessitant toutefois un laser de très grande puissance. Cette technique peut donc être non intrusive même

si des mesures en immersion avec des sondes spécifiques sont également possibles et parfois plus pratiques pour l'analyse de solutions par exemple.

Ensuite, il s'agit d'une technique non destructive. En effet, la lumière laser envoyée ne modifie ni ne détériore l'échantillon (sous réserve d'adapter la puissance du laser), surtout s'il est liquide. De plus, aucune préparation d'échantillon n'est nécessaire avant la mesure (conditionnement, découpe, polissage, réduction en poudre etc.), comme cela peut être le cas pour d'autres techniques d'analyses beaucoup plus contraignantes (chromatographie, fluorescence X, spectroscopie IR etc.).

La spectrométrie Raman est également une technique rapide. Ainsi, selon la puissance du laser et la réponse de l'échantillon, un spectre Raman peut être obtenu en moins d'une seconde (pour l'analyse de cristaux par exemple). En ce qui concerne les solutions aqueuses, des temps de mesure inférieurs à la minute sont généralement largement suffisants pour obtenir un spectre de très bonne qualité.

Enfin, au vu de l'avancée technologique que connaît la spectrométrie Raman depuis ces dernières années en terme d'instrumentation, les différents éléments qui composent un système Raman (laser, sonde, spectromètre, détecteur etc.) ne cessent de devenir plus performants et surtout plus compacts, de sorte à pouvoir concevoir de véritables "capteurs Raman" pour un coût de plus en plus bas.

1.3.4 L'instrumentation

Comme nous venons brièvement de l'évoquer, un ensemble de spectrométrie Raman est composé de plusieurs éléments (cf. Figure 1.6). Le montage nécessite tout d'abord une source lumineuse monochromatique de type laser ou diode laser d'une puissance de quelques milliwatts. Un laser (ou une diode laser) est une source produisant une lumière monochromatique cohérente composée d'une seule longueur d'onde (ou fréquence) contrairement à la lumière blanche dont le spectre se situe entre l'ultra-violet (UV) et l'infra-rouge (IR).

Le laser

La source laser est un élément très important en spectrométrie Raman car l'intensité I du signal dépend de la longueur d'onde λ du laser selon $I \propto 1/\lambda^4$. Une source dans l'UV donnera donc un signal Raman plus intense que dans l'IR. De plus, l'intensité Raman étant très faible, il convient de choisir une source laser puissante pour exciter un échantillon. Enfin, l'inconvénient majeur de la spectrométrie Raman est la fluorescence parasite que peut générer un échantillon. Le changement de longueur d'onde d'excitation

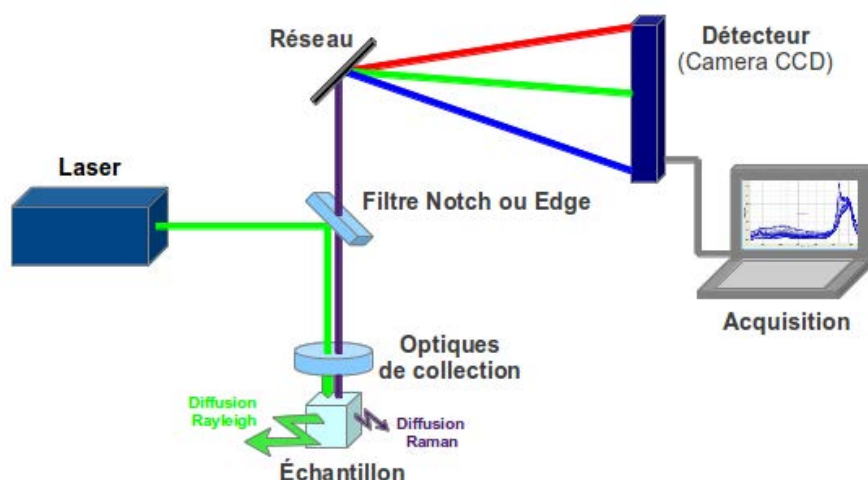


FIGURE 1.6 – Schéma optique simplifié d'un système de spectrométrie Raman.

reste la solution la plus simple et la meilleure pour s'en affranchir, d'où l'importance du choix de la source laser.

La sonde de mesure

La lumière laser est ensuite amenée par un jeu d'optiques (lentilles, miroirs) ou par fibre optique vers l'échantillon à analyser. Cette lumière incidente d'excitation est généralement focalisée sur l'échantillon à l'aide d'une optique de type objectif de microscope ou lentille. Le volume de mesure est alors défini par la géométrie du faisceau qui dépend, entre autres, du choix de l'optique et de la longueur d'onde. Plusieurs configurations optiques existent afin de récolter la lumière diffusée par l'échantillon selon l'angle de collection. Le montage le plus courant est celui dit en "rétro-diffusion". La lumière est récoltée par la même optique (lentille, objectif optique) que celle ayant servi à amener le laser sur l'échantillon. D'autres configurations permettant de récolter la lumière sous un angle de 90° ou en transmission sont possibles et présentent chacune divers avantages (analyses volumiques, polarisation etc.).

Le filtre

Après avoir été récoltée par une optique, la lumière diffusée à la fois élastiquement et inélastiquement par l'échantillon est ensuite filtrée afin de s'affranchir de la diffusion Rayleigh pour ne laisser passer que la lumière diffusée Raman vers le spectromètre. Dans les systèmes Raman compacts, le filtre qui peut être de type "Edge" (passe-haut) ou de type "Notch" (coupe-bande) est très souvent situé à l'intérieur même de la tête de mesure.

Le spectromètre

Une fois la lumière récoltée et filtrée, elle est envoyée vers le spectromètre composé de plusieurs éléments. On trouve ainsi un réseau de diffraction qui permet de décomposer la lumière selon les différentes longueurs d'onde et un détecteur qui permet de convertir la lumière en signal électrique. Selon le pas du réseau choisi exprimé en traits/mm, la lumière est diffractée sur le détecteur selon une certaine plage de longueurs d'onde et avec une résolution spectrale déterminée. Le détecteur, quant à lui, est composé d'une barrette de photodiodes ou d'une caméra CCD d'un certain nombre de pixels (1024x256 par exemple) permettant d'obtenir le spectre Raman représentant l'intensité de la lumière en fonction de la longueur d'onde. D'autres éléments optiques peuvent être également insérés dans le spectromètre comme divers filtres de densité optique, des polariseurs, des trous confocaux pour améliorer la résolution spatiale etc.

Il existe beaucoup de systèmes de spectrométrie Raman (de laboratoire, transportables, portables...) avec des performances différentes (résolutions spatiale et spectrale, confocalité, rapidité, distance de mesure...) adaptés à des utilisations particulières (mesures rapides, en polarisation, cartographies, mesures industrielles...). Il est donc important de choisir le bon spectromètre adapté à l'étude que l'on souhaite mener.

1.4 La spectrométrie Raman et l'eau

Intéressons nous maintenant plus précisément à la signature Raman de l'eau ainsi qu'à son évolution en présence de sels en s'appuyant sur la littérature. En effet, on trouve de nombreux travaux utilisant la spectroscopie Raman pour l'étude de l'eau et de solutions salines en fonction de la pression [24, 25], de la température [26], des ions présents ou encore de la concentration [27, 28]. Mais commençons tout d'abord par rappeler les propriétés bien particulières que possède la molécule d'eau et les différentes liaisons qu'elle peut former pour une meilleure compréhension du spectre Raman.

1.4.1 La molécule d'eau

L'eau est composée d'oxygène et d'hydrogène et possède un ensemble de propriétés qui lui sont propres et qui ont permis le développement de la vie. L'eau est notamment l'un des rares éléments couramment présent sous trois états : solide, liquide, gazeux. De plus, l'eau à l'état solide possède une masse volumique plus faible que celle de l'eau

liquide ce qui explique que la glace flotte à la surface de l'eau, chose inhabituelle pour la plupart des matériaux. Ces propriétés intéressantes sont dues pour la plupart à l'existence d'une liaison bien particulière qui se crée entre les molécules d'eau, la liaison hydrogène.

Liaisons covalentes

La molécule d'eau, dont la formule H_2O est bien connue, est composée d'un atome d'oxygène relié à deux atomes d'hydrogène par liaisons covalentes qui traduisent la mise en commun de deux électrons périphériques de chacun des atomes (cf. figure 1.7). L'atome d'hydrogène H possédant un électron qui gravite autour du noyau sur la première couche électronique K, sa structure électronique peut être notée $(K)^1$. L'atome d'oxygène O contient quant à lui 8 électrons répartis sur les couches K et L et possède donc une structure électronique de type $(K)^2(L)^6$. Cet atome va chercher à devenir stable en évoluant vers le gaz rare le plus proche dans la classification dont les couches électroniques sont complètes, à savoir le néon de structure $(K)^2(L)^8$. Pour cela, l'atome d'oxygène va créer deux liaisons covalentes en se servant des deux électrons que lui apporteront deux atomes d'hydrogène et ainsi compléter la couche L. De la même façon, l'atome d'hydrogène va chercher à se rapprocher de l'hélium de structure $(K)^2$ en créant une liaison covalente grâce à un des électrons périphériques de l'atome d'oxygène.

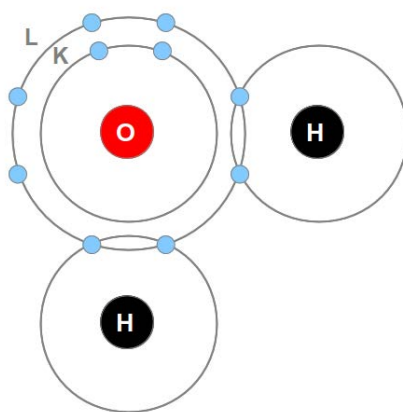


FIGURE 1.7 – Structure électronique et liaisons covalentes de la molécule d'eau.

Electronégativité

L'électronégativité d'un atome est une grandeur qui caractérise sa capacité à attirer les électrons des liaisons covalentes qu'il forme avec d'autres atomes. Si la différence d'électronégativité entre les atomes d'une liaison covalente est nulle, on dira que la liaison est "apolaire" et, au contraire, elle sera dite "polaire" si la différence est grande.

On parlera enfin de liaison "ionique" lorsque la différence est si forte qu'un des atomes parvient à complètement attirer un ou plusieurs électrons de façon à devenir des ions.

Dans le cas de la molécule d'eau, l'atome d'oxygène est plus électronégatif que l'atome d'hydrogène, c'est-à-dire que les électrons formant les deux liaisons covalentes sont plus attirés vers lui. Le léger déplacement de ces électrons vers l'atome d'oxygène lui confère un excès de charge négative $2\delta^-$, alors que les atomes d'hydrogène auront un excès de charge positive δ^+ (cf. figure 1.8). La molécule d'eau est donc polaire présentant un pôle positif et un autre négatif. De ce fait, des liaisons peuvent se former entre plusieurs molécules d'eau. En effet, les charges de signes contraires s'attirant, des liaisons s'établissent entre les atomes d'hydrogène de certaines molécules d'eau et les atomes d'oxygène de molécules d'eau voisines : ce sont des "liaisons hydrogène".

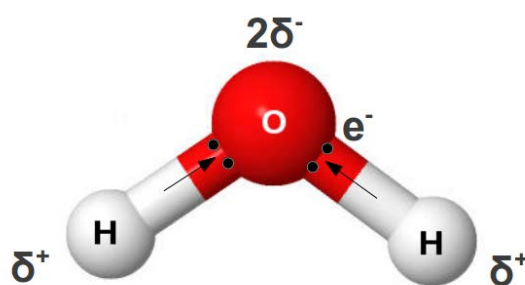


FIGURE 1.8 – La molécule d'eau formée par un atome d'oxygène (O) de charge négative et deux atomes d'hydrogène (H) de charge positive.

Liaisons hydrogène

Une molécule d'eau n'est jamais isolée et il est nécessaire de tenir compte de son environnement. Ainsi, elle est capable de développer des liaisons hydrogène et peut établir jusqu'à quatre de ces liaisons (cf. figure 1.9). À 100°C, moins de 1% des molécules sont liées à quatre molécules voisines par des liaisons hydrogène, tandis qu'à 0°C, presque un quart d'entre elles se trouvent dans cette situation [29]. Les propriétés physiques et chimiques de l'eau dépendent donc énormément de la température.

L'eau est le seul liquide à développer un aussi grand nombre de ces liaisons hydrogène (autant que de liaisons de valence) qui se forment et se dissocient en permanence. En dépit du nombre important de ces liaisons, les molécules d'eau ne sont pas figées et peuvent encore changer de positions et se tordre sous l'effet de l'agitation thermique importante, conférant des propriétés très particulière à l'eau. Par exemple, elle se contracte quand on la chauffe et devient plus fluide quand on la comprime au voisinage de 0°C et peut dissoudre les sels, acides ou bases en les dissociant en ions positifs et négatifs.

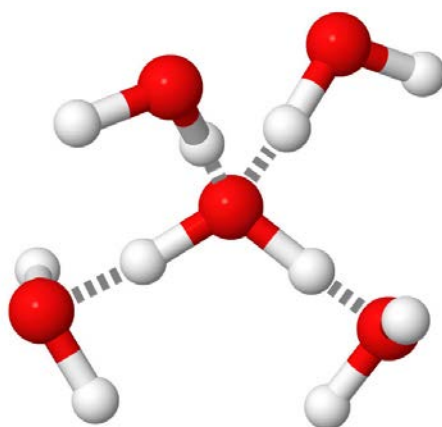


FIGURE 1.9 – Une molécule d'eau liée à quatre de ses voisines par des liaisons hydrogène.

La liaison hydrogène possède également différentes propriétés. Ainsi, comme les liaisons de valence, la liaison hydrogène est directionnelle : elle s'aligne dans l'axe de la liaison de valence qui lui est associée comme par exemple dans l'eau, où les 3 atomes de la liaison O–H...O sont alignés. Cette propriété permet d'avoir des architectures moléculaires très bien définies comme dans la glace ou dans l'eau liquide. Il est à noter également que les liaisons hydrogène peuvent se tordre, se rompre ou se restaurer à température ambiante, ce que ne peuvent faire les liaisons de valence. C'est cette souplesse ainsi que la polarité de la molécule d'eau qui font de l'eau un excellent solvant en empêchant les interactions électriques et permettant ainsi de dissocier les ions dans une solution.

Modes de vibrations

La molécule d'eau de symétrie C_{2v} comporte $N=3$ atomes, on s'attend donc à 3 modes de vibrations ($3N-6$). Deux modes sont dus aux élongations symétriques (A_1) et antisymétriques (B_2) des liaisons O–H, ν_1 et ν_3 , respectivement à 3650 et 3760 cm^{-1} , en plus d'un mode ν_2 (A_1) situé à 1600 cm^{-1} correspondant à la déformation (ou cisaillement) de la molécule (cf. figure 1.10).

La figure 1.11 montre le spectre Raman de l'eau distillée. On remarque principalement une bande très intense entre 2600 et 3900 cm^{-1} ainsi qu'une bande moins intense vers 1635 cm^{-1} . Ces deux bandes sont très bien connues dans la littérature [24, 30, 31] et correspondent aux vibrations des liaisons O–H de la molécule d'eau. Ainsi, la bande intense est attribuée aux élongations de la molécule ("stretching") et la bande plus faible à la déformation ("bending"). Les modes de vibrations externes correspondants aux mouvements de translation et de rotation peuvent être observés à basses fréquences [32].

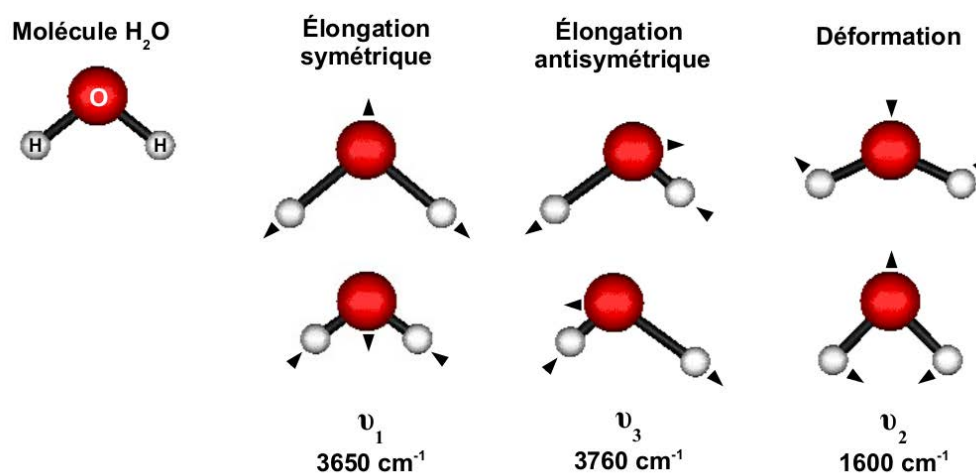


FIGURE 1.10 – Modes de vibration de la molécule d'eau : élongations symétriques ν_1 et antisymétriques ν_3 et déformation ν_2 .

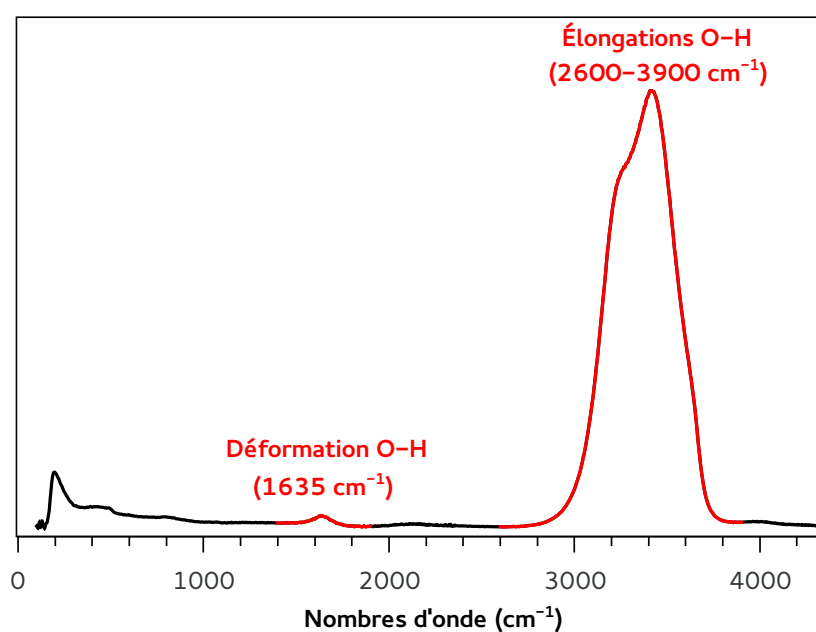


FIGURE 1.11 – Spectre Raman de l'eau à température ambiante.

1.4.2 Signatures des sels

Le nombre de modes de vibration attendu dans un spectre Raman correspond au nombre d'atomes de la molécule et à sa symétrie. Un sel composé d'ions polyatomiques présentera donc plusieurs modes de vibration visibles sur son spectre Raman. Le spectre Raman du nitrate de sodium à l'état solide de formule NaNO₃ comportera ainsi les 6 modes de vibrations internes de l'anion NO₃⁻ correspondant aux liaisons covalentes N-O, ainsi que les modes de vibrations entre cet anion et le cation sodium Na⁺.

Une fois dissous dans l'eau, le sel se dissocie en anions et en cations solvatés. Les seules vibrations encore visibles sur le spectre Raman sont celles des liaisons internes des ions. Dans l'exemple du nitrate de sodium, nous trouvons en solution les modes de vibration de l'anion NO_3^- uniquement. Ces signatures "directes" apparaissent généralement autour de 1000 cm^{-1} comme le montre la figure 1.12, qui correspond à la plage spectrale utile pour l'identification et connue sous le nom "d'empreinte digitale" en spectroscopie Raman et IR.

Concernant les sels diatomiques comme le chlorure de sodium par exemple de formule NaCl , les ions dissociés sont monoatomiques (Na^+ et Cl^-) et ne peuvent donc pas donner de modes de vibrations internes. Néanmoins, même si ces sels ne donnent pas de signatures directes, leur présence dans l'eau perturbe les bandes des liaisons O–H du spectre de l'eau comme on peut le voir dans le cas du NaCl sur la figure 1.12. La large bande correspondant aux élongations des liaisons O–H entre 2600 et 2900 cm^{-1} présente un profil différent dans le spectre de la solution saline de celui observé dans l'eau pure. Cette signature "indirecte" est alors le seul moyen de détecter, voire de quantifier de tels ions.

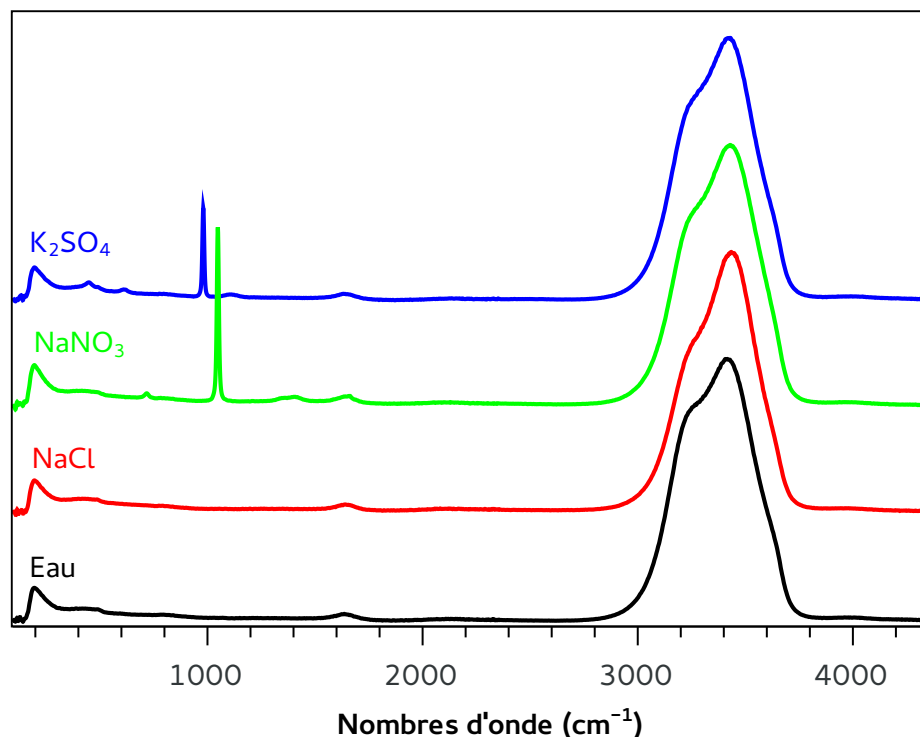


FIGURE 1.12 – Signatures directes autour de 1000 cm^{-1} et indirectes visibles sur la bande OH entre 2600 et 3900 cm^{-1} de différents sels en solutions.

1.4.3 La bande d'élongations O–H

La bande d'élongations des liaisons O–H située entre 2700 et 3900 cm^{-1} reste actuellement sujette à controverse dans la littérature. Ainsi, plusieurs auteurs émettent des hypothèses différentes quant à la décomposition de cette large bande. Même si tous sont d'accord sur la décomposition de cette bande en sous-bandes de formes gaussiennes, le nombre de ces gaussiennes ainsi que leurs attributions sont très discutées.

On trouve ainsi dans la littérature des auteurs qui décomposent la bande OH en 2 [33] ou 3 [34] gaussiennes et exploitent ces sous-bandes pour déterminer la température [26, 35] ou la salinité [28, 36] d'une solution, mais sans donner véritablement d'explications physiques à ces évolutions.

Une des hypothèses avancée par Sun et al. [28, 37] consiste à décomposer la bande OH en 5 gaussiennes, chacune assignée à une façon particulière dont la molécule d'eau est reliée à sa voisine par liaison hydrogène. Ainsi, on différencie ce réseau de liaisons hydrogène selon que la molécule d'eau donne (D) ou accepte (A) un certain nombre de protons. On distingue 4 principaux réseaux qui sont notés DDAA (2 donneurs et 2 accepteurs), DDA (2 donneurs et 1 accepteur), DAA (1 donneur et 2 accepteurs) et DA (1 donneur et 1 accepteur). Sun et al. associent chaque gaussienne à un type de réseau comme montré sur la figure 1.13 : DAA à 3041 cm^{-1} , DDAA à 3232 cm^{-1} , DA à 3430 cm^{-1} et DDA à 3557 cm^{-1} . La cinquième bande à 3635 cm^{-1} est attribuée à la molécule d'eau "libre", c'est-à-dire sans liaison hydrogène.

Furic et al. [38] proposent également de décomposer la bande OH en 5 gaussiennes mais donnent une interprétation différente des positions des sous-bandes. Pour eux, le mode de vibration de la molécule "libre" apparaît vers 3700 cm^{-1} et peut-être séparé en un mode de vibration symétrique ν_1 et un autre antisymétrique ν_3 (visibles en phase vapeur) à cause du couplage intramoléculaire. Puis, en phase liquide ces 2 modes de vibration sont à leurs tours dédoublés à cause du couplage intermoléculaire cette fois en ν_1^- , ν_1^+ , ν_3^- et ν_3^+ comme le montre la figure 1.14 tirée de son article. La cinquième bande proviendrait de l'harmonique $2\nu_2$ du mode de vibration correspondant à la déformation de la molécule situé vers 1600 cm^{-1} .

1.4.4 Méthodes d'analyse du spectre

Comme nous venons de le mentionner, le spectre Raman global de l'eau est modifié de différentes manières par l'introduction de sels. Aussi, de nombreuses méthodes de traitement de spectre existent afin d'en extraire plusieurs informations permettant par exemple l'identification des ions dissous ou la mesure de la concentration, de la pression

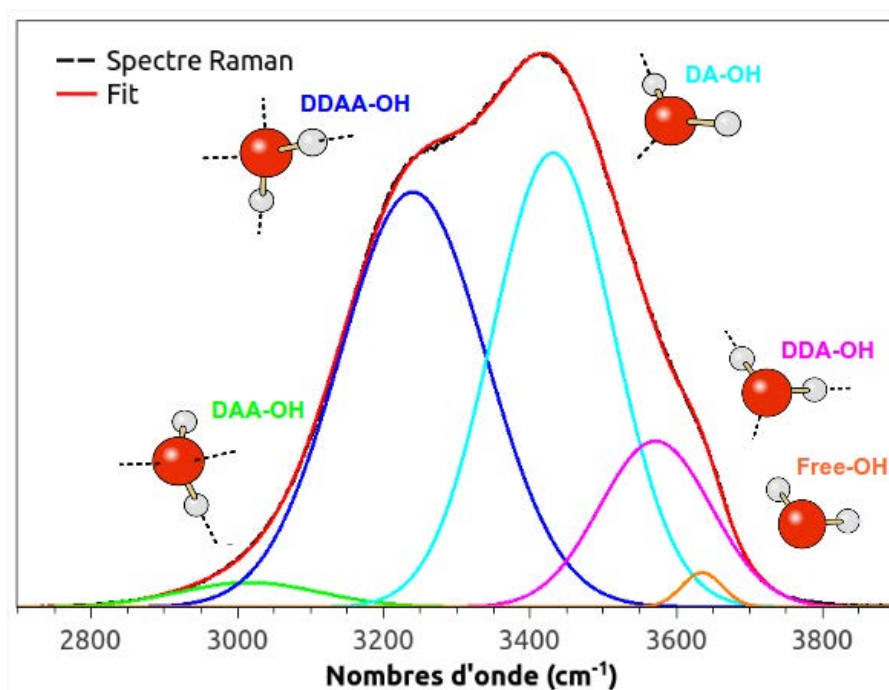


FIGURE 1.13 – Décomposition de la bande d'élongations O-H.

ou de la température d'une solution aqueuse de sels.

Ainsi, certains auteurs utilisent la zone spectrale dite "d'empreinte digitale" afin d'identifier les ions en utilisant les pics Raman caractéristiques des liaisons des molécules. L'ion nitrate NO_3^- donnera en particulier un pic intense à 1047 cm^{-1} alors que l'ion sulfate SO_4^{2-} donnera un pic propre à ses vibrations à 981 cm^{-1} , permettant ainsi d'identifier les espèces dans une solution mélange [39]. De plus, les intensités I_p de ces pics caractéristiques évoluent généralement avec la concentration C de la solution, ce qui permet d'établir des courbes d'étalonnage $I_p = f(C)$ afin d'obtenir une information quantitative [39].

D'autres études s'intéressent plus particulièrement au traitement de la bande d'élongations des liaisons OH afin d'en extraire des informations. Ainsi, certains auteurs proposent de décomposer cette bande et d'analyser les sous-bandes (intensités, largeurs à mi-hauteur, positions) pour les relier à un paramètre, la concentration le plus souvent [40, 33] ou de calculer l'intensité intégrée de cette bande qui évolue en température et en concentration, dans le cas des chlorures par exemple [41, 42].

Des méthodes mathématiques de traitements du spectre sont également possibles. On trouve ainsi des auteurs qui soustraient systématiquement le spectre de l'eau pure aux spectres des solutions salines de façon à ne faire qu'apparaître l'influence des ions présents en solution [43, 44, 45] ou encore qui utilisent les dérivées premières ou secondes

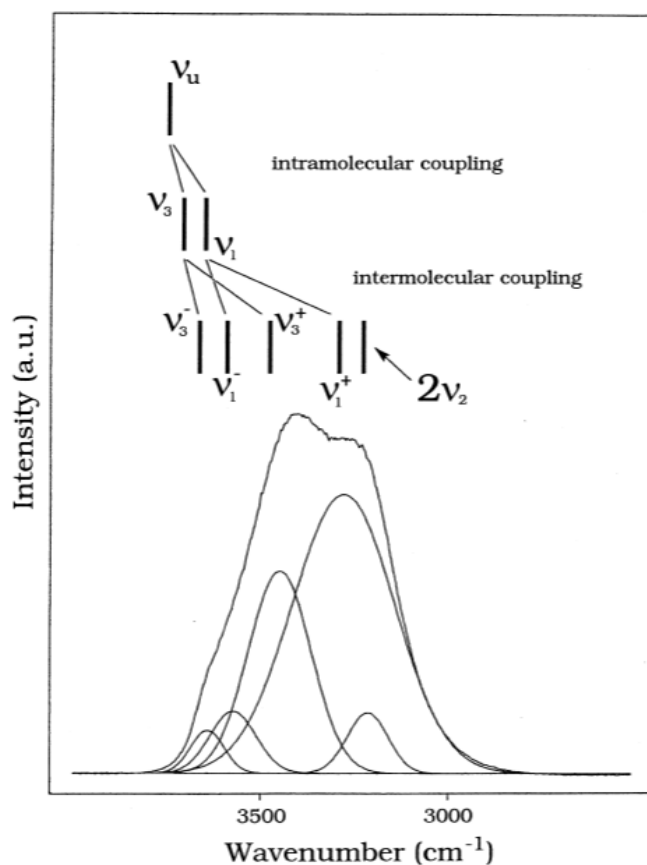


FIGURE 1.14 – Attribution des sous-bandes de la bande d'élongations O-H selon Furic et al. (*J. of Molecular Structure* 2000).

de façon à mettre en évidence certaines influences sur le profil de la bande OH [27].

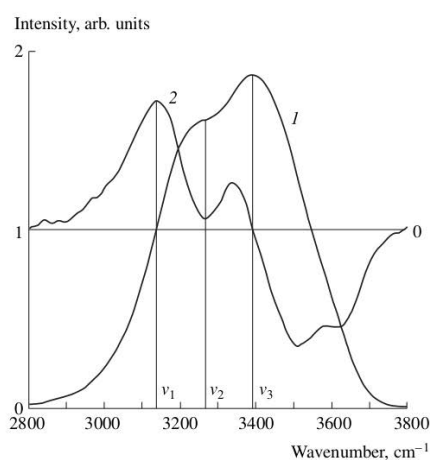


Fig. 3. Illustration of the calculation of the parameters χ_{32} :
(1) Raman band, (2) derivative.

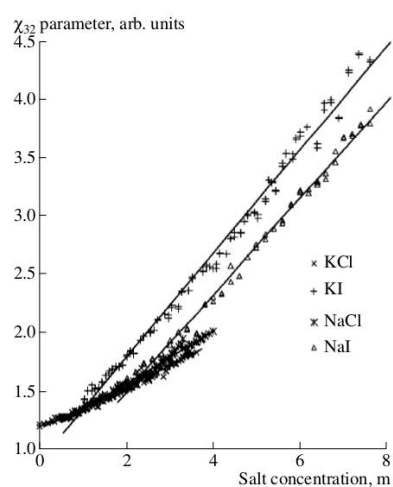


Fig. 4. Dependence of the parameter χ_{32} on concentration of salts dissolved in water.

FIGURE 1.15 – Méthode la dérivée première de la bande OH pour calculer un paramètre et déduire la concentration de sel (Burikov et al. *Laser Physics* 2005).

Enfin, il existe des méthodes informatiques basées sur des algorithmes spécifiques permettant d'extraire des informations d'un spectre comme par exemple le "réseau de neurones artificiels", méthode probabiliste capable de classer des individus et pouvant être utilisée par exemple pour trier les spectres Raman selon les ions. Ces méthodes permettent ainsi de classer avec une bonne précision les solutions salines (carbonates, nitrates, sulfates etc.) en utilisant les signatures directes situées autour de 1000 cm^{-1} [46, 48]. D'autres travaux utilisent ces méthodes sur la bande d'élongations OH pour identifier les solutions d'halogénures voire de mesurer leurs concentrations [27, 47, 48]. Néanmoins, ces études concernent des solutions d'halogénures à fortes concentrations (supérieures à 1 mol/L) et dont les meilleurs résultats sont obtenus pour les ions qui déforment fortement le profil de la bande OH comme les bromures ou les iodures.

1.5 Conclusion

Ce chapitre permet de prendre connaissance des techniques de spectrométrie vibrationnelle et plus particulièrement de la spectrométrie Raman. Cette technique possède de nombreux avantages pour l'analyse de milieux (mesures sans contact, rapides et in situ, sans préparation d'échantillon) si bien qu'elle est utilisée dans de nombreux domaines et notamment pour l'étude de solutions ioniques. L'analyse d'un spectre Raman permet très souvent d'identifier les différents ions présents dans une solution en repérant les positions des raies correspondant aux modes de vibration des molécules. De plus, en appliquant différents traitements de spectres classiques dans le domaine de la spectrométrie, il est possible de remonter à la concentration de ces ions qui se traduit généralement par une évolution de l'intensité des différentes raies caractéristiques.

Néanmoins, nous allons voir dans la suite de ce travail à travers une étude détaillée que dans de nombreux cas, ces méthodes d'analyse classiques ne peuvent pas toujours être appliquées ou ne sont pas suffisantes. Nous essaierons alors de proposer une méthodologie d'acquisition et de traitement des spectres afin de pouvoir identifier et quantifier au mieux les ions présents dans une solution.

Chapitre 2

Étude des solutions ioniques à signatures directes

Sommaire

2.1	Introduction	33
2.2	Expérimentation	33
2.2.1	Préparation des solutions salines	33
2.2.2	Système de spectrométrie Raman	34
2.2.3	Mesure en température	38
2.2.4	Conditions expérimentales	38
2.3	Méthodologie pour l'analyse des spectres	41
2.3.1	Recherche d'une signature spécifique	43
2.3.2	Normalisation et indicateurs de concentration	45
2.3.3	Correction de la ligne de base	48
2.3.4	Comparaison des méthodes de pré-traitements	52
2.4	Résultats quantitatifs	53
2.4.1	Étalonnage	54
2.4.2	Erreurs de prédiction	54
2.4.3	Répétabilité	55
2.4.4	Limites de détection et de quantification	56
2.5	Calcul d'incertitudes	57
2.5.1	Incertitude sur la préparation des solutions	57

2.5.2	Incertitude sur l'étalonnage	58
2.5.3	Incertitude sur la mesure d'intensité	59
2.5.4	Incertitude standard combinée	59
2.6	Conclusion	60

2.1 Introduction

Ce chapitre sera consacré à l'étude des spectres Raman de solutions salines qui donnent des signatures spectrales caractéristiques. Ces signatures permettent d'abord d'identifier aisément les ions en solution puis d'établir des étalonnages à travers leurs évolutions en concentration afin de réaliser des mesures quantitatives. Nous proposerons une méthodologie d'analyse et de traitement des spectres afin d'obtenir les informations nécessaires à l'identification et à la quantification de ces ions. Pour illustrer cette méthodologie, nous nous concentrerons sur un type de sel en particulier, le nitrate, pour lequel nous donnerons à la fin de ce chapitre des résultats numériques et plusieurs caractéristiques métrologiques comme l'incertitude et l'erreur sur la mesure de la concentration, la répétabilité de la méthode, et les limites de détection et de quantification.

2.2 Expérimentation

Avant de commencer l'étude des spectres Raman de différentes solutions ioniques, nous commencerons par présenter dans cette première partie les expériences réalisées au cours de ce travail. Nous détaillerons le système utilisé pour enregistrer les spectres Raman de plusieurs solutions salines préparées au laboratoire à différentes concentrations (solutions à ions monoatomiques et polyatomiques), et chercherons ensuite à établir les conditions expérimentales optimales.

2.2.1 Préparation des solutions salines

Plusieurs solutions salines ont été préparées dans le but d'enregistrer puis d'étudier leurs spectres Raman. Ainsi, la première série de solution salines pures a été élaborée pour différents types de sels (halogénures, nitrates, sulfates...) à fortes concentrations (~ 100 g/L) dans le but de mettre en évidence plus aisément les signatures spectroscopiques spécifiques de chaque solution. Puis, d'autres séries de solutions ont été préparées pour les différentes études (à différentes concentrations puis à faibles concentrations, solutions mélanges de sels etc.). Le tableau 2.1 donne la liste des sels dissous étudiés au cours de ce travail de pureté $\geq 98\%$.

Cette liste de sels permet de comparer l'influence de différents anions issus de plusieurs familles (halogénures, nitrates, sulfates et phosphates) sur le spectre Raman, le cation étant le même (sodium, potassium ou ammonium). Elle permet également d'étudier le rôle du cation au sein d'une même famille de sels, notamment pour la famille des

TABLEAU 2.1 – Liste des sels étudiés. La pureté est donnée entre parenthèses.

Fluorures	Chlorures	Bromures	Iodures	Nitrates	Sulfates	Phosphates
NaF (≥ 99%)	NaCl (≥ 99,5%)	NaBr (≥ 99%)	NaI (≥ 99%)	NaNO ₃ (≥ 99%)	Na ₂ SO ₄ (≥ 99%)	Na ₂ HPO ₄ (≥ 99%)
KF (≥ 99%)	KCl (≥ 99,5%)	KBr (≥ 99%)	KI (≥ 99%)	KNO ₃ (≥ 99%)	K ₂ SO ₄ (≥ 99%)	K ₂ HPO ₄ (≥ 99%)
-	NH ₄ Cl (≥ 99%)	NH ₄ Br (≥ 99%)	-	NH ₄ NO ₃ (≥ 99%)	(NH ₄) ₂ SO ₄ (≥ 98,5%)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (≥ 98%)
-	CaCl ₂ (≥ 98%)	-	-	-	-	-
-	MgCl ₂ (≥ 98,5%)	-	-	-	-	-
-	LiCl (≥ 99%)	-	-	-	-	-

chlorures dont le nombre de sels à disposition est important.

Les différentes solutions salines utilisées dans ce travail ont été préparées au laboratoire par pesée puis par dilutions successives. Ainsi, pour chaque type de sel, une solution "mère" à forte concentration a été préparée en pesant une masse m de sel à l'aide d'une balance électronique (précise au centième de gramme). La masse m de sel a ensuite été introduite puis dissoute dans une fiole jaugée en ajoutant de l'eau distillée. Selon l'étude, les concentrations sont exprimées soit en g/L, concentrations massiques correspondantes à la masse de sel dissout dans l'eau, soit en mol/L (ou M), concentrations molaires (ou molarités) en rapport avec les masses molaires des ions. Les solutions de concentrations plus faibles (solutions "filles") ont été obtenues par dilutions successives de la solution "mère" (prélèvement d'un volume initial de solution "mère" puis ajout d'eau distillée).

2.2.2 Système de spectrométrie Raman

Le système Raman utilisé au cours de ce travail est un spectromètre RXN-1 transportable fabriqué par *Kaiser Optical Systems* (cf. figure 2.1). Ce système compact possède un laser Nd :YAG doublé en fréquence possédant une longueur d'onde de 532 nm qui est usuellement employée dans la littérature pour l'étude de solutions aqueuses afin de pouvoir comparer les résultats et une puissance de 300 mW. Le réseau de diffraction permet de couvrir en une fois une grande plage spectrale allant de 100 à 4350 cm⁻¹ avec une résolution spectrale de 2 cm⁻¹ environ. Ce réseau permet d'utiliser deux lignes de la caméra CCD composée de 1024 pixels ce qui permet d'avoir une bonne résolution sur une large plage spectrale. La CCD est également refroidi à une température de -40°C afin de diminuer le bruit électronique.

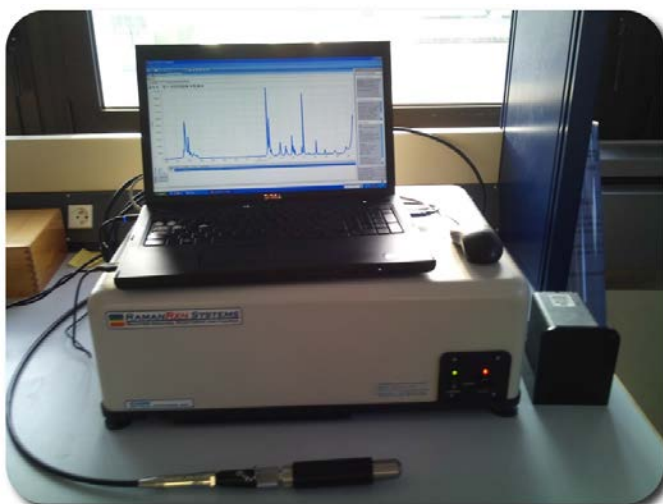


FIGURE 2.1 – Spectromètre Raman RXN-1.

Mesure Raman

La sonde de mesure utilisée est composée de deux fibres optiques de 100 μm de coeur, l'une pour amener la lumière laser sur l'échantillon, l'autre pour envoyer la lumière diffusée par l'échantillon vers le spectromètre. La focalisation de la lumière sur l'échantillon se fait à travers une lentille de focale 1 cm qui sert également à collecter le signal Raman (configuration en rétro-diffusion). La sonde contient un filtre fréquentiel de type "Notch" (coupe-bande) afin de s'affranchir de la lumière laser. Un second filtre de ce type se trouve dans le spectromètre afin d'éliminer plus efficacement la longueur d'onde excitatrice.

Les échantillons analysés (solides ou liquides) sont disposés dans une boîte accueillant la sonde de mesure afin de s'affranchir de la lumière ambiante et ainsi obtenir les spectres les plus propres possibles. Dans le cas de l'analyse d'échantillons liquides, la mesure se fait à travers une cuve en quartz (cf. figure 2.2).

Le choix de la cuve s'est fait en comparant les spectres Raman à travers deux cuves différentes, l'une fabriquée en verre optique, l'autre en quartz. Les spectres Raman sont donnés sur la figure 2.3 où l'on observe deux réponses différentes. Ainsi, le spectre de la cuve en verre présente de nombreuses bandes de 100 à 1400 cm^{-1} environ avec en particulier des pics intenses à 551 et 1090 cm^{-1} . De plus, on constate une augmentation importante de la ligne de base au delà de 2000 cm^{-1} .

Le spectre Raman de la cuve en quartz présente également une réponse à basse fréquence, mais nettement moins intense que sur le spectre en verre, surtout autour de 1000 cm^{-1} . En outre, le spectre ne présente pas d'augmentation de la ligne de base à haute fréquence.

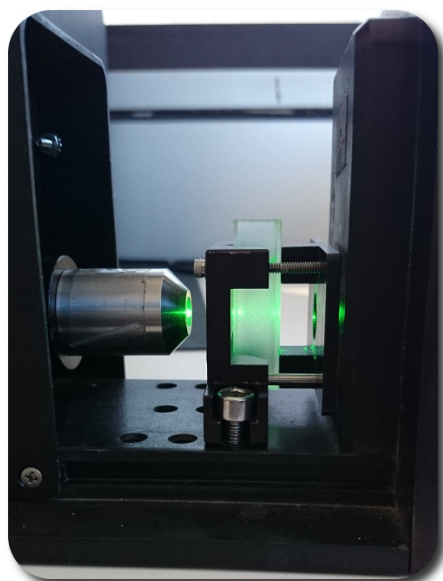


FIGURE 2.2 – Mesure des solutions à travers une cuve en quartz.

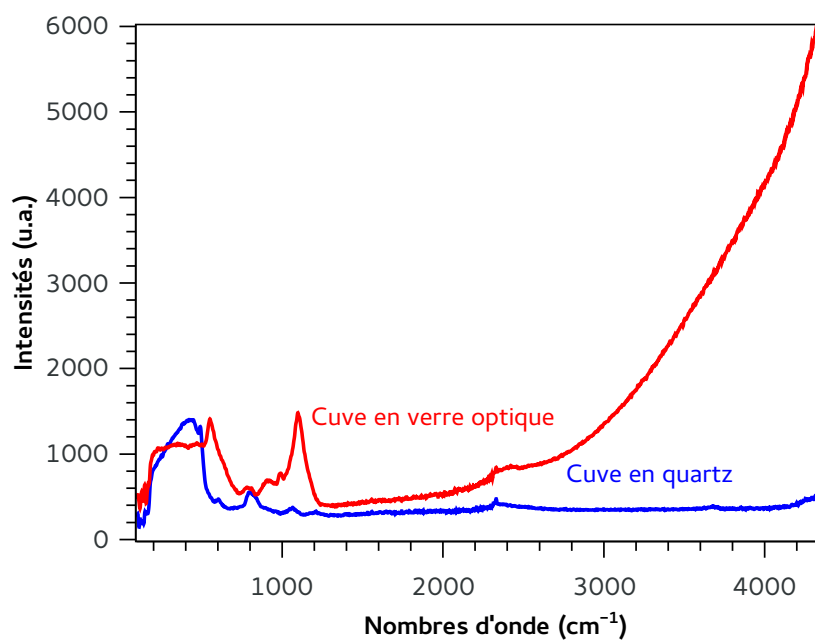


FIGURE 2.3 – Comparaison des spectres Raman d'une cuve en verre optique et d'une cuve en quartz.

De la même façon, les spectres Raman de l'eau ont été réalisés à travers les deux différentes cuves comme le montre la figure 2.4. On retrouve les perturbations évoquées sur le spectre de l'eau réalisé à travers la cuve en verre, à savoir la présence de deux pics parasites à 551 et 1090 cm^{-1} d'intensités comparables à celle de la bande de pliage de la molécule d'eau située à 1635 cm^{-1} , donc non négligeables. On retrouve également la

déformation de la ligne de base à haute fréquence.

Au contraire, le spectre de l'eau réalisé à travers la cuve en quartz ne présente pas ces perturbations. La cuve en quartz permet donc d'obtenir des spectres Raman non perturbés et a donc été utilisée tout au long de ce travail.

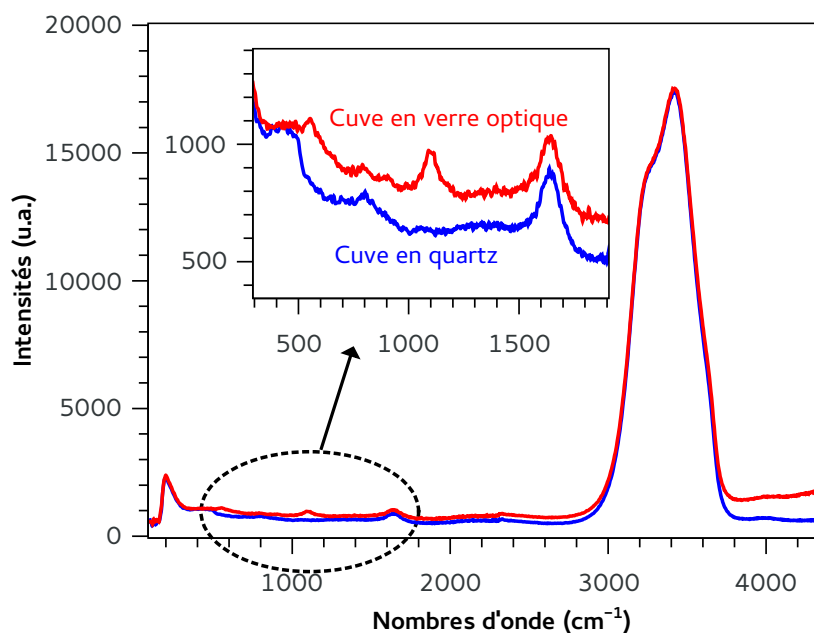


FIGURE 2.4 – Influence de la cuve sur le spectre Raman de l'eau.

Acquisition et traitements des spectres

ICRaman est le logiciel fourni par le fabricant du système Raman qui permet d'acquérir les spectres Raman. Plusieurs types de traitements communs sont également disponibles (lissage, correction de la ligne de base, normalisation etc.). A la suite d'une acquisition, le logiciel permet d'exporter les spectres sous format texte, les rendant ainsi exploitables par d'autres logiciels ou programmes informatiques. Ainsi, une application informatique utilisant le langage de programmation *R* [49] a été développée spécifiquement pour ce travail (cf. annexe D). Ce programme permet dans un premier temps d'appliquer rapidement différents traitements du signal sur une série de spectres tels que la sélection de gammes spectrales, différentes corrections de la ligne de base, différentes méthodes de normalisation ou encore de dérivations. Dans un second temps, le programme permet d'appliquer sur les spectres ainsi traités plusieurs méthodes statistiques comme l'analyse en composantes principales (ACP) ou la régression PLS que nous verrons en détails au cours du chapitre 4.

2.2.3 Mesure en température

Plusieurs séries d'expérimentation en température ont été menées au cours de ce travail sur les différentes solutions salines afin d'étudier l'influence de ce paramètre. Pour cela, les solutions ont été placées dans une platine thermo-contrôlée *Linkam THMS600* (cf. figure 2.5) permettant de fixer une température avec une précision de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. La platine contenant la solution dans un creuset est placée sous la sonde du système Raman afin d'enregistrer le spectre à différente température. Le contrôle et la visualisation de la température se font grâce à un système électronique et un écran tactile. L'objectif sans contact utilisé possède une distance focale de l'ordre du centimètre, ce qui permet une mesure à travers la vitre de la platine prévue à cet effet.

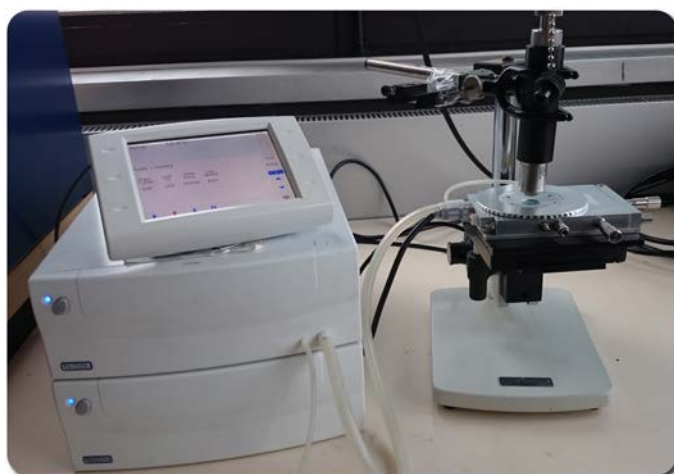


FIGURE 2.5 – Système de mesure en température Linkam THMS600.

2.2.4 Conditions expérimentales

Avant de pouvoir étudier les spectres Raman de différentes solutions salines, il convient de trouver les paramètres expérimentaux adéquats pour obtenir des résultats facilement exploitables. Nous avons donc étudié ici l'influence sur le bruit d'un spectre Raman du temps d'acquisition t_{int} , défini comme la durée pendant laquelle le détecteur CCD reçoit les photons, et l'influence du nombre d'accumulations n_{acc} , servant à réduire le bruit blanc en moyennant plusieurs spectres consécutivement.

Rapport signal/bruit

Afin d'étudier l'influence de ces deux paramètres sur le bruit, nous prenons un spectre de nitrate de sodium (NaNO_3) à une concentration de 5 mM (mmol/L) donnant un pic

caractéristique à 1047 cm^{-1} .

Le bruit blanc est défini comme l'écart-type σ_N des intensités autour d'un bruit moyen N_{moy} entre 1100 et 1300 cm^{-1} et le signal comme la différence entre le maximum du pic I_{max} à 1047 cm^{-1} et N_{moy} (cf. figure 2.6). Ainsi, le rapport signal/bruit SNR (Signal to Noise Ratio) est alors calculé par : $SNR = (I_{max} - N_{moy})/\sigma_N$.

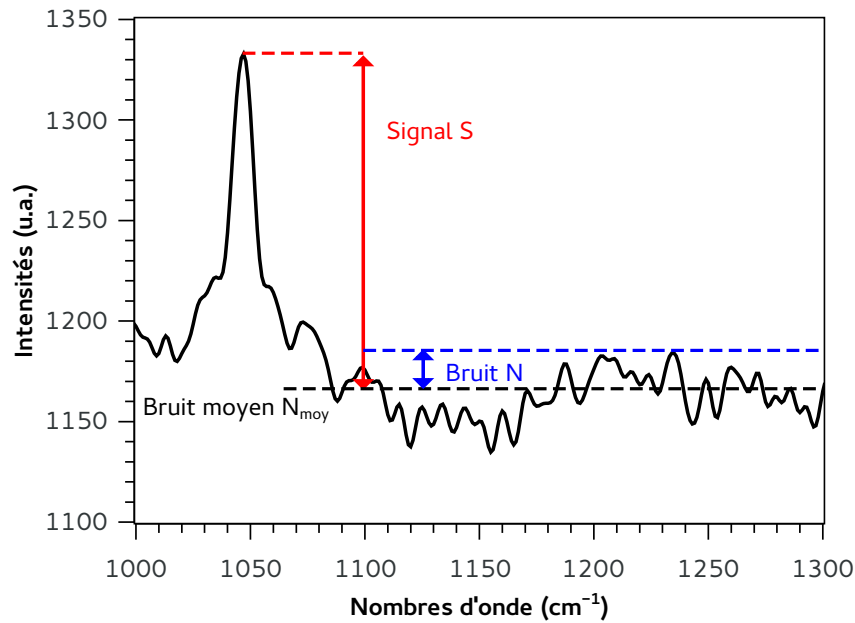


FIGURE 2.6 – Calcul du rapport signal/bruit SNR .

Pour accroître le rapport signal/bruit, il est courant de procéder à une accumulation des données. Ainsi, en spectrométrie Raman il est possible d'agir sur 2 paramètres d'acquisition qui permettent cette opération : le temps d'intégration t_{int} et le nombre d'accumulation n_{acc} .

Le temps d'acquisition correspond à la durée pendant laquelle le détecteur CCD enregistre la lumière diffusée. En augmentant ce temps, on additionne le signal Raman. Or, si la puissance du laser est trop élevée ou si la réponse de l'échantillon est trop intense, le détecteur CCD peut saturer en intensité (les pixels du CCD atteignent leurs valeurs limites de quantification, $2^{16} = 65\,536$ dans notre cas). Dans ce cas, il faut ajuster le temps d'intégration de façon à éviter la saturation. Pour améliorer encore davantage le rapport signal/bruit, on peut ensuite augmenter le nombre d'accumulation qui permet de sommer mathématiquement les intensités de spectres enregistrés successivement.

L'accumulation des données peut donc se faire à travers t_{int} et n_{acc} et permet d'améliorer le rapport signal/bruit. En effet, le signal obtenu après accumulation est la somme des intensités issues des n spectres (provenant de l'intégration temporelle ou de la somme

de spectres) alors que le bruit, étant aléatoire, s'additionne en puissance soit $n \times \sigma_N^2$. Le SNR issu de n accumulations se calcule alors par :

$$SNR_n = \frac{n.(I_{max} - N_{moy})}{\sqrt{n}.\sigma_N} = \sqrt{n}.SNR \quad (2.1)$$

Le rapport signal sur bruit suit donc une évolution en $\sqrt{n}$. L'accumulation de données ne permet pas de "réduire le bruit" puisqu'il augmente, mais il le fait de manière plus lente que le signal : c'est le rapport SNR qui s'améliore.

Temps d'intégration

Pour étudier l'influence du temps d'intégration sur la qualité des spectres, nous avons d'abord fait varier le temps d'acquisition t_{acq} entre 0,3 et 60 secondes pour une seule accumulation (un seul spectre). L'expérience a été réalisée deux fois, sur deux solutions de nitrate $NaNO_3$ à faible (5 mM) et forte (100 mM) concentrations. Le rapport signal/bruit a été calculé et son évolution en fonction du temps est montrée sur les figures 2.7 (a) pour la solution à 5 mM et 2.7 (b) pour la solution à 100 mM.

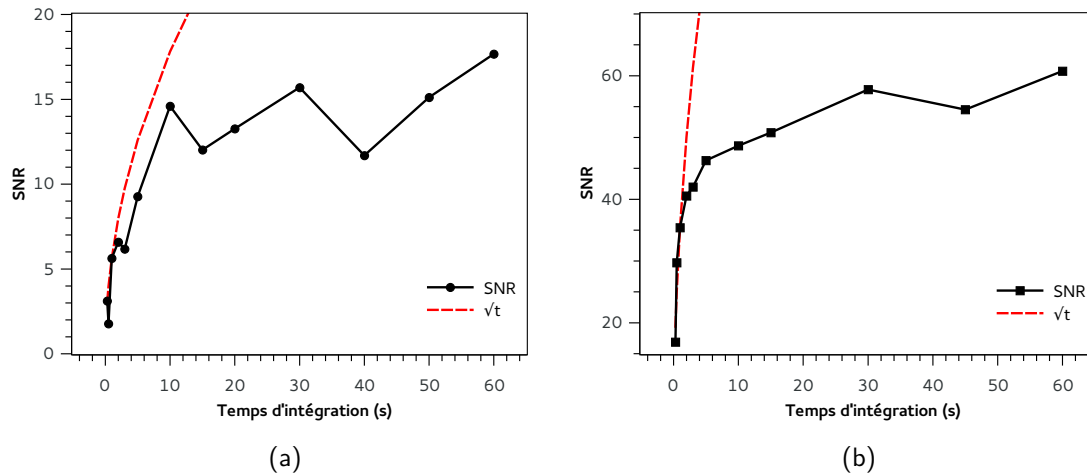


FIGURE 2.7 – Influence du temps d'intégration sur le rapport signal/bruit pour des spectres de $NaNO_3$ à (a) 5 mM et (b) 10 mM.

On remarque tout d'abord que le SNR commence à suivre une loi en $\sqrt{t_{int}}$, puis l'évolution s'éloigne fortement de la courbe "théorique" et l'augmentation se fait très lentement jusqu'à quasiment voir apparaître un plateau. Cela montre qu'il est inutile de fixer un temps d'intégration supérieur car cela n'améliorerait plus significativement le rapport signal/bruit.

On note ensuite que le temps d'intégration limite à partir duquel le gain n'est plus

significatif est différent selon la concentration, 10 secondes environ pour la première solution à 5 mM et 5 secondes pour la solution à 100 mM. Ainsi, plus une solution est concentrée, plus elle donne un signal Raman intense et moins il sera nécessaire d'intégrer longtemps le signal sur le détecteur (temps d'acquisition plus court).

Nombre d'accumulation

Une étude du SNR en fonction du nombre d'accumulation a également été entreprise sur des spectres réalisés avec un nombre d'accumulations n_{acc} variant entre 1 et 10 pour un temps d'intégration fixé à 5 secondes pour la solution à 5 mM et 1 seconde pour la solution à 100 mM.

On retrouve un comportement du SNR similaire avec une évolution qui ralentit fortement et tend vers une saturation pour un nombre d'accumulations grand. Ainsi, pour la solution à 5 mM, on constate une évolution significative du SNR de 9 à 15 pour 3 accumulations, puis une fluctuation autour de cette valeur pour des valeurs supérieures de n_{acc} . De même, pour la solution à 100 mM, on remarque que le SNR augmente jusqu'à 3 accumulations en passant de 40 à 48, mais stagne autour de 50 pour $n_{acc} > 3$. On peut donc en conclure que fixer un nombre d'accumulation supérieur à 3 ne permet plus d'améliorer significativement le rapport signal/bruit.

En tenant compte de ces résultats et pour garder un temps de mesure court, les spectres présentés dans les études qui vont suivre ce chapitre ont été réalisés pour un temps d'intégration t compris entre 5 et 10 secondes et pour $n = 3$ accumulations à travers une cuve en quartz contenant les solutions salines.

2.3 Méthodologie pour l'analyse des spectres

Les spectres Raman des ions polyatomiques tels que les nitrates, sulfates ou phosphates ont beaucoup été étudiés et sont bien connus de la littérature [44, 45, 50, 51, 52, 53, 54]. Ces substances donnent pour la plupart des raies caractéristiques correspondantes aux modes de vibrations des anions. Ainsi, le spectre d'une solution de nitrate possède par exemple une raie intense correspondant au mode d'élongation de l'anion NO_3^- , et ceci est valable pour tous les sels de nitrate (NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 etc.). De la même façon, les solutions de sulfate donneront sur le spectre Raman une raie correspondant au mode d'élongation de l'ion sulfate SO_4^{2-} . Ces pics caractéristiques que nous appellerons "signatures directes" sont situés dans la zone "fingerprint" du spectre Raman autour de 1000 cm^{-1} et permettent une identification rapide des anions présents

dans une solution.

La figure 2.8 montre par exemple un spectre Raman d'une solution mélange de sels de nitrates, sulfates et phosphates où l'on distingue les signatures directes des anions correspondants autour de 1000 cm^{-1} en plus des deux bandes propres aux liaisons O–H des molécules d'eau : la bande de pliage OH bending band "OH-BB" à 1635 cm^{-1} et la bande d'élongations OH stretching band "OH-SB" très large et très intense de 2600 à 3900 cm^{-1} .

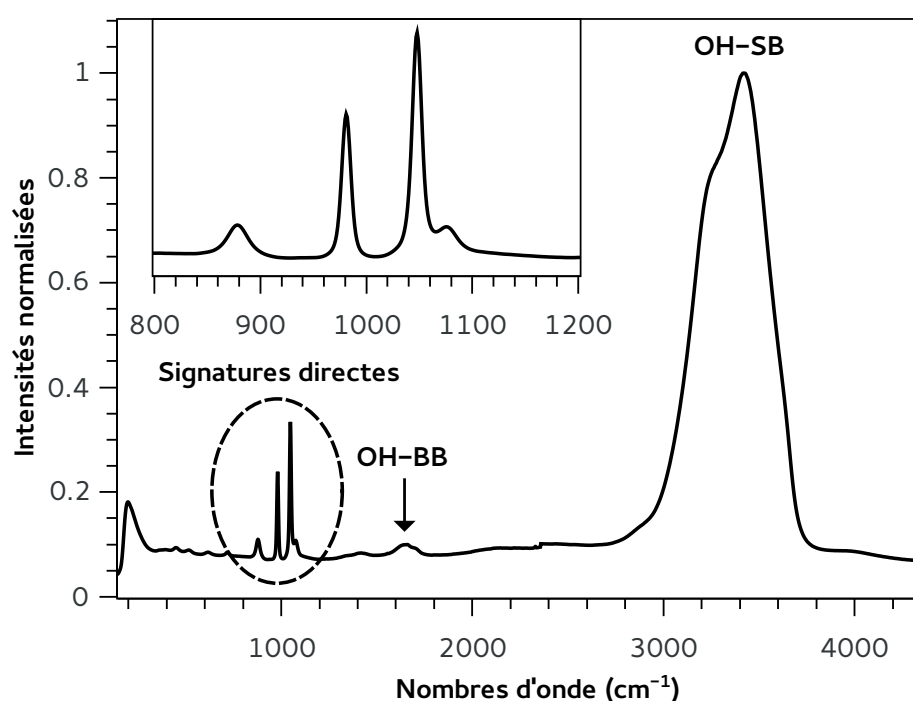


FIGURE 2.8 – Pics des modes de vibrations principaux des ions nitrates, sulfates et phosphates situés autour de 1000 cm^{-1} dans une solution mélange.

Dans la suite de ce travail, nous intéresserons plus particulièrement aux solutions de nitrates qui présentent un fort intérêt dans le domaine de l'analyse de la qualité de l'eau. Toutefois, les analyses et la méthodologie qui vont suivre sont applicables à toute solution de sel inorganique présentant une ou plusieurs signatures directes caractéristiques des anions (sulfates, phosphates, nitrites, sulfites etc.).

Le tableau 2.2 donnent les positions des raies caractéristiques principales les plus intenses pour différentes solutions salines pouvant être utilisables pour la méthodologie décrite dans cette partie.

TABLEAU 2.2 – Positions des raies caractéristiques des ions polyatomiques étudiés.

Ion	Position
NO_3^-	1047 cm^{-1}
SO_4^{2-}	981 cm^{-1}
HPO_4^{2-}	990 cm^{-1}
NO_2^-	$816 - 1330 \text{ cm}^{-1}$
SO_3^-	966 cm^{-1}

2.3.1 Recherche d'une signature spécifique

Comme nous venons de l'évoquer, les solutions de nitrates donnent une raie intense sur le spectre Raman à 1047 cm^{-1} . Cette raie est attribuée au mode de vibration principal qui correspond à l'élongation symétrique des liaisons N–O de la molécule NO_3^- . Comme le montre la figure 2.9, ce pic peut être choisi comme caractéristique de l'anion NO_3^- puisque sa position ne varie pas pour des solutions préparées à partir de sels de nitrates différents (nitrate de sodium NaNO_3 , de potassium KNO_3 et d'ammonium NH_4NO_3) [39]. En effet, bien que l'on constate sur les sels à l'état solide un effet du cation sur la position de ce pic principal, cet effet de contrainte mécanique lié à l'environnement autour de l'anion disparaît une fois dissous dans l'eau. La dissolution du sel dans l'eau provoque une séparation entre les anions et les cations dans ce milieu dilué. Ainsi, les cations ne perturbent que très peu, voire pas du tout, les vibrations de l'ion NO_3^- et donc la position du pic caractéristique.

Nous avons donc une signature spécifique permettant d'identifier aisément l'ion NO_3^- dans une solution. De plus, l'intensité de ce pic évolue avec la concentration comme le montre la figure 2.10. Cette évolution se fait linéairement avec la concentration si bien qu'un étalonnage est réalisable afin de pouvoir mesurer la concentration en nitrate d'une solution inconnue. Pour cela, il convient de choisir le bon indicateur de concentration permettant d'obtenir un étalonnage fiable et robuste ainsi que des mesures de concentration répétables. En effet, comme nous l'avons vu, l'intensité Raman dépend également de beaucoup de paramètres internes ou externes (temps d'acquisition, puissance laser, filtres, etc.) ou de phénomènes parasites (bruit, fluorescence) ce qui rend en général son exploitation assez difficile. C'est pourquoi il est nécessaire de procéder à plusieurs traitements du signal tels que la normalisation ou la correction de la ligne de base afin de s'affranchir de ces perturbations.

Enfin il est à noter que la température a un effet sur la position des pics caractéristiques comme le montre la figure 2.11. Plusieurs spectres Raman de solutions de nitrate ont été enregistrés à plusieurs températures comprises entre 25 et 50°C . Le décalage de

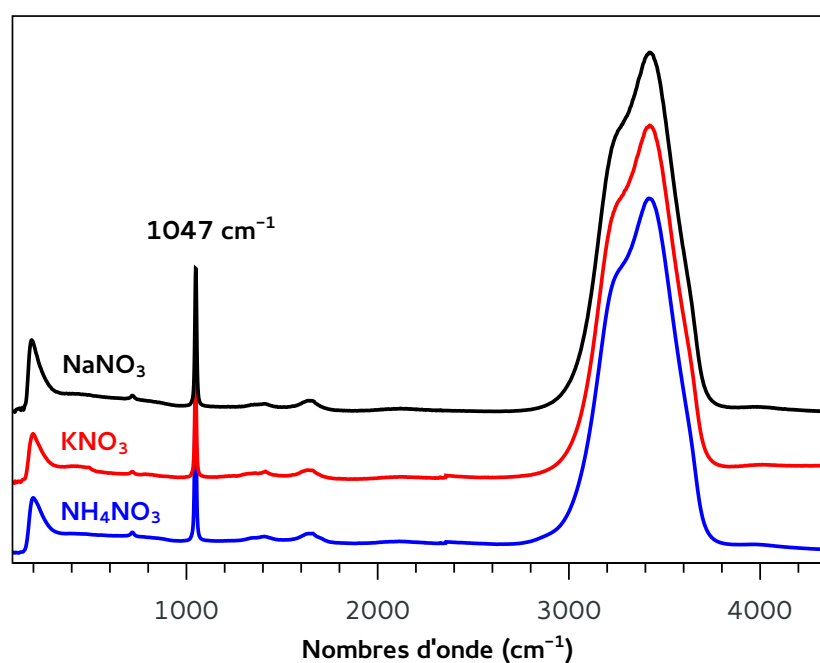


FIGURE 2.9 – Spectres Raman de solutions de nitrates de sodium, de potassium et d’ammonium (50 g/L) présentant le même pic caractéristique à 1047 cm^{-1} .

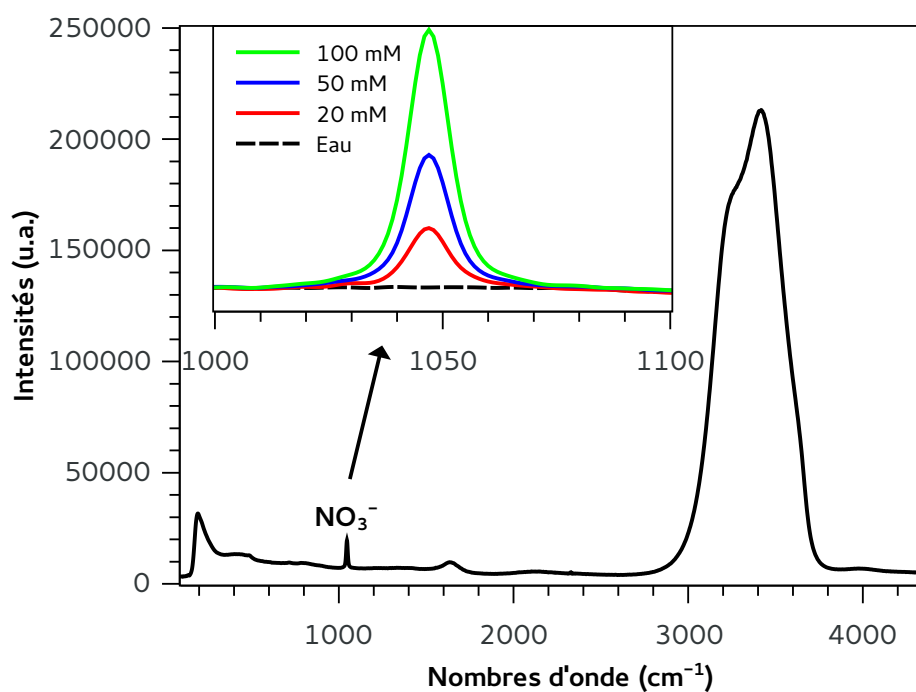


FIGURE 2.10 – Signature principale de l’ion NO_3^- à 1047 cm^{-1} évoluant avec la concentration.

la position du pic caractéristique en fonction de la température est très faible pour les ions étudiés ici (voir tableau 2.3) et peut être négligé pour la méthodologie proposée

ici. Il était toutefois nécessaire d'évaluer l'influence de la température sur les signatures Raman car celle-ci peut parfois être beaucoup plus importante et problématique pour l'identification et la quantification comme nous allons le constater dans le prochain chapitre.

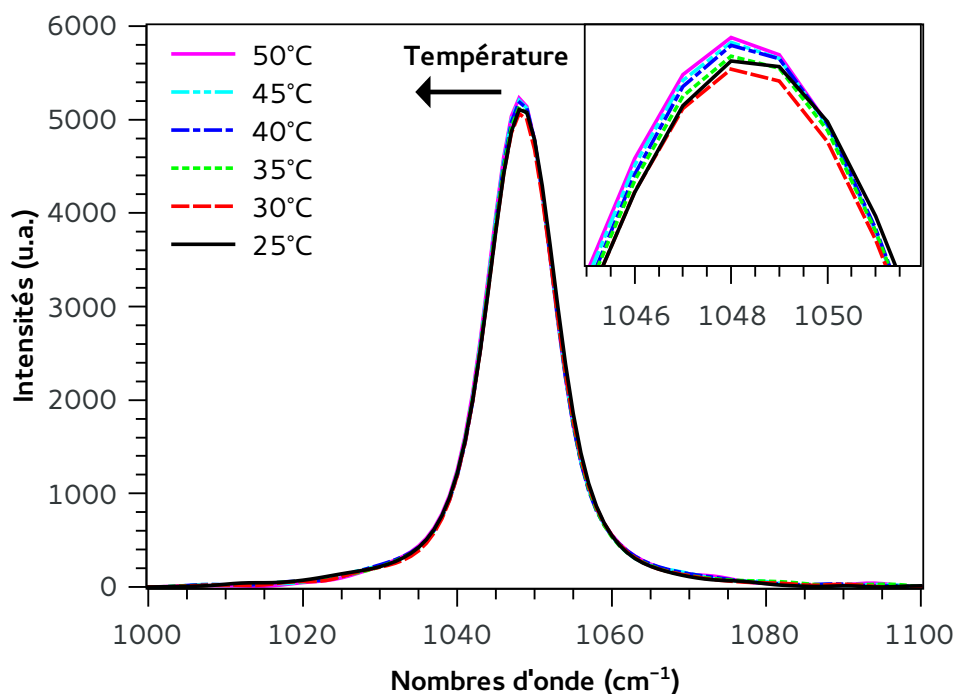


FIGURE 2.11 – Décalage du pic caractéristique de l'ion NO_3^- vers les basses fréquences en fonction de l'augmentation de la température.

TABLEAU 2.3 – Dépendances des positions des raies caractéristiques de quelques anions polyatomiques avec la température.

Ion	Décalage en température
NO_3^-	$\approx 0,01 \text{ cm}^{-1}/^\circ\text{C}$
SO_4^{2-}	$\approx 0,03 \text{ cm}^{-1}/^\circ\text{C}$
HPO_4^{2-}	$\approx 0,02 \text{ cm}^{-1}/^\circ\text{C}$

2.3.2 Normalisation et indicateurs de concentration

L'évolution du pic caractéristique en fonction de la concentration de nitrate permet d'établir un étalonnage à travers un indicateur. Cet indicateur doit refléter l'influence de la concentration tout en s'affranchissant d'autres perturbations éventuelles (fluctuations du laser par exemple). Ainsi, dans notre cas, nous pouvons considérer l'intensité I_p du pic caractéristique du nitrate situé à 1047 cm^{-1} qui évolue avec la concentration, ou même

l'aire du pic notée J_p calculée par exemple entre les bornes 1000 et 1100 cm^{-1} . Dans ces deux cas, une étape de normalisation est préalablement nécessaire afin de s'affranchir de perturbations éventuelles. Ici sont présentées 3 méthodes de normalisation différentes.

Normalisation par la bande OH stretching

La première méthode pour la normalisation qui est très fréquemment employée dans la littérature est de prendre comme référence la bande d'élongations des liaisons O-H "OH-SB". Cette bande intense et large est située entre 2600 et 3900 cm^{-1} environ et présente un maximum autour de 3420 cm^{-1} correspondant souvent au maximum d'intensité du spectre Raman dans son ensemble.

Selon que l'on choisisse de travailler avec une intensité discrète I_p ou une intensité intégrée J_p notre indicateur devient $I_p^{OH-SB} = I_p/I_{OH-SB}$ ou $J_p^{OH-SB} = J_p/J_{OH-SB}$ où I_{OH-SB} est l'intensité maximale de la bande, souvent égale au maximum I_{max} du spectre, et J_{OH-SB} l'aire de cette large bande entre 2600 et 3900 cm^{-1} (cf. figure 2.12).

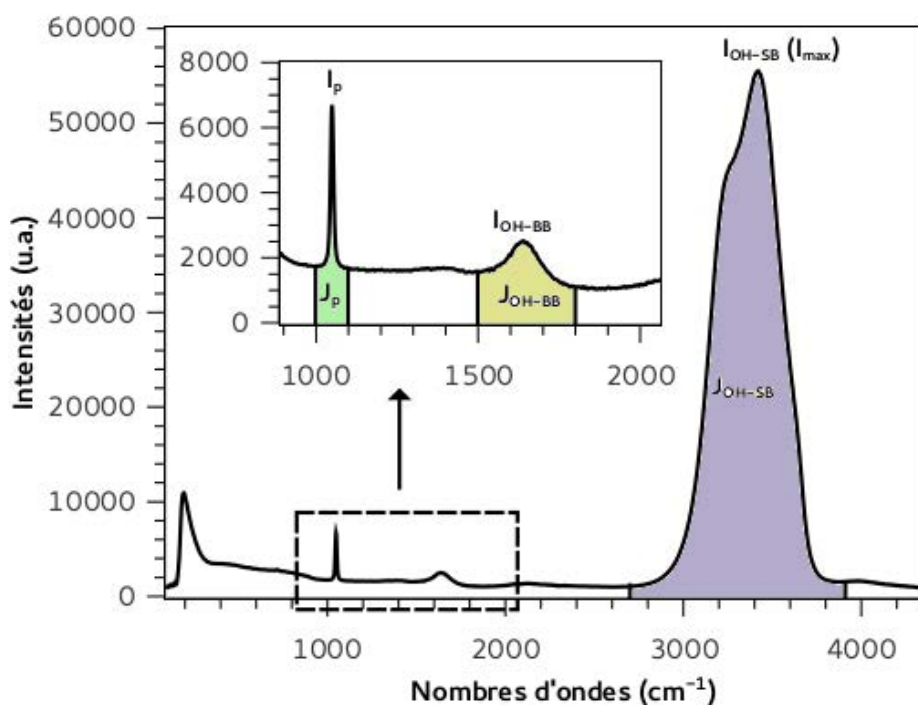


FIGURE 2.12 – Choix des indicateurs pour la normalisation.

Normalisation par la bande OH bending

Une autre solution consiste à utiliser la bande de pliage des liaisons O-H "OH-BB" qui se situe à 1635 cm^{-1} non loin du pic caractéristique du nitrate. Comme le montre la

figure 2.13, cette bande n'est pas affectée par la concentration de nitrate et peut alors servir de référence pour une normalisation.

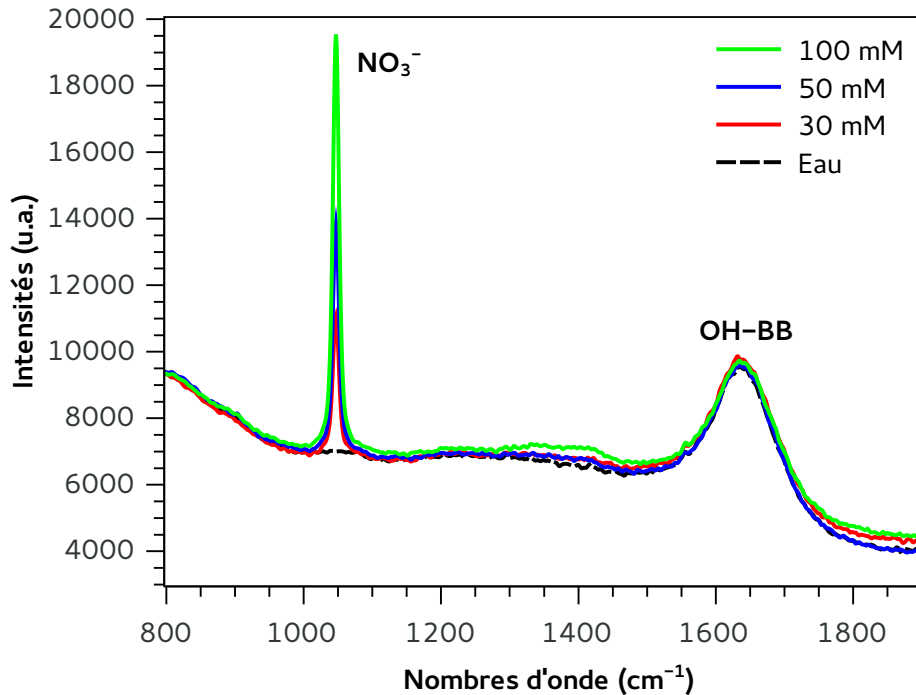


FIGURE 2.13 – Signature de l'anion NO_3^- évoluant avec la concentration et bande OH-BB non perturbée.

De la même manière que pour la bande OH-SB nous pouvons définir pour cette normalisation les indicateurs $I_p^{\text{OH-BB}} = I_p / I_{\text{OH-BB}}$ et $J_p^{\text{OH-BB}} = J_p / J_{\text{OH-BB}}$ où $I_{\text{OH-BB}}$ et $J_{\text{OH-BB}}$ sont respectivement l'intensité de la bande OH-BB à 1635 cm^{-1} et l'aire sous cette bande comprise entre 1500 et 1800 cm^{-1} .

Normalisation par la méthode SNV

Enfin, une dernière méthode de normalisation peut être employée afin de définir un indicateur de concentration. Il s'agit de la méthode SNV qui traite le spectre dans son ensemble et permet d'utiliser directement l'intensité du pic du nitrate. Les indicateurs I_p^{SNV} et J_p^{SNV} sont alors respectivement les intensités discrète I_p et intégrée J_p du pic après transformation par la méthode SNV présentée en annexe B.

Nous avons donc le choix entre plusieurs méthodes de normalisation afin d'établir un étalonnage en concentration fiable. Afin d'évaluer ces différentes méthodes, nous avons réalisé plusieurs étalonnages sur des solutions de nitrates de sodium préparées selon des

concentrations comprises entre 0 et 100 mM par pas de 10 mM. Les spectres Raman de ces 11 solutions ont été enregistrés puis analysés afin de déterminer l'indicateur de concentration selon les différentes méthodes. La figure 2.14 illustre l'utilisation de l'indicateur I_p pour établir des droites d'étalonnage selon les trois différentes méthodes de normalisation.

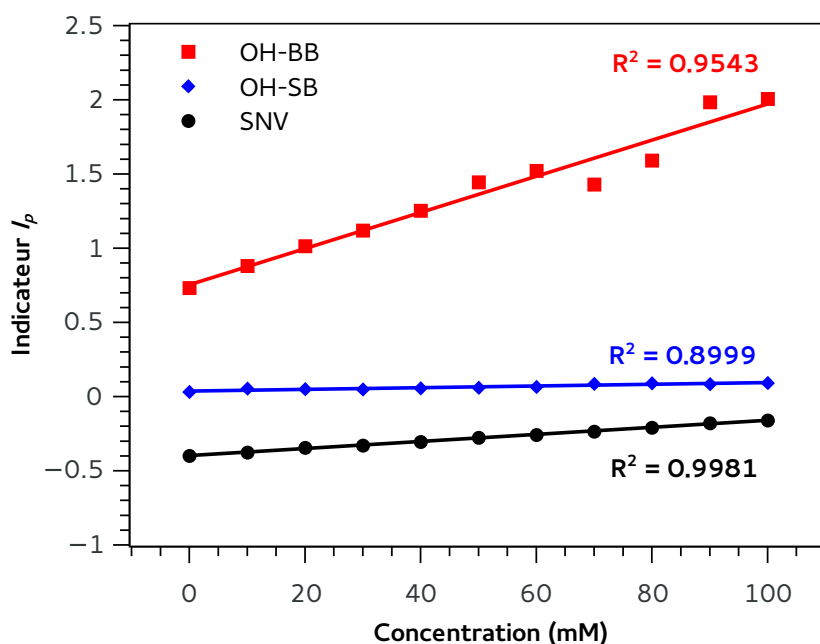


FIGURE 2.14 – Exemples de droites d'étalonnage utilisant l'indicateur I_p après normalisation par les bandes OH-SB et OH-BB et après transformation SNV.

Nous pouvons constater que la méthode de normalisation par SNV semble donner l'étalonnage le plus fiable à travers un coefficient de régression R^2 supérieur à 0,99. La méthode de normalisation par la bande OH-BB paraît, quant à elle, donner la meilleure sensibilité. Enfin, la méthode utilisant la bande OH-SB pour la normalisation semble également assez fiable mais possède la moins bonne sensibilité. De plus, la bande OH-SB, bien que souvent employée pour la normalisation, s'avère être perturbée de différentes façons par l'introduction de sel dans l'eau comme nous le verrons plus tard, ce qui rend le choix de cette méthode discutable.

2.3.3 Correction de la ligne de base

Même si les méthodes de normalisation permettent d'obtenir une évolution en concentration linéaire tout en s'affranchissant de la plupart des perturbations, une correction de la ligne de base autour du pic caractéristique apporte encore davantage de fiabilité à

l'étalonnage, comme on peut le constater par la figure 2.15 montrant (a) le pic Raman caractéristique du nitrate en fonction de la concentration, (b) après normalisation SNV et (c) après correction linéaire de la ligne de base. Les étalonnages réalisés en utilisant l'indicateur I_p avec et sans correction de la ligne de base sont comparés ci-après pour les trois méthodes de normalisation.

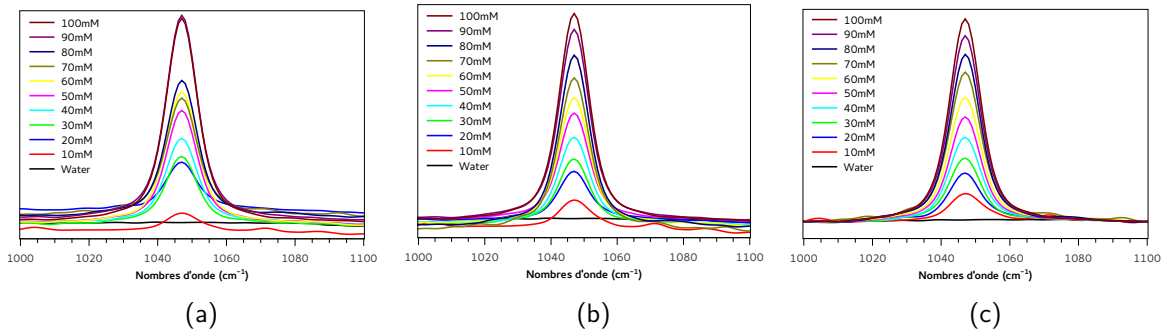


FIGURE 2.15 – Pic du nitrate à différentes concentrations sans traitement (a), après normalisation SNV (b) et suivi d'une correction de la ligne de base (c).

Influence sur l'indicateur I_p^{OH-SB}

La figure 2.16 montre un exemple d'étalonnage utilisant l'indicateur I_p^{OH-SB} selon que l'on procède à une correction de la ligne de base ou non. L'opération consiste à corriger les lignes de base du pic du nitrate entre 1000 et 1100 cm^{-1} et de la bande OH-SB entre 2600 et 3900 cm^{-1} par un polynôme du premier degré avant de procéder à la normalisation, c'est-à-dire avant de calculer I_p^{OH-SB} .

L'évolution de l'indicateur en fonction de la concentration de nitrate est linéaire, ce qui permet de dégager deux critères pour évaluer la qualité de l'étalonnage, à savoir le coefficient de régression linéaire R^2 et la pente de la droite a qui peut être assimilée à la sensibilité S de la méthode donnée comme le rapport de la variation de l'indicateur sur la variation du mesurande. L'ordonnée à l'origine est notée b .

On remarque tout d'abord qu'une correction de la ligne de base avant la normalisation permet d'obtenir une dépendance en concentration plus linéaire de part un coefficient R^2 qui passe de 0,8999 à 0,9984. La sensibilité par contre reste pratiquement la même ($5,7 \times 10^{-4} \text{ mM}^{-1}$ et $5,9 \times 10^{-4} \text{ mM}^{-1}$). On note aussi que la correction de la ligne de base permet de s'affranchir de l'offset avec une ordonnée à l'origine qui devient pratiquement nulle.

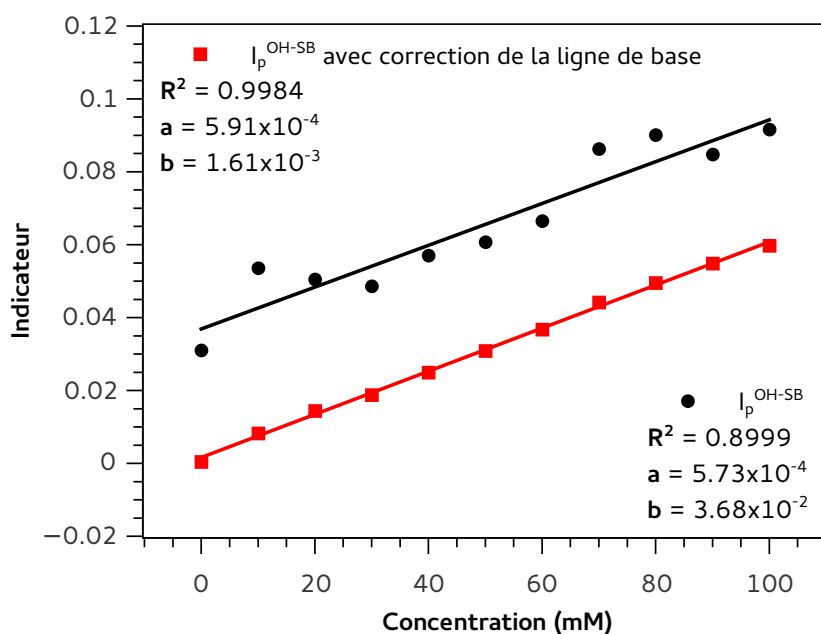


FIGURE 2.16 – Droites d'étalonnage utilisant I_p après normalisation par la bande OH-SB avec et sans correction de la ligne de base.

Influence sur l'indicateur I_p^{OH-BB}

Dans le cas de la normalisation par la bande OH-BB située entre 1500 et 1800 cm^{-1} , l'influence de la correction de la ligne est plus flagrante. Ainsi on remarque tout d'abord sur la figure 2.17 que le coefficient de régression R^2 s'améliore également en passant de $0,9543$ à $0,999$ mais surtout qu'on gagne un facteur 3 en sensibilité, la pente de la droite d'étalonnage passant de $1,2 \times 10^{-2}\text{ mM}^{-1}$ à $3,1 \times 10^{-2}\text{ mM}^{-1}$. De plus, la sensibilité est 50 fois plus grande qu'avec la méthode utilisant la bande OH-SB. L'offset est également supprimé dans cette méthode après correction de la ligne de base.

Influence sur l'indicateur I_p^{SNV}

Enfin, la figure 2.18 permet de comparer l'influence de la correction de la ligne de base pour une transformation SNV. À la différence des deux cas précédents, la correction de la ligne de base autour du pic caractéristique se fait après la transformation SNV puisque cette dernière doit être appliquée sur l'ensemble du spectre. Cette correction de ligne de base n'améliore pas significativement le coefficient R^2 qui était déjà très élevé en atteignant une valeur de $0,998$, et n'influe pas non plus sur la sensibilité. En revanche, on constate une suppression de l'offset tout comme les autres méthodes.

La correction de ligne de base permet donc d'obtenir un meilleur coefficient de ré-

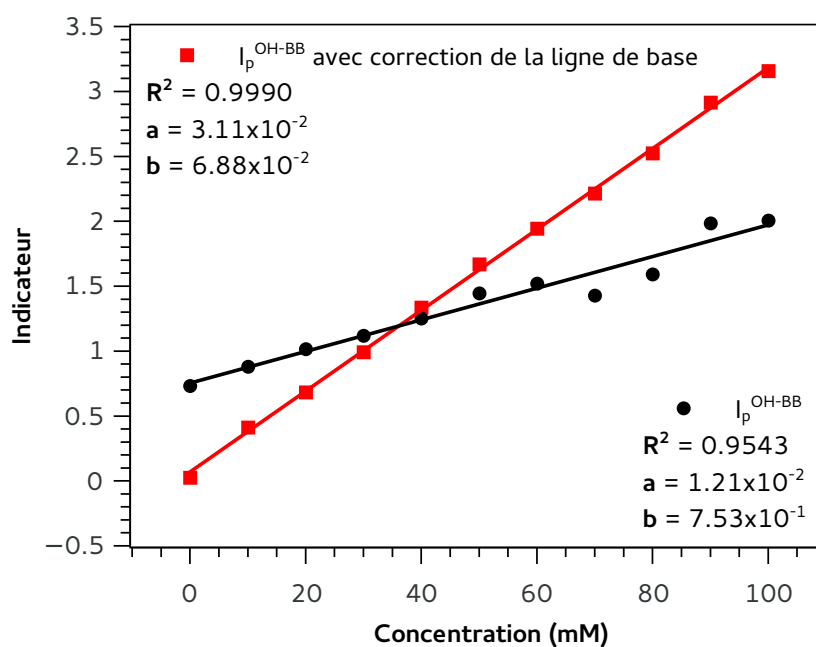


FIGURE 2.17 – Droites d'étalonnage utilisant I_p après normalisation par la bande OH-BB avec et sans correction de la ligne de base.

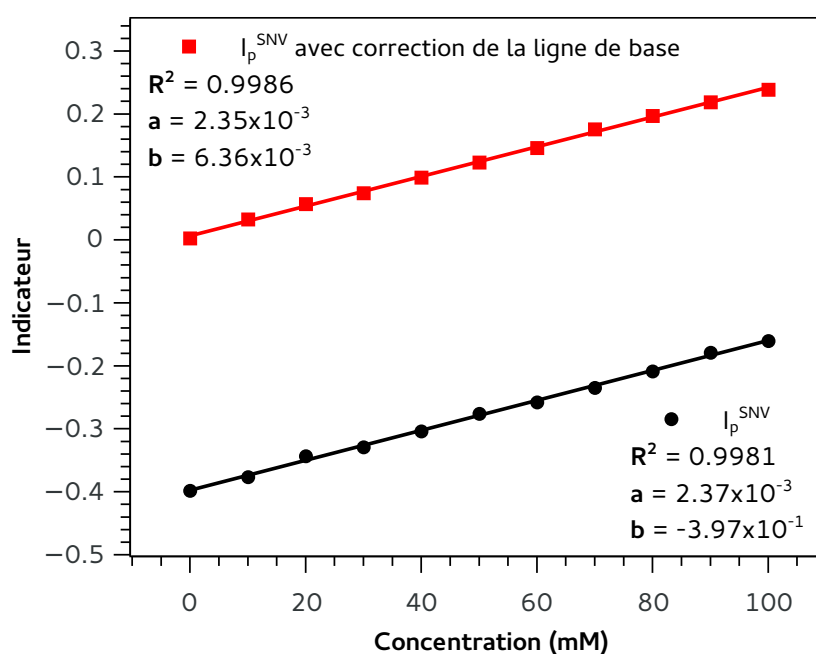


FIGURE 2.18 – Droites d'étalonnage utilisant I_p après normalisation par SNV avec et sans correction de la ligne de base.

gression et une suppression de l'offset pour les étalonnages de manière générale. Ce traitement agit également fortement sur la sensibilité dans le cas de la normalisation par la bande OH-BB mais pratiquement pas pour les 2 autres méthodes.

La même étude concernant l'influence de la correction de la ligne de base a été réalisée pour l'indicateur J_p pour laquelle on retrouve des résultats analogues qui permettent de justifier l'intérêt d'une correction de la ligne de base pour chacune des méthodes de normalisation.

2.3.4 Comparaison des méthodes de pré-traitements

Les 3 méthodes de pré-traitement (normalisation avec correction de la ligne de base) sont maintenant comparées entre elles pour les 2 indicateurs I_p et J_p (cf. figure 2.19) afin de trouver celle(s) qui donnerai(en)t les meilleurs résultats en termes de linéarité et de sensibilité. Les résultats des étalonnages sont donnés dans le tableau 2.4.

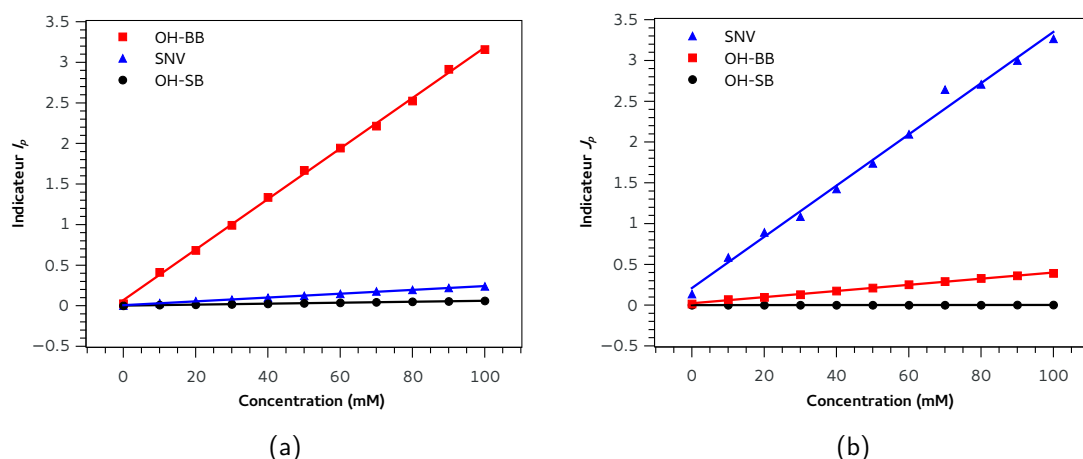


FIGURE 2.19 – Droites d'étalonnage utilisant les indicateurs (a) I_p et (b) J_p selon les différentes méthodes de normalisation par les bandes OH-SB et OH-BB et par SNV.

On confirme tout d'abord que l'utilisation d'une méthode de normalisation améliore considérablement la valeur du coefficient de régression R^2 qui passe de 0,95 pour un étalonnage réalisé directement sur les spectres bruts à plus de 0,99 lorsqu'une normalisation est appliquée sur les spectres. Ce résultat est valable pour les deux indicateurs I_p et J_p .

Par contre, selon que l'on choisisse une intensité discrète ou intégrée, on constate que les méthodes de normalisation donnent des valeurs de sensibilité différentes. Ainsi, si on travaille avec l'indicateur I_p , la méthode de normalisation par la bande OH-BB donne la plus grande sensibilité ($3,1 \times 10^{-2} \text{ mM}^{-1}$) alors que la méthode SNV donne la meilleure sensibilité si l'on choisit J_p ($3,1 \times 10^{-2} \text{ mM}^{-1}$ également).

La méthode de normalisation SNV a l'avantage d'être facilement utilisable sur tout le spectre et permet de s'affranchir de la recherche de signatures de références indépen-

dantes de la concentration comme c'est le cas pour les deux autres méthodes.

L'utilisation de la bande OH-SB pour la normalisation est clairement à proscrire, pas uniquement à cause de la faible sensibilité de cette méthode due à l'intensité très forte de cette bande, mais parce qu'elle peut donner lieu à une détermination erronée de la concentration. En effet, la bande OH-SB est perturbée par l'introduction de sels dans l'eau comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

TABLEAU 2.4 – Comparaison des résultats d'étalonnage pour différentes méthodes de normalisation.

Méthodes de normalisation	R^2	Sensibilité S
<i>Indicateur I_p</i>		
Spectres bruts	0,9537	$1,2 \times 10^2$ u.a./mM
OH stretching I_p^{OH-SB}	0,9984	$5,9 \times 10^{-4}$ mM $^{-1}$
OH bending I_p^{OH-BB}	0,9990	$3,1 \times 10^{-2}$ mM $^{-1}$
SNV I_p^{SNV}	0,9986	$2,3 \times 10^{-3}$ mM $^{-1}$
<i>Indicateur J_p</i>		
Spectres bruts	0,9571	$1,6 \times 10^3$ u.a./mM
OH stretching J_p^{OH-SB}	0,9926	$1,8 \times 10^{-5}$ mM $^{-1}$
OH bending J_p^{OH-BB}	0,9980	$3,8 \times 10^{-3}$ mM $^{-1}$
SNV J_p^{SNV}	0,9924	$3,1 \times 10^{-2}$ mM $^{-1}$

Il s'avère donc que deux indicateurs pertinents se dégagent de cette étude afin de déterminer la concentration d'une solution de nitrate selon le choix de l'indicateur et de la méthode de normalisation :

- I_p^{OH-BB} : l'intensité du pic du nitrate à 1047 cm^{-1} normalisée à l'intensité de la bande OH-BB à 1635 cm^{-1} après correction des lignes de base.
- J_p^{SNV} : l'aire du pic du nitrate entre 1000 et 1100 cm^{-1} après transformation SNV et correction de la ligne de base.

2.4 Résultats quantitatifs

Maintenant que les méthodes de pré-traitements optimales ont été établies dans le cas des nitrates afin de réaliser les courbes d'étalonnages, nous pouvons les utiliser en prédiction. Nous pouvons également tester la méthode et calculer les erreurs de prédiction et de répétabilité ainsi que les limites de détection et de quantification. Pour cette partie quantitative, nous utiliserons l'étalonnage réalisé à partir de l'indicateur I_p^{OH-BB} afin de caractériser la méthode.

2.4.1 Étalonnage

La droite d'étalonnage est issue d'une régression linéaire de façon à obtenir une équation de la forme $I_p^{OH-BB} = a.C + b$, où I_p^{OH-BB} est l'indicateur et C la concentration (voir figure 2.20). Dans notre cas, la régression linéaire donne les coefficients $a = 3,1 \times 10^{-2}$ et $b = 6,9 \times 10^{-2}$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9990$.

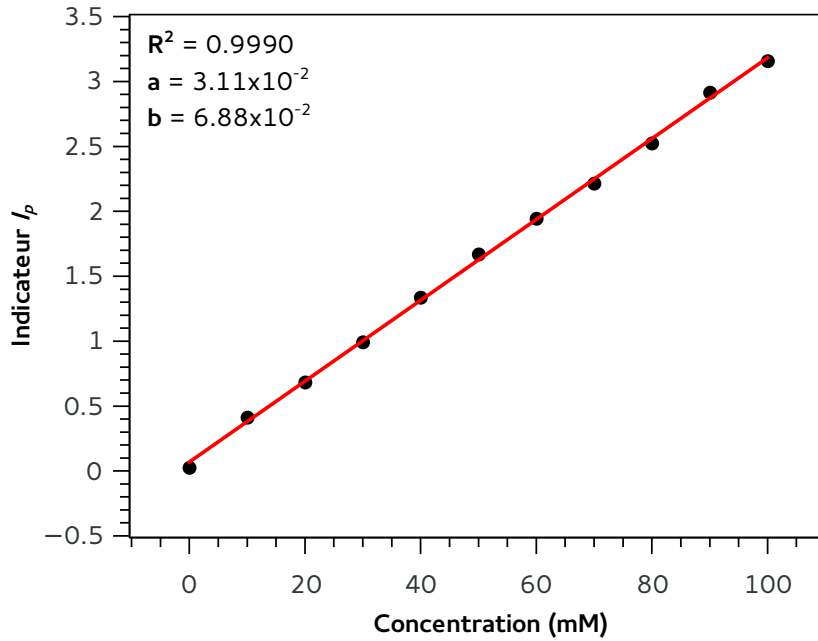


FIGURE 2.20 – Droite d'étalonnage pour la mesure de la concentration de l'anion NO_3^- .

2.4.2 Erreurs de prédiction

Une fois l'étalonnage établi, l'équation ci-dessus est résolue pour prédire les concentrations à partir de $\hat{C} = (I_p^{OH-BB} - b)/a$ où $\hat{C}$ est la concentration prédite. Pour tester la méthode en prédiction, plusieurs solutions de nitrate, autres que celles qui ont servies pour l'étalonnage, ont été préparées pour des concentrations allant de 0 à 100 mM. Leurs spectres Raman ont été enregistrés dans les mêmes conditions et la méthode a été appliquée afin d'extraire l'indicateur I_p^{OH-BB} et ainsi pouvoir prédire la concentration.

L'erreur moyenne en prédiction $\bar{\epsilon}$ est définie comme la moyenne des écarts entre la concentration supposée réelle et celle prédite, et l'erreur quadratique moyenne $RMSE$ est donnée comme la moyenne quadratique des écarts.

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_{i=1}^n |C_i - \hat{C}_i|}{n} \quad (2.2)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \hat{C}_i)^2}{n - 1}} \quad (2.3)$$

On trouve pour la prédiction sur les nitrates une erreur moyenne $\bar{\epsilon}$ de 4,2 mM et un $RMSE$ de 5,2 mM. La répartition des erreurs ϵ en fonction de la concentration de nitrate est donnée sur la figure 2.21 ci-dessous.

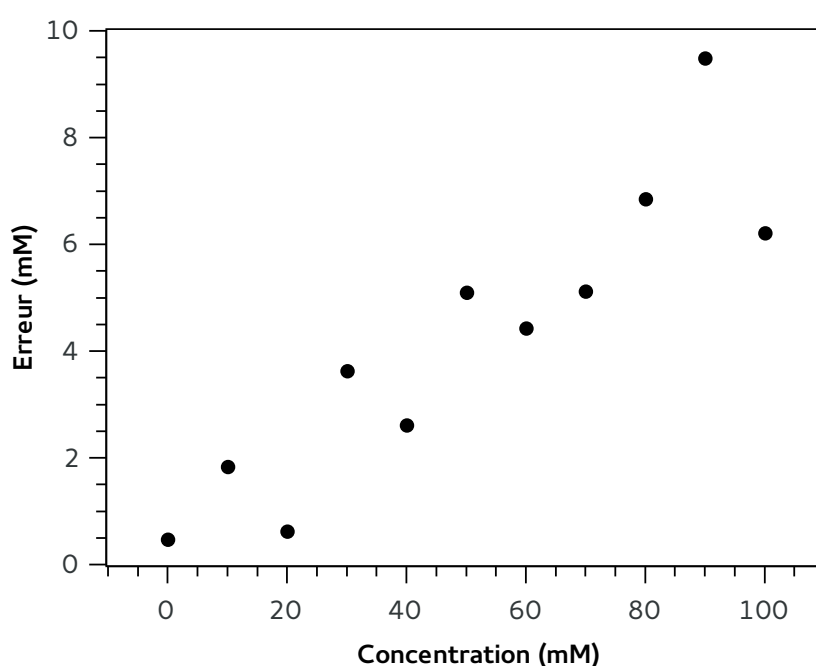


FIGURE 2.21 – Répartition des erreurs en fonction de la concentration en ion NO_3^- .

2.4.3 Répétabilité

La répétabilité de la méthode est déterminée ici à partir d'une série de 30 spectres de NaNO_3 réalisés sur la même solution de concentration 10 mM et sous les mêmes conditions expérimentales. La répétabilité est exprimée à travers le coefficient de variation $CV = \sigma/\mu$ où μ et σ sont respectivement la moyenne et l'écart-type d'une étude statistique réalisée sur les concentrations prédites par l'étalonnage. Nous trouvons un coefficient de variation égal à 3,9%.

2.4.4 Limites de détection et de quantification

La limite de détection LD est le seuil à partir duquel un signal peut être différencié du bruit. On estime cette limite à $LD = k.\sigma_b$ où σ_b est l'écart-type de la fluctuation du bruit de fond et k un facteur dépendant du niveau de confiance que l'on souhaite. Généralement, il convient de prendre $k = 3$ pour un niveau de confiance d'environ 99%.

La limite de quantification LQ , quant à elle, est le seuil à partir duquel le signal donnera un résultat fiable de la grandeur à mesurer. Généralement on définit cette limite comme $LQ = 3,3.LD$ soit $LQ = 10.\sigma_b$.

Dans notre cas, le signal est considéré comme l'intensité I_p du pic du nitrate pour une concentration C et le bruit comme l'écart-type σ_b calculé sur la plage 1100–1300 cm^{-1} . La limite de détection exprimée en unité de concentration pour un coefficient de confiance k est alors calculée par :

$$LD = \frac{k.C.\sigma_b}{I_p} \quad (2.4)$$

Pour une solution de nitrate à 10 mM, $I_p = 1180$ u.a. et l'écart-type $\sigma_b = 72$ u.a. Avec $k = 3$ on trouve $LD = 3 \times 10 \times 72 / 1180 = 1,8$ mM (soit 112 mg/L). La limite de quantification vaut alors $LQ = 3,3 \times 1,8 = 5,9$ mM (soit 366 mg/L).

Une autre méthode de calcul pour évaluer la limite de détection consiste à utiliser l'étalonnage afin de prédire la concentration de différentes solutions d'eau pure. Nous appliquons cette méthode pour les solutions de nitrate dont nous avons établi l'étalonnage. Pour cela, 10 spectres de solutions d'eau distillée ont été enregistrés et traités pour obtenir l'indicateur I_p^{OH-BB} . On trouve en prédiction une concentration moyenne en ion nitrate $\bar{C}$ de 0,26 mM avec un écart-type associé σ de 0,43 mM. En utilisant un facteur de confiance $k=3$, la limite de détection est évaluée par $LD = \bar{C} + 3.\sigma = 1,6$ mM.

Cette valeur est proche de celle trouvée par la première méthode (1,8 mM pour $k=3$). Or la seconde méthode nécessite d'établir en premier lieu un étalonnage pour chaque ion en enregistrant à chaque fois plusieurs spectres à différentes concentrations tandis que la première méthode permet d'évaluer la limite de détection sur la base d'un seul spectre. Nous avons donc appliqué la première méthode pour évaluer rapidement les limites de détection et de quantification des autres types de sels polyatomiques. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.5.

TABLEAU 2.5 – Limites de détection et de quantification pour les ions polyatomiques étudiés.

Ion	$LD (k=1)$	$LD (k=3)$	$LQ (k=3)$
NO_3^-	0,6 mM (37 mg/L)	1,8 mM (112 mg/L)	5,9 mM (366 mg/L)
SO_4^{2-}	1,3 mM (125 mg/L)	3,9 mM (375 mg/L)	12,9 mM (1,2 g/L)
HPO_4^{2-}	3,0 mM (291 mg/L)	9,1 mM (873 mg/L)	30,0 mM (2,9 g/L)
SO_3^-	5,6 mM (447 mg/L)	16,7 mM (1,3 g/L)	55,1 mM (4,4 g/L)
NO_2^-	14,9 mM (684 mg/L)	44,6 mM (2,1 g/L)	147,2 mM (6,8 g/L)

2.5 Calcul d'incertitudes

La méthode de calcul d'incertitude utilisée dans ce travail provient du Guide pour l'Expression de l'Incertainitude de Mesure (ISO GUM) [55] proposée par le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) et basée sur l'évaluation d'incertitudes-types au moyen de deux sortes de méthodes.

L'évaluation de type A consiste en une étude statistique sur plusieurs mesures de la même quantité réalisées dans les mêmes conditions. La moyenne des mesures est alors choisie comme résultat de la mesure et l'écart-type est considérée comme l'incertitude-type. Toute évaluation d'incertitude réalisée à l'aide de méthodes autres que statistiques est considérée comme étant de type B. En général, si aucune indication sur l'incertitude n'est donnée mise à part la valeur elle-même ($\pm$ une valeur), on considérera une distribution rectangulaire pour cette incertitude.

Les différentes incertitudes exprimées ainsi sous forme d'incertitudes-types (écart-type ou en choisissant une distribution) peuvent alors être sommées de manière quadratique afin de calculer l'incertitude totale combinée.

Les calculs ci-dessous ont été faits sur un spectre d'une solution de nitrate de sodium d'une concentration de 10 mM. On retient 3 sources d'incertitude sur la mesure de la concentration : la première concerne la préparation des solutions utilisées pour l'étalonnage, la deuxième provient de l'étalonnage lui-même à travers la régression linéaire, et la dernière source d'incertitude provient de la mesure de l'intensité liée à l'instrumentation utilisée.

2.5.1 Incertitude sur la préparation des solutions

Plusieurs solutions de nitrate de sodium ont été préparées à différentes concentrations afin de réaliser l'étalonnage. Ainsi, la concentration de la solution mère de concentration $C_0 = 100$ mM a été préparée par pesée selon $C_0 = m/V_0$ où $m = 4,25$ g est la masse de sel de nitrate de sodium ($M = 85$ g/mol) pesée et versée dans une fiole contenant

un volume $V_0 = 500$ mL avant de compléter avec de l'eau distillée. L'incertitude relative sur la concentration mère qui en résulte est donc :

$$\left(\frac{u(C_0)}{C_0}\right)^2 = \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 \quad (2.5)$$

où $u(m)$ et $u(V_0)$ sont les incertitudes-types respectivement sur la masse et le volume. Elles sont évaluées en utilisant une distribution rectangulaire (évaluation de type B non statistique) pour obtenir $u(m) = \Delta m / \sqrt{3}$ et $u(V_0) = \Delta V_0 / \sqrt{3}$ avec les incertitudes instrumentales données par les fabricants de la balance de la fiole : $\Delta m = \pm 0,01$ g et $\Delta V_0 = \pm 0,5$ mL.

Les solutions sont ensuite obtenues par dilutions successives de la solution mère selon $C = C_0 \cdot V / (V + V_{eau})$ où V est le volume de solution mère et V_{eau} le volume d'eau distillée ajoutée. La même pipette de 5 mL a été utilisée pour le prélèvement des volumes et son incertitude est donnée comme étant $\Delta V = \pm 0,03$ mL, soit une incertitude-type $u(V) = \Delta V / \sqrt{3}$. Le volume total est égal à 40 mL, c'est-à-dire que 8 prélèvements à l'aide de la pipette de 5 mL sont nécessaires pour préparer une solution. Au final, l'incertitude relative sur la concentration des solutions vaut :

$$\left(\frac{u_{sol}(C)}{C}\right)^2 = \left(\frac{u(C_0)}{C_0}\right)^2 + 8\left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 \quad (2.6)$$

Pour une solution à 10 mM, on trouve une incertitude sur la concentration $u_{sol}(C) = 0,1$ mM.

2.5.2 Incertitude sur l'étalonnage

Ensuite, l'étalonnage engendre également une incertitude supplémentaire que l'on peut estimer par une évaluation de type A. On utilise pour cela les résidus définis comme la différence entre les valeurs I_p et $\hat{I}_p$ issues de la régression et qui se trouvent donc sur la droite ($\hat{I}_p = a \cdot C + b$) et on donne une estimation de l'écart-type des résidus par [56, 57] :

$$s(I_p) = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (I_{pi} - \hat{I}_{pi})^2} \quad (2.7)$$

où n est le nombre de points utilisés pour l'étalonnage.

$s(I_p)$ nous permet alors de donner une incertitude sur la concentration liée à l'étalonnage en utilisant la formule suivante [57, 58] :

$$u_{etalon}(C) = \frac{s(I_p)}{a} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(I_p - \bar{I}_p)^2}{a^2 \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}} \quad (2.8)$$

avec N le nombre de mesures réalisées sur un même échantillon, a la pente de la droite d'étalonnage, $\bar{I}_p$ et $\bar{C}$ les moyennes des valeurs des indicateurs I_p et des concentrations C respectivement.

Avec $N = 3$, $n = 11$, $a = 3,1 \times 10^{-2}$, $\bar{I}_p = 1,62$, $\bar{C} = 50$ mM, et $s(I_p) = 3,42 \times 10^{-2}$, on trouve une incertitude-type liée à l'étalonnage de 0,8 mM.

2.5.3 Incertitude sur la mesure d'intensité

Enfin, il faut tenir compte de l'incertitude sur la mesure de l'intensité des spectres provenant de l'instrumentation utilisée. L'incertitude sur l'intensité est donnée par le bruit blanc qui peut être estimé par l'écart-type σ_N des intensités dans la gamme 1100–1300 cm^{-1} , absente de pic caractéristique. Nous rappelons que nous utilisons l'indicateur $I_p^{OH-BB} = I_p / I_{OH-BB}$, d'où la relation suivante sur les incertitudes :

$$\left(\frac{u(I_p^{OH-BB})}{I_p^{OH-BB}} \right)^2 = \left(\frac{u(I_p)}{I_p} \right)^2 + \left(\frac{u(I_{OH-BB})}{I_{OH-BB}} \right)^2 \quad (2.9)$$

où $u(I_p)$ et $u(I_{OH-BB})$ sont respectivement les incertitudes sur l'intensité I_p du pic caractéristique et sur l'intensité I_{OH-BB} de la bande OH-BB. L'incertitude sur la concentration provenant de l'instrumentation $u_{instr}(C)$ est alors obtenue en divisant $u(I_p^{OH-BB})$ par la pente a de la droite d'étalonnage.

Sur un spectre de nitrate à une concentration de 10 mM, nous trouvons un écart-type du bruit blanc de 72 u.a. (évaluation de type A), ce qui donne en terme d'incertitude-type $u(I_p) = u(I_{OH-BB}) = 72$ u.a. Avec $I_p = 1124$ u.a. et $I_{OH-BB} = 2715$ u.a., nous obtenons une incertitude $u_{instr}(C) = 0,9$ mM.

2.5.4 Incertitude standard combinée

Au final, on peut calculer l'incertitude totale combinée sur la concentration notée $u_c(C)$ en additionnant de manière quadratique les incertitudes provenant des différentes sources :

$$u_c^2(C) = u_{etalon}^2(C) + u_{sol}^2(C) + u_{instr}^2(C) \quad (2.10)$$

On obtient alors $u_c(C) = 1,2 \text{ mM}$ (soit 74 mg/L) et il est d'usage d'utiliser l'incertitude étendue calculée par $U_c(C) = k \cdot u_c(C)$ où k est un facteur de confiance. Avec $k = 3$ le niveau de confiance est de 99%, ce qui donne une incertitude étendue $U_c(C) = 3,6 \text{ mM}$.

L'ensemble des résultats concernant le calcul d'incertitude est donné dans le tableau 2.6 qui montre que l'incertitude sur la mesure de la concentration provient essentiellement de l'étalonnage à 44% et de l'instrumentation utilisée à 55%. La contribution liée à l'incertitude sur la préparation des solutions est négligeable ($<1 \%$).

TABLEAU 2.6 – Incertitudes standards calculées pour une solution de nitrate à 10 mM .

Source d'incertitude	Évaluation	Incertainitude	Contribution
Préparation des solutions $u_{sol}(C)$	Type B	0,1 mM	$< 1\%$
Étalonnage $u_{etal}(C)$	Type A	0,8 mM	44%
Instrumentation $u_{instr}(C)$	Type A	0,9 mM	55%
Incertainitude standard combinée $u_c(C)$	Combinée	1,2 mM	100%
Incertainitude standard étendue $U_c(C)$ ($k=3$)	Combinée	3,6 mM	-

2.6 Conclusion

Nous avons étudié au cours de ce chapitre les signatures Raman de différentes solutions salines, et notamment les ions polyatomiques comme les nitrates ou les sulfates, donnant une ou plusieurs raies autour de 1000 cm^{-1} , véritables signatures spécifiques. Nous avons ensuite utilisé ces signatures directes pour identifier les ions en solution et établir des étalonnages robustes à travers un choix judicieux d'indicateurs de concentration (intensité discrète ou intégrée) selon différentes méthodes de pré-traitements de spectres (normalisation, correction de la ligne de base). L'étude s'est portée en particulier sur l'ion NO_3^- et deux méthodes ont donné les meilleurs résultats en termes de robustesse et de sensibilité : l'utilisation de l'intensité du pic caractéristique normalisée à l'intensité de la bande OH-BB et l'utilisation de l'aire du pic caractéristique après transformation SNV (avec correction de la ligne de base dans chaque cas) (cf. figure 2.22).

La première méthode retenue a ensuite été évaluée à travers divers paramètres tels que la sensibilité et la répétabilité. Les erreurs de mesure et les limites de détection et de quantification ont également été calculées pour plusieurs anions (nitrate, sulfate, phosphate, sulfite, nitrite). Enfin, les incertitudes de mesures ont été évaluées en respectant le Guide pour l'Expression de l'Incertainitude de Mesure (ISO GUM).

Avec le système Raman et les paramètres d'acquisition utilisés dans cette étude, la méthode proposée permet d'approcher tout juste les limites de potabilité de l'eau pour

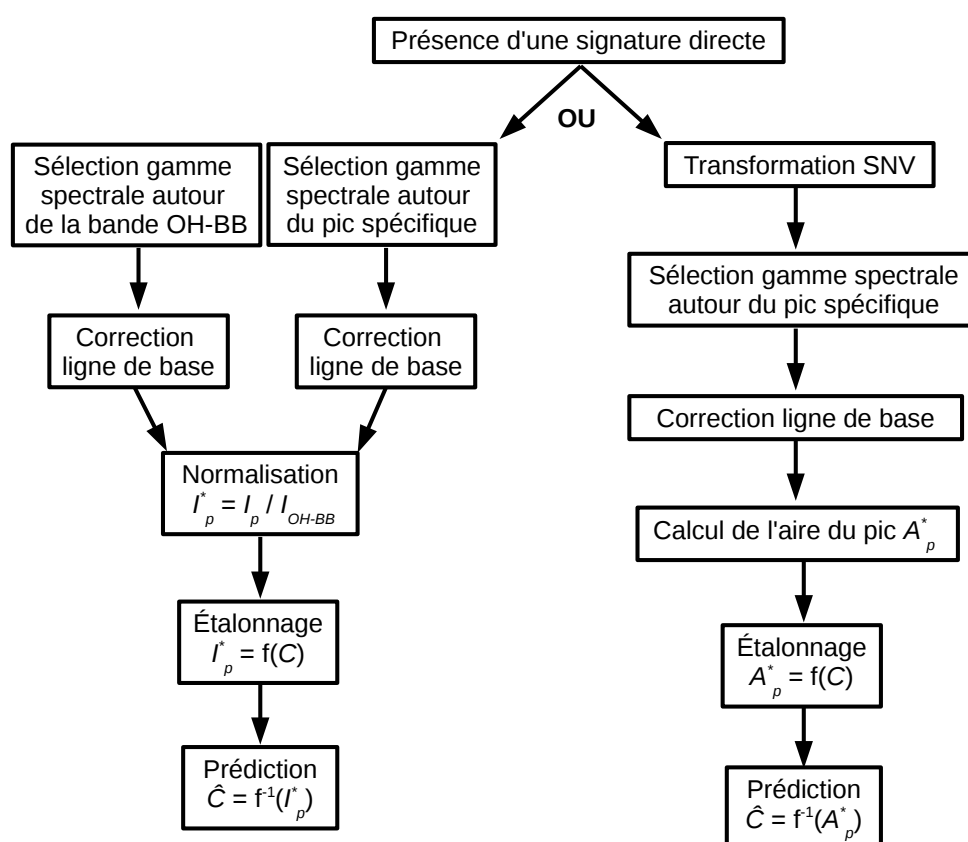


FIGURE 2.22 – Procédures pour le traitement des spectres de solutions ioniques à signatures directes.

certaines substances. C'est notamment le cas pour le nitrate (50 mg/L) et le sulfate (250 mg/L) par exemple. Les seuils trouvés par la méthode pourraient être sensiblement améliorés en augmentant le temps d'acquisition par exemple, mais cela n'est pas toujours faisable en situation de mesure en ligne. D'autres substances en revanche, comme les nitrites, ont un seuil de potabilité beaucoup trop faible (0,1 mg/L) et inatteignable par la méthode décrite ici.

Chapitre 3

Utilisation des signatures indirectes du spectre de l'eau

Sommaire

3.1	Introduction	65
3.2	Halogénures et signatures indirectes	65
3.2.1	Étude de la bande OH stretching	66
3.2.2	Étude de la bande OH bending	69
3.2.3	Influence de la concentration	71
3.2.4	Influence de paramètres externes	76
3.3	Mesures et limites quantitatives des halogénures	78
3.3.1	Étalonnage	79
3.3.2	Répétabilité	80
3.3.3	Limites de détection et de quantification	81
3.3.4	Limites aux faibles concentrations	82
3.4	Étude d'un cas particulier : l'ammonium	84
3.4.1	Spectres de solutions d'ammonium	84
3.4.2	Spectre à l'état solide	86
3.4.3	Étude en concentration	88
3.4.4	Étude en température	92
3.5	Étude des solutions mélanges	92
3.5.1	Mélanges de sels à signatures directes	93

3.5.2	Mélange de sels d'halogénures	93
3.5.3	Mélange de sels d'ammonium	94
3.5.4	Mélanges de tous types de sels	95
3.6	Conclusion	96

3.1 Introduction

Nous continuerons dans ce chapitre l'étude des spectres Raman de solutions salines en s'intéressant plus particulièrement aux solutions de sels d'halogénures, à savoir les fluorures, les chlorures, les bromures et les iodures. Une fois dilués dans l'eau, ces sels d'halogénures se dissocient pour se retrouver sous la forme d'anions monoatomiques (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) et de cations, eux aussi très souvent monoatomiques (Na^+ , K^+ , Li^+ etc.). Il ne peut donc y avoir de modes de vibrations internes pour ces ions contrairement aux anions polyatomiques étudiés dans le chapitre précédent (NO_3^- , SO_4^{2-} etc.) permettant d'obtenir des raies spécifiques utilisables comme signatures directes. Néanmoins, nous constaterons que les anions issus des halogénures perturbent le spectre de l'eau et notamment la large bande d'élongations des liaisons O–H. Nous proposerons alors une méthode afin de pouvoir détecter et quantifier la présence de ces anions à travers ces perturbations et étudierons quelles en sont les limites. Nous décrirons également l'influence d'autres paramètres qui peuvent perturber le spectre de l'eau rendant l'exploitation plus difficile. Nous finirons enfin par l'étude d'un cas particulier, celui du cation ammonium NH_4^+ qui, étant polyatomique, donne une signature directe mais qui se situe dans la bande d'élongations de l'eau.

3.2 Halogénures et signatures indirectes

Les halogénures sont des ions monoatomiques qui ne présentent pas de raies Raman spécifiques contrairement aux sels polyatomiques que nous venons d'étudier. Néanmoins, leurs présences en solutions aqueuses ont un effet sur les bandes des liaisons OH (élongations et déformations) qui se trouvent modifiées différemment selon le sel d'halogénure dissout (cf. figure 3.1).

Pour cette étude, plusieurs solutions d'halogénures ont d'abord été préparées à la même concentration (1 mol/L) de façon à pouvoir comparer leurs spectres Raman et ainsi noter leurs différences. L'étude se porte dans un premier temps sur des fluorures, bromures et iodures de sodium et de potassium, ainsi que sur plusieurs solutions de chlorures (sodium, calcium, potassium, lithium et magnésium). Puis, une étude sur l'influence de la concentration a été menée en prenant comme cible un halogénure en particulier, le chlorure, à l'instar du nitrate dans le chapitre précédent.

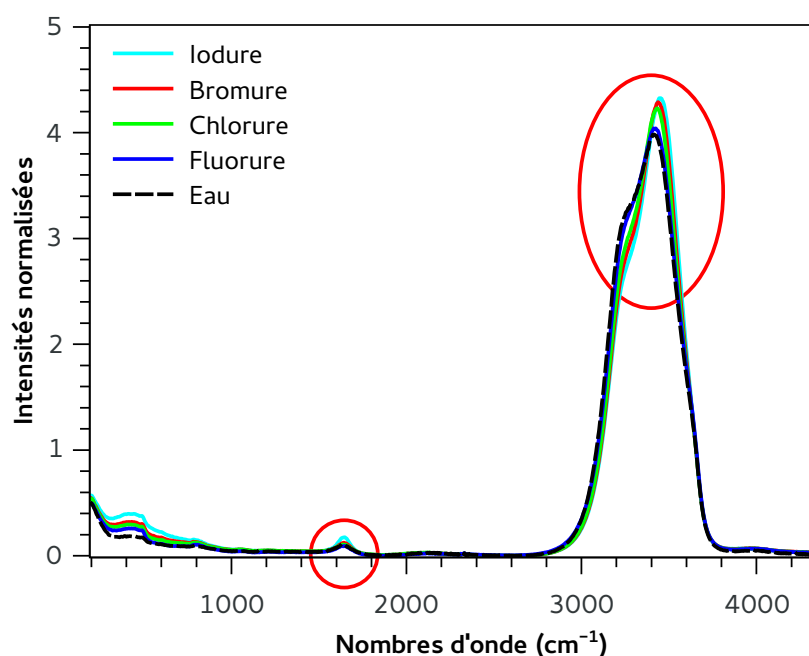


FIGURE 3.1 – Spectres Raman de solutions d'halogénures de concentration 1 mol/L ne présentant pas de signature directe autour de 1000 cm^{-1} .

3.2.1 Étude de la bande OH stretching

Intéressons nous tout d'abord à la bande très large et très intense de l'OH stretching. En étudiant les spectres Raman normalisés à l'intensité maximale afin de faciliter la comparaison (cf. figure 3.2), on remarque que les halogénures influencent la bande d'élongations OH de l'eau de manière différente selon l'anion. On constate aussi que les spectres provenant des solutions ayant les mêmes anions sont très proches voire même superposables. Il apparaît donc que l'anion joue un rôle majoritaire dans l'interaction avec les liaisons hydrogène des molécules d'eau. L'étude de la bande OH en fonction du cation ne montre quant à elle aucune différence spectrale notable pour des halogénures de même famille mais de cations différents. Le rôle du cation semble donc très négligeable devant celui de l'anion [27, 43].

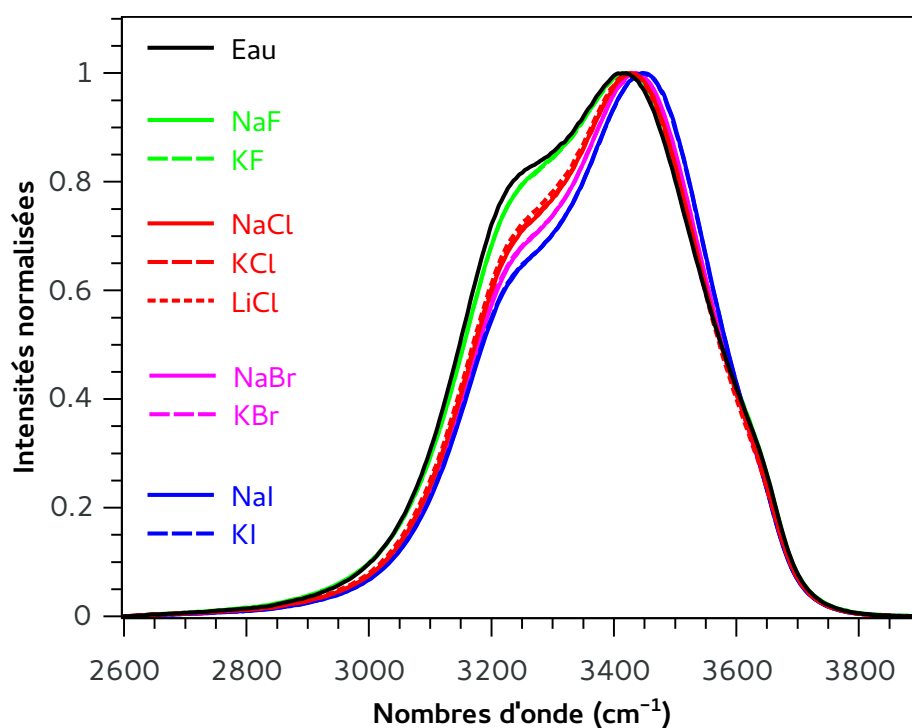


FIGURE 3.2 – Influence des halogénures en solution sur la bande d'élongations OH du spectre Raman de l'eau (1 mol/L).

Ceci s'explique par l'hydratation des ions, manière dont les molécules d'eau se lient à l'ion en s'organisant autour de lui sous forme de couche. Cette hydratation est différente pour les anions et les cations comme le montre la figure 3.3. Ainsi, les liaisons que forment les molécules d'eau avec un cation sont plus fortes que celles formées avec un anion, donc plus difficiles à briser. L'arrangement des molécules d'eau n'est alors pas (ou peu) modifié, ce qui fait que la bande OH-SB du spectre de l'eau est peu perturbée.

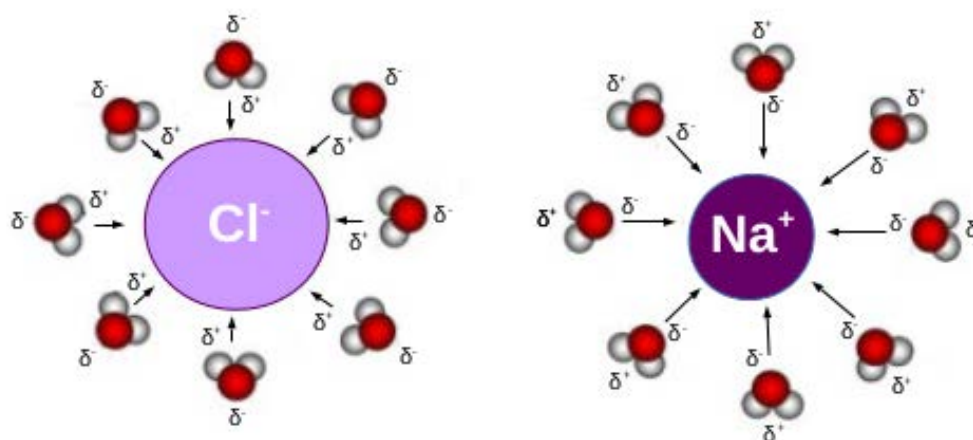


FIGURE 3.3 – Exemple d'hydratation pour l'anion chlorure Cl^- et le cation sodium Na^+ .

On constate ensuite que les anions ont une influence sur l'intensité de la bande OH-SB qui se traduit essentiellement par une baisse d'intensité autour de 3200 cm^{-1} . Cette perturbation se fait selon le classement $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ qui correspond à l'ordre d'apparition dans le tableau périodique (ou encore du rayon ionique croissant). À cela s'ajoute également un décalage du maximum de la bande vers les hautes fréquences en fonction de l'anion, toujours selon le même classement.

On remarque également sur la figure 3.2 que le fluorure perturbe moins la bande que les autres halogénures. Ceci est vérifié en relevant l'aire et la position du maximum de la bande OH normalisée en fonction des différents anions (cf. tableau 3.1). Ainsi, sur les deux courbes de la figure 3.4 on remarque un "décrochage" pour le fluorure (NaF) qui montre un comportement différent vis-à-vis de la bande OH.

TABLEAU 3.1 – Position du maximum et aire de la bande OH selon les halogénures.

	Formules	Positions	Aires
Eau	H_2O	3417 cm^{-1}	434
Fluorures	NaF	3417 cm^{-1}	430
	KF	3419	-
Chlorures	NaCl	3428 cm^{-1}	403
	CaCl_2	3428 cm^{-1}	-
	KCl	3427 cm^{-1}	-
	LiCl	3428 cm^{-1}	-
	MgCl_2	3425 cm^{-1}	-
Bromures	NaBr	3435 cm^{-1}	396
	KBr	3436 cm^{-1}	-
Iodures	NaI	3446 cm^{-1}	391
	KI	3448 cm^{-1}	-

D'après Li et al. [40], ceci s'explique par le fait que même si l'anion F^- est susceptible de casser des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau (liaisons eau-eau), il est capable de former dans un même temps de fortes liaisons F^- -eau. De plus, d'après les travaux de Krestov [59], l'anion F^- possède une hydratation positive contrairement aux trois autres anions halogénures qui possèdent une hydratation négative. Selon Burikov [60], cette propriété ainsi que la petite taille de l'anion fluorure permettent aux molécules d'eau de former une couche d'hydratation autour de lui pour laquelle les liaisons entre les molécules d'eau sont plus fortes que dans l'eau pure. Les liaisons hydrogène se brisant moins facilement, le profil de bande OH-SB reste donc très proche de celui de l'eau.

Les halogénures ne présentent donc pas de signatures directes permettant d'identifier facilement les ions en solution à la différence des ions polyatomiques. Néanmoins, l'utilisation de la position de l'intensité maximale de la bande OH-SB ou de l'aire de la bande après normalisation permettrait de différencier rapidement les halogénures dans

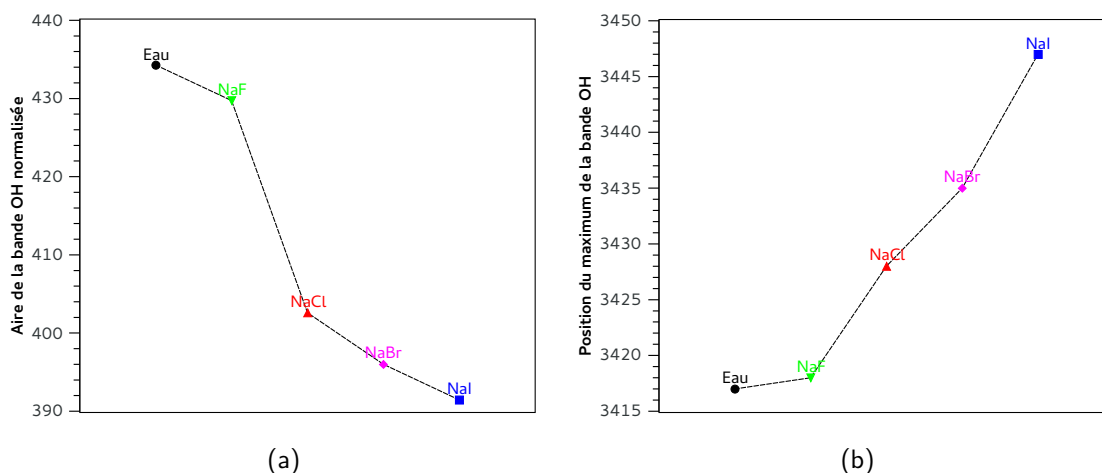


FIGURE 3.4 – Influence de l'anion halogénure sur (a) l'aire et sur (b) la position du maximum de la bande OH normalisée.

une solution si un seul anion est présent en évitant une décomposition fastidieuse de la bande. Les modifications observées sur la bande OH-SB ne sont pas dues aux modes de vibration des ions eux-mêmes comme dans le cas des signatures directes, mais à la réorganisation des molécules d'eau qui s'assemblent et se dissocient via les liaisons hydrogène provoquées par la présence de ces ions en solution. L'origine physique de la manifestation des ions halogénures sur un spectre Raman d'une solution est donc totalement différente de celle obtenue dans le cas des ions polyatomiques.

3.2.2 Étude de la bande OH bending

Regardons maintenant la bande OH bending, beaucoup plus faible, et dont la littérature ne fait que très rarement mention. L'étude concerne cette bande située entre 1400 et 1900 cm^{-1} après lissage par la méthode Savitzky-Golay (25 points) et correction de ligne de base par un polynôme du premier ordre.

Tout d'abord, pour étudier l'influence des cations sur la bande OH-BB, on compare sur la figure 3.5 des spectres de différents chlorures. On ne constate pas de changement particulier de la bande OH-BB qui ne semble pas être affectée par les cations à l'instar de la bande OH-SB.

Puis, on compare sur la figure 3.6 des spectres issus de différents halogénures, donc d'anions différents. On constate que la perturbation de la bande OH-SB est différente selon l'anion (les solutions étant de concentrations molaires identiques) et tout comme pour la bande OH-SB, on a la relation $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ selon l'influence de la perturbation. L'iodure a une influence plus forte que les autres halogénures et on note

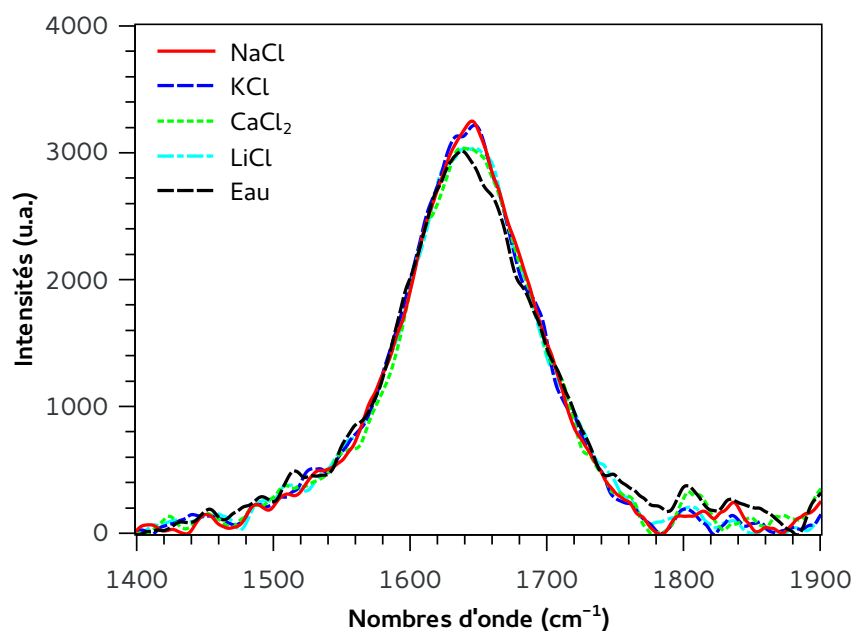


FIGURE 3.5 – Influence de différents chlorures sur la bande OH bending (1 mol/L).

une diminution de l'intensité de la bande OH-BB dans le cas du fluorure. En revanche, la présence d'halogénures ne semble pas influencer la position de la bande située à 1635 cm^{-1} . On retrouve ces résultats pour un cation différent comme le montre la figure 3.6 (b).

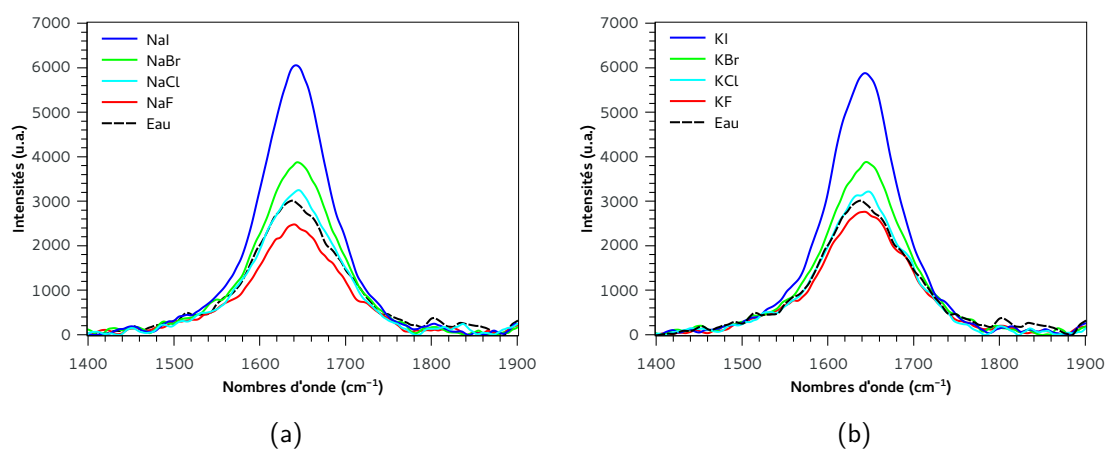


FIGURE 3.6 – Influence des halogénures sur la bande OH bending pour des sels de (a) sodium et de (b) potassium (1 mol/L).

3.2.3 Influence de la concentration

Une étude en concentration a été menée dans l'optique de pouvoir quantifier les sels d'halogénures en solution. Pour cela, nous avons étudié les déformations des bandes OH-SB et OH-BB en se focalisant sur des solutions de chlorures à des concentrations importantes dans un premier temps (quelques dizaines de g/L) afin de mettre en évidence les perturbations. Ainsi, plusieurs spectres de différents chlorures (NaCl, KCl et CaCl_2) ont été enregistrés pour des solutions de concentrations allant de 0 à 4,5 M environ.

Sur la bande OH-SB

La figure 3.7 montre la bande OH-SB pour quelques spectres de solutions de chlorures. Par rapport au spectre de l'eau, on remarque de nombreuses modifications de la bande OH-SB selon la concentration, que ce soit au niveau de l'intensité globale ou du profil. En normalisant par l'intensité maximale (cf. 3.7 (b)), on remarque alors que la partie basse fréquence autour de 3200 cm^{-1} diminue en fonction de la concentration pour toutes les solutions. Cet effet provient de l'allongement de la bande OH-SB avec la concentration et se trouve accentué par la méthode de normalisation utilisée. Ce comportement est contraire à celui rencontré dans le cas des signatures directes où l'intensité augmente habituellement avec la concentration. Ici le changement d'intensité de la bande OH-SB dépend du nombre de liaisons hydrogène brisées par l'introduction du sel d'halogénure (signature indirecte), et non pas du nombre de molécules actives (signatures directes). On constate également un décalage vers les hautes fréquences de la bande en fonction de la concentration contrairement au cas des signatures directes où il n'y a pas de décalage en position. Enfin, l'épaule de la bande situé autour de 3650 cm^{-1} semble également être affecté par la concentration.

Il apparaît également que l'évolution de la bande OH-SB se fait de manière monotone avec la concentration. Ainsi, plus la concentration augmente, plus la bande se déforme. De plus, l'influence de la concentration ne semble pas tenir compte du cation associé au chlorure. Ceci confirme encore une fois que seul l'anion (ici Cl^-) serait responsable de la déformation de la bande OH-SB, et modifierait les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau.

Ce résultat permet donc de réaliser un étalonnage en utilisant la bande OH-SB afin de déterminer la concentration de chlorure dans une solution même en l'absence de signature directe. Pour cela, plusieurs méthodes peuvent être utilisées. Tout comme le traitement des spectres du nitrate, une étape de normalisation est nécessaire. Ici sont présentées deux méthodes de normalisation appliquées sur la bande OH-SB entre 2600 à

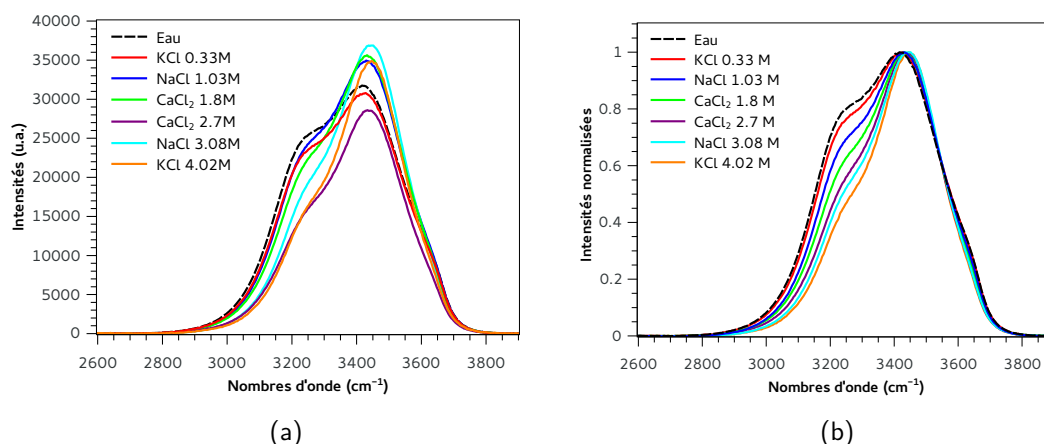


FIGURE 3.7 – Modification de la bande OH-SB en fonction de la concentration de chlorures (a) avant et (b) après normalisation.

3900 cm^{-1} . La première consiste à normaliser la bande par l'intensité maximale (cf. figure 3.8 (a)), la seconde à utiliser l'aire de la bande OH-SB pour l'opération de normalisation (cf. figure 3.8 (b)). Une correction linéaire de la ligne de base entre 2600 et 3900 cm^{-1} est également appliquée.

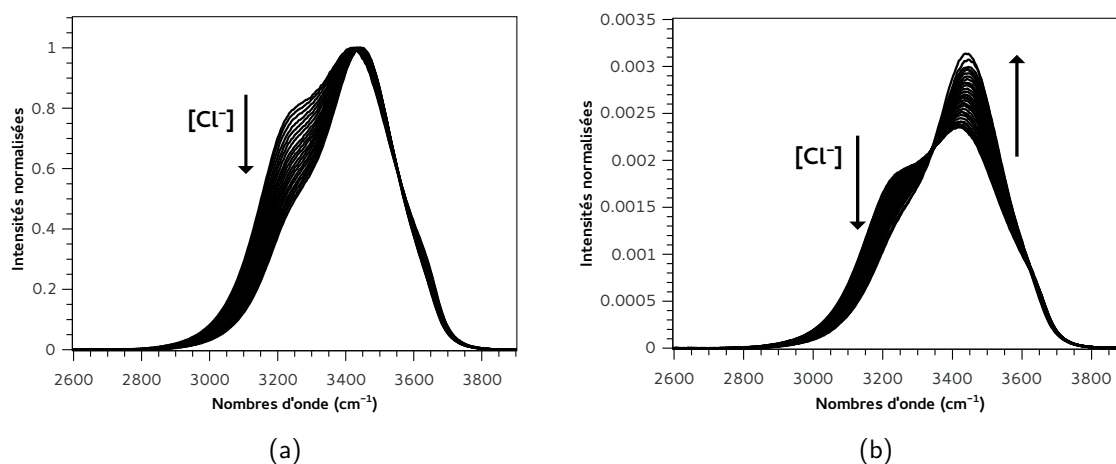


FIGURE 3.8 – Évolution de la bande OH-SB selon la concentration de Cl^- entre 0 et 4,5 M pour une normalisation par (a) l'intensité maximale et (b) l'aire de la bande.

La seconde méthode de normalisation permet de mettre en évidence l'influence de la concentration suivant deux zones spectrales distinctes. On constate ainsi une diminution de l'intensité autour de 3200 cm^{-1} avec la concentration comme pour la première méthode, mais également une augmentation de l'intensité maximale de la bande autour de 3427 cm^{-1} . Cette méthode laisse apparaître un effet de balancier gauche/droite de la bande en fonction de la concentration mettant en évidence un point isobestique entre

ces deux zones situés autour de 3345 cm^{-1} conformément aux travaux de Sun et al. [43].

A partir de ces deux méthodes de traitements, il est possible de choisir un indicateur de concentration afin d'établir l'étalonnage : l'aire de la bande OH-SB dans le cas de la normalisation par l'intensité maximale ou l'intensité maximale de la bande OH-SB si on procède à une normalisation par l'aire. Dans chaque cas, l'indicateur est tracé en fonction de la concentration en ion chlorure. La figure 3.9 montre les étalonnages réalisés à partir de ces deux indicateurs. On remarque que les étalonnages sont valables quel que soit le type de chlorures (NaCl, CaCl_2 , KCl), ce qui permet d'avoir, tout comme pour les nitrates en solution, un étalonnage unique pour l'anion Cl^- .

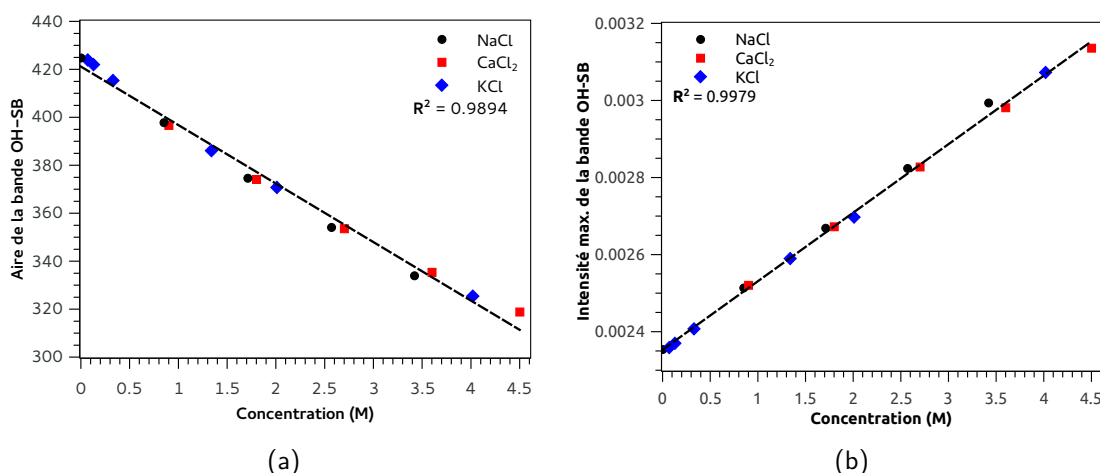


FIGURE 3.9 – Évolution de la concentration de chlorures en utilisant (a) l'aire de la bande après normalisation par l'intensité maximale et (b) l'intensité maximale après normalisation par l'aire.

Les mêmes méthodes d'étalonnage sont applicables aux autres halogénures dont les spectres se comportent de façon similaire avec la concentration. La figure 3.10 montre ainsi l'évolution en concentration de la bande OH-SB pour les différents halogénures après normalisation par l'aire de la bande. On remarque une différence de position du point isobestique selon l'anion : il se trouve à 3290 cm^{-1} pour F^- , à 3345 cm^{-1} pour Cl^- , à 3353 cm^{-1} pour Br^- et à 3375 cm^{-1} pour I^- . La position de ce point pourrait alors être utilisée comme moyen d'identifier une solution d'halogénure. On remarque également que l'influence de la concentration augmente selon l'halogénure : la modification du profil de la bande OH-SB est plus importante pour une solution de bromure qu'elle l'est pour une solution de fluorure à concentration égale.

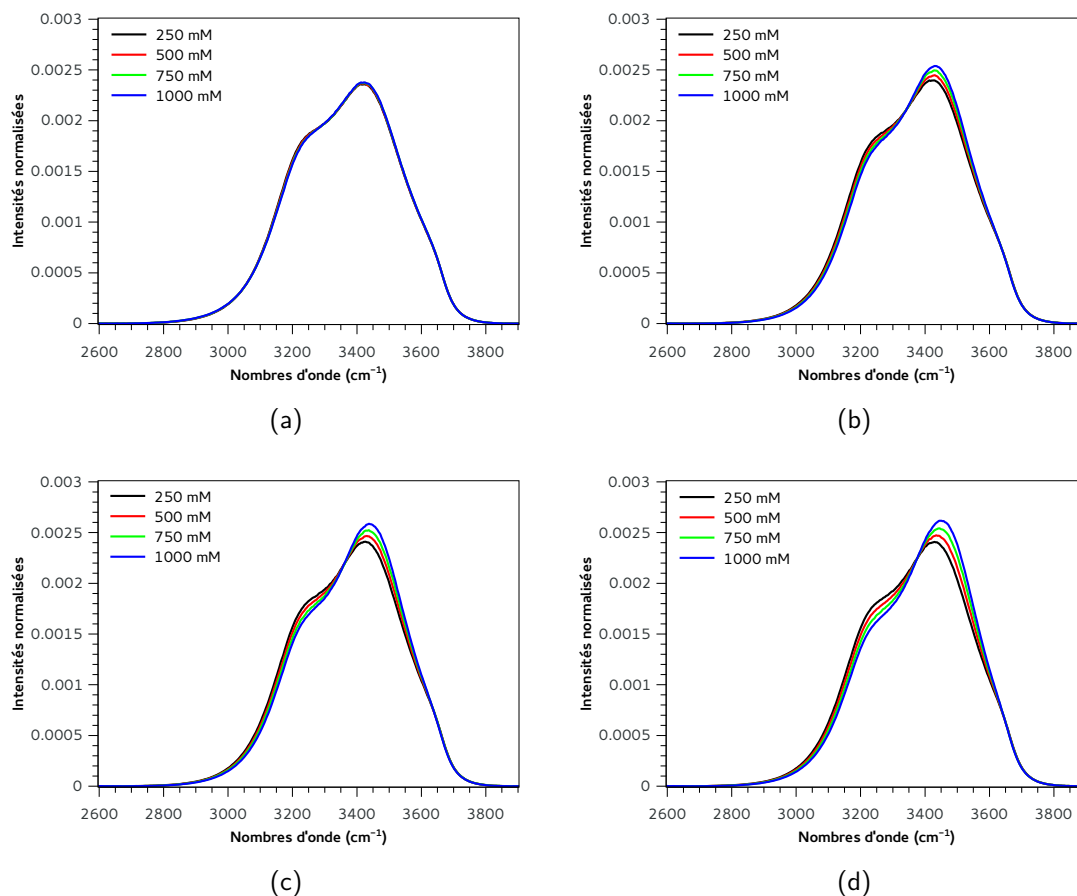


FIGURE 3.10 – Évolution de la bande OH-SB avec la concentration de (a) fluorures, (b) chlorures, (c) bromures, (d) iodures, après normalisation par l'aire de la bande.

Sur la bande OH-BB

La bande OH-BB du spectre de l'eau est également perturbée par l'introduction de sels d'halogénures. Celle-ci évolue globalement avec la concentration comme le montre la figure 3.11. Néanmoins, on peut constater que pour cette gamme de concentrations comprise entre 250 et 1000 mM, l'influence de la concentration n'est pas la même pour tous les halogénures. Ainsi, la bande OH-BB ne varie pas avec la concentration d'ions F^- et très légèrement avec celle d'ions Cl^- . Les influences des concentrations des anions Br^- et de I^- sont en revanche nettement plus remarquables pour cette plage de concentrations.

Il est donc possible d'établir un étalonnage en utilisant l'intensité (ou l'aire) de la bande OH-BB afin de mesurer la concentration de chaque anion, à condition que la plage de concentration le permette (cf. figure 3.12). Dans notre cas, pour des concentrations assez fortes comprises entre 250 et 1000 mM, il serait possible d'établir un étalonnage dans le cas des iodures, plus difficilement pour les bromures et les chlorures, et complè-

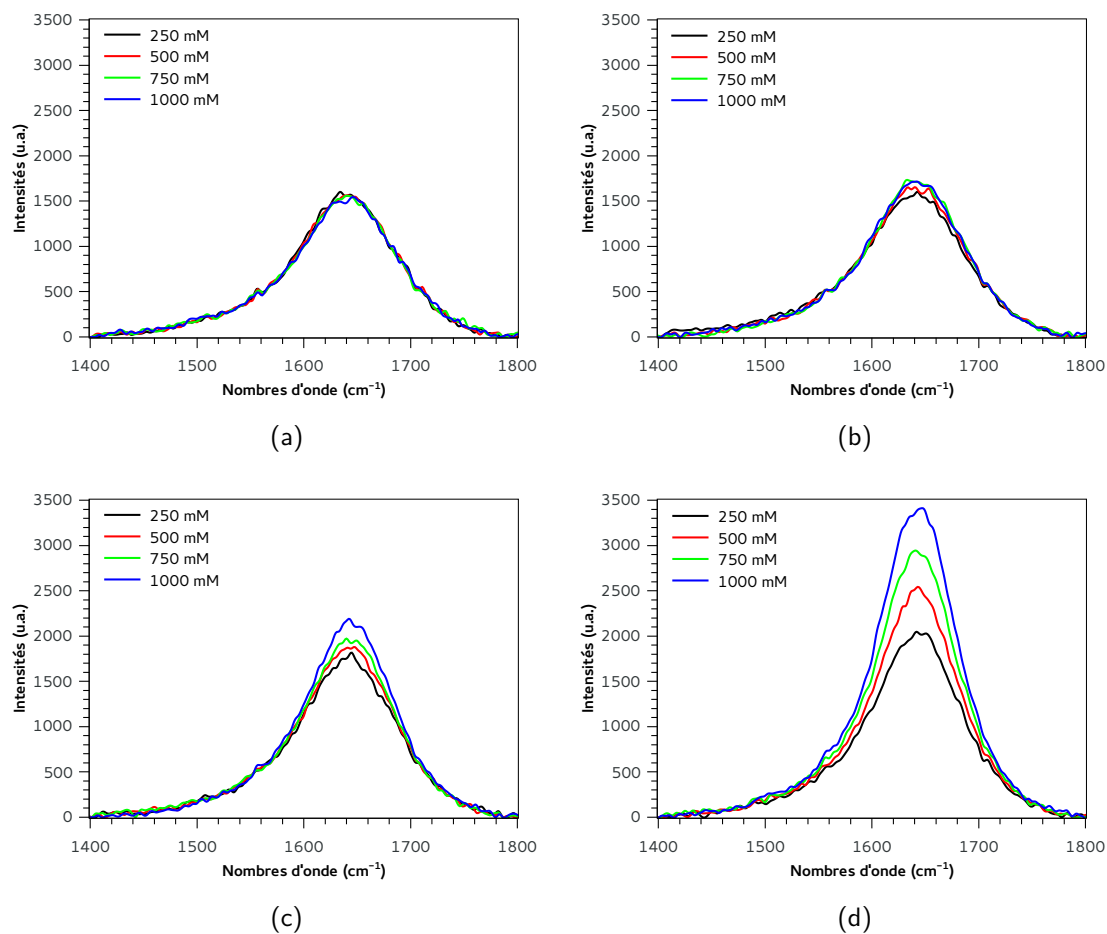


FIGURE 3.11 – Évolution de la bande OH-BB avec la concentration de (a) fluorures, (b) chlorures, (c) bromures, (d) iodures, après correction de la ligne de base.

tement impossible dans le cas des fluorures dont l'influence sur le spectre de l'eau est encore une fois plus faible.

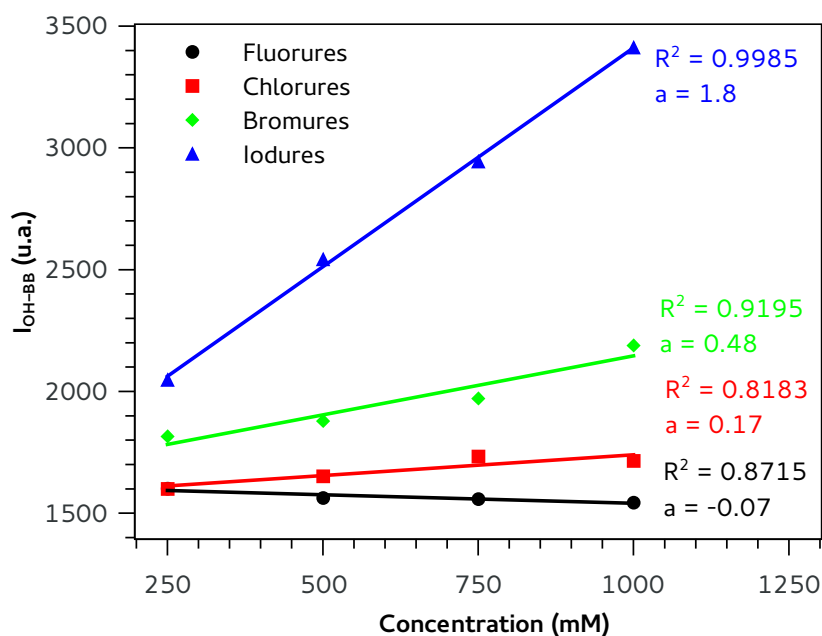


FIGURE 3.12 – Évolution de l'intensité I_{OH-BB} en fonction de la concentration pour les 4 anions halogénures entre 250 et 1000 mM.

3.2.4 Influence de paramètres externes

Les bandes propres au spectre de l'eau sont donc perturbées par l'introduction de sels d'halogénures. Leurs influences sur les bandes OH-SB et OH-BB permettent ainsi de détecter et de quantifier ces anions (sauf F^-) en établissant des étalonnages. Néanmoins, ces bandes sont également sensibles à d'autres paramètres que la concentration d'halogénure que nous appellerons ici "paramètres externes".

Influence des ions polyatomiques

La perturbation du spectre de l'eau par l'introduction de sel n'est pas exclusive aux halogénures. Ainsi, le spectre de l'eau peut également se voir modifier par la présence d'ions polyatomiques comme le montre la figure 3.13 (a). Ainsi, on constate une augmentation de l'intensité de la bande OH-BB en présence des anions polyatomiques, en plus d'un pic particulier pour les nitrates autour de 1662 cm^{-1} visible à forte concentration (100 g/L ici) et qui correspond à la seconde harmonique $2\nu_2$ du mode ν_2 situé à 830 cm^{-1} [61, 54].

La large bande OH-SB voit également son profil modifié par l'introduction de ces sels. On observe ainsi sur la figure 3.13 (b) un changement dans l'intensité de la bande ainsi qu'un décalage du maximum. Ces modifications du profil s'expliquent de la même manière par la rupture des liaisons hydrogène causée par les anions, le rôle des cations

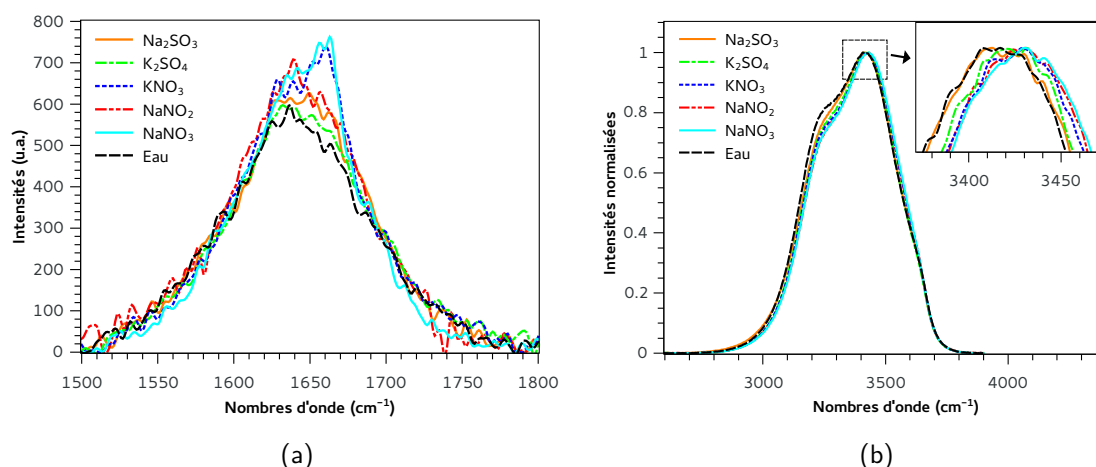


FIGURE 3.13 – Influence des ions polyatomiques sur (a) la bande OH-BB et (b) la bande OH-SB (après normalisation) pour des solutions de concentration 100 g/L.

étant là aussi négligeable. L'influence des anions polyatomiques considérée ici comme paramètre externe ajoute de cette façon une difficulté supplémentaire pour l'analyse de la bande OH-SB afin d'identifier les sels d'halogénures présents par exemple dans une solution mélange.

Influence de la température

Des mesures en fonction de la température ont également été réalisées afin d'étudier et d'évaluer l'influence de ce paramètre externe sur les spectres Raman de solutions salines. Tout d'abord, des spectres de l'eau pure ont été enregistrés à des températures comprises entre 25 et 50°C représentés sur la figure 3.14. On constate une influence de la température sur la bande OH-SB de part une diminution d'intensité autour de 3300 cm⁻¹ et un léger décalage en position vers les hautes fréquences. La bande OH-BB ne semble, quant à elle, pas être affectée par la température. Ceci peut présenter alors un intérêt pour la méthode de normalisation utilisant la bande OH-BB comme référence.

On retrouve des résultats semblables pour une solution de chlorure de sodium à 100 g/L comme le montre la figure 3.15. L'influence de la température sur la bande OH-SB est ici non négligeable et amène une difficulté supplémentaire pour la discrimination des solutions d'halogénures.

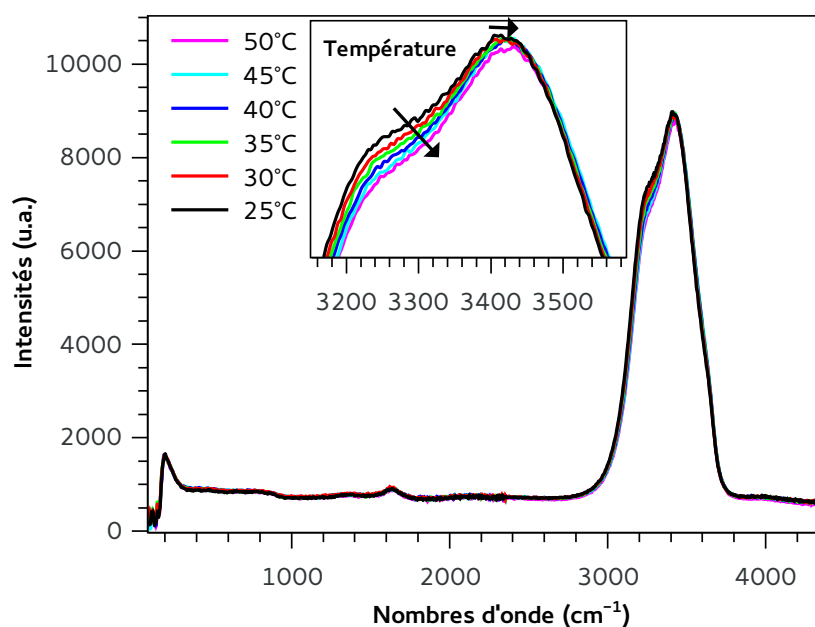


FIGURE 3.14 – Influence de la température sur le spectre Raman de l'eau.

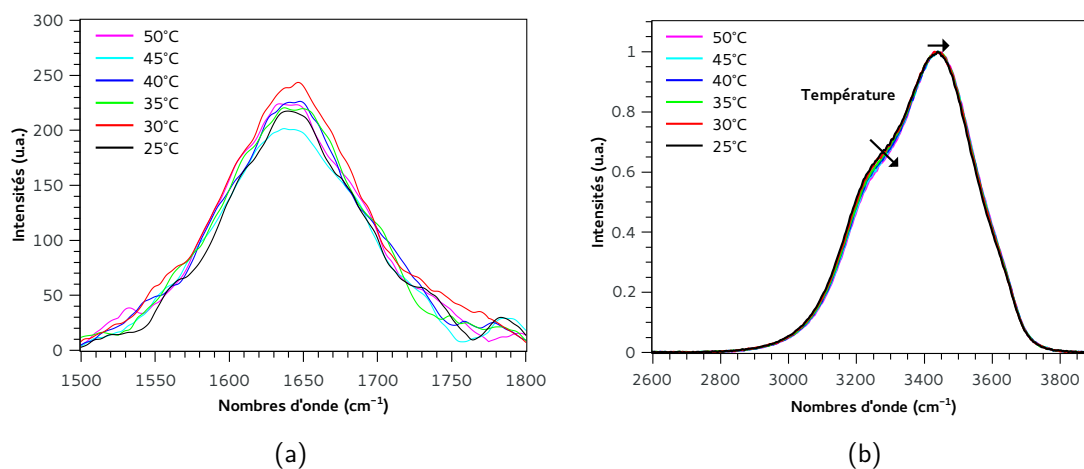


FIGURE 3.15 – Influence de la température sur (a) la bande OH-BB (après lissage) et (b) la bande OH-SB (après normalisation) d'une solution de chlorure de sodium de concentration 100 g/L.

3.3 Mesures et limites quantitatives des halogénures

Tout comme nous avons choisi le nitrate pour illustrer l'étude des ions polyatomiques à signature directe, cette étude quantitative sur les halogénures se focalise sur un sel en particulier, le chlorure. Les méthodes utilisées seront toutefois applicables aux autres halogénures (fluorure, bromure et iodure).

3.3.1 Étalonnage

La droite d'étalonnage issue d'une régression linéaire a pour équation $I_{max} = a.C + b$, où I_{max} est l'intensité maximale de la bande OH-SB après normalisation par l'aire et choisi comme indicateur et C la concentration en anion Cl^- provenant de solutions de NaCl (voir figure 3.16). La régression linéaire donne les coefficients $a = 1,9 \times 10^{-4}$ et $b = 2,3 \times 10^{-3}$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9995$.

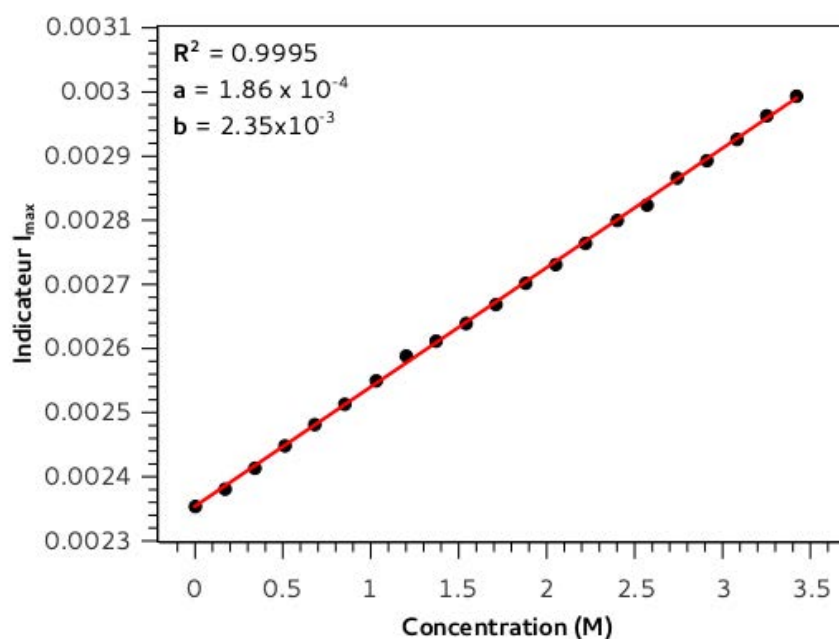


FIGURE 3.16 – Droite d'étalonnage pour la mesure de la concentration de l'anion Cl^- .

Cet étalonnage n'est valable que pour une température donnée (ici pour une température ambiante). Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, la température modifie le profil de la bande OH-SB de manière non négligeable. Aussi, plusieurs séries de spectres Raman de solutions de chlorure de sodium NaCl de concentrations comprises entre 0 et 15 g/L ont été enregistrées à trois températures différentes de 15, 20 et 25°C à l'aide de la platine thermo-controlée *Linkam THMS600*. Pour chacune des températures, un étalonnage en concentration a été réalisé en utilisant l'intensité maximale de la bande selon la méthode proposée. On constate sur la figure 3.17 que les trois droites d'étalonnage obtenues présentent un décalage et possèdent des pentes assez proches. La sensibilité en concentration n'est donc pas affectée par la température. Néanmoins, le décalage des droites engendre une erreur sur la détermination de la concentration. Ainsi, d'après la figure 3.17, pour un indicateur I_{max} de 0,005825 par exemple, on trouve une concentration d'environ 1 g/L en utilisant la droite à 25°C et une concentration d'environ 11,5 g/L pour une température de 15°C. Ceci correspond donc à une erreur de

10,5 g/L pour 10°C, soit environ 1 g/L par °C. Pour minimiser cette erreur, il faudrait donc mesurer simultanément la température de la solution afin de pouvoir se référer à la bonne droite d'étalonnage et ainsi prédire correctement la concentration. Du fait que la température agit uniquement sur l'offset des droites, une autre solution consisterait à étalonner le système avant chaque série de mesures à l'aide d'une solution étalon de concentration connue. Il suffirait alors d'ajuster l'offset en température afin d'obtenir la bonne indication de concentration (en considérant une température constante durant la série de mesure...).

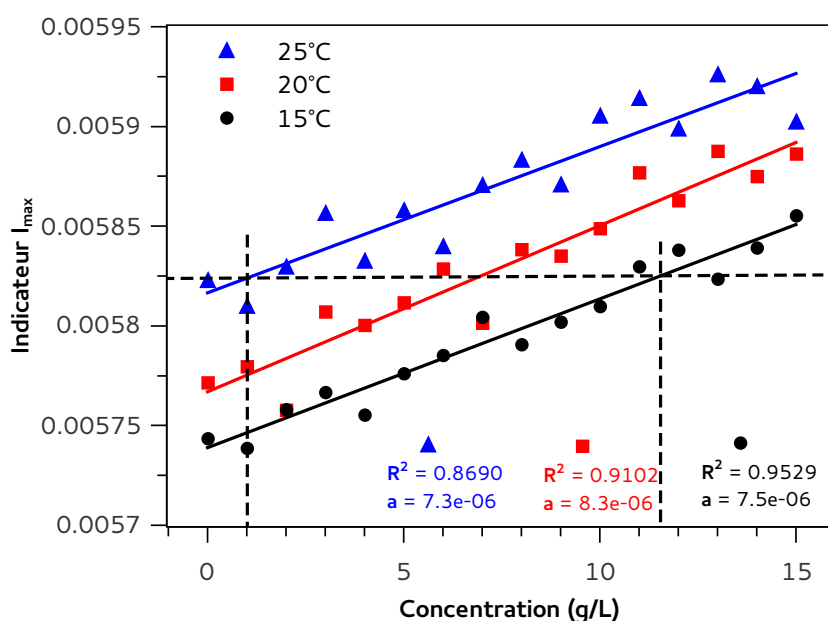


FIGURE 3.17 – Droites d'étalonnage pour la mesure de la concentration de l'anion Cl^- à 15, 20 et 25°C.

3.3.2 Répétabilité

La répétabilité a été déterminée à partir d'une série de 30 spectres réalisés sur une solution de chlorure de sodium à 1 mol/L pour un temps d'acquisition de 3×5 secondes. L'intensité maximale I_{max} de la bande OH-SB a été choisie comme indicateur de concentration après correction de la ligne de base et normalisation par l'aire. L'étalonnage établi précédemment a été utilisé afin de déterminer la concentration à partir de chacun des spectres. On trouve ainsi un coefficient de variation $CV = 0,1\%$.

3.3.3 Limites de détection et de quantification

De même que pour les ions polyatomiques, les limites de détection et de quantification ont été déterminées dans le cas des solutions d'halogénures. L'indicateur de concentration reste l'intensité I_{max} de la bande OH-SB après normalisation par l'aire.

Pour cette méthode, on considère comme bruit l'écart-type σ_b des intensités maximales de la bande OH-SB calculées sur une série de 10 spectres de l'eau autour d'une moyenne $\bar{I}_{max}^{eau}$. Le signal utilisé correspond alors à la différence entre l'intensité maximale I_{max}^{Cl} d'un spectre d'une solution de chlorure à une concentration $C = 1000$ mM et $\bar{I}_{max}^{eau}$.

On obtient l'expression de la limite de détection LD :

$$LD = \frac{k \cdot C \cdot \sigma_b}{I_{max}^{Cl} - \bar{I}_{max}^{eau}} \quad (3.1)$$

Avec un facteur $k = 3$, on trouve au final pour le chlorure $LD = 35,6$ mM (soit 1,3 g/L) et une limite de quantification $LQ = 3,3 \times 35,6 = 117,5$ mM (soit 4,2 g/L).

La même étude a été réalisée sur l'ensemble des halogénures et on trouve une limite de détection de 771,2 mM pour le fluorure, de 11,9 mM pour le chlorure, de 9,2 mM pour le bromure et de 8 mM pour l'iodure. On remarque ainsi que la limite de détection pour le fluorure est très élevée par cette méthode, ce qui montre que l'anion F^- est très difficile à détecter et à quantifier. Puis, les limites de détection des autres halogénures sont très proches les unes des autres avec des valeurs autour de 10 mM et on remarque également que plus l'anion est lourd et de taille importante, plus il sera détectable ($LD_{I^-} < LD_{Br^-} < LD_{Cl^-}$). Cet ordre n'est plus respecté lors de la conversion en g/L à travers les masses molaires respectives des différents anions. Bien que l'emploi de la concentration massique soit plus usuel, l'utilisation de la concentration molaire est plus pertinente du fait qu'elle soit directement liée au nombre de molécules actives et donc à l'intensité Raman. Les différentes limites de détection et de quantification exprimées dans les deux unités sont données dans le tableau 3.2.

TABLEAU 3.2 – Limites de détection et de quantification pour les ions halogénures étudiés.

Ion	$LD (k=1)$	$LD (k=3)$	$LQ (k=3)$
F^-	771,2 mM (14,6 g/L)	2,3 M (43,8 g/L)	7,6 M (144,3 g/L)
Cl^-	11,9 mM (0,4 g/L)	35,6 mM (1,3 g/L)	117,8 mM (4,2 g/L)
Br^-	9,2 mM (0,7 g/L)	27,6 mM (2,2 g/L)	91,1 mM (7,3 g/L)
I^-	8,0 mM (1 g/L)	24,0 mM (3,1 g/L)	79,2 mM (10,1 g/L)

3.3.4 Limites aux faibles concentrations

Une étude avec des concentrations de chlorures plus faibles a également été réalisée afin d'établir les limites de la méthode pour l'ion Cl^- . Tout comme pour les ions polyatomiques, des solutions de chlorures de concentrations comprises entre 10 et 100 mM ont été préparées et analysées. La figure 3.18 montre la très faible influence de l'ion Cl^- sur la bande OH-SB pour cette gamme de concentration. Un étalonnage est toutefois possible comme le montre la figure 3.19 en appliquant la même méthode que pour de fortes concentrations, avec cependant un coefficient de régression plus faible de 0,9656 contre 0,9894 précédemment pour les hautes concentrations. En comparaison, nous avons trouvé une valeur supérieure à 0,99 pour les nitrates avec la même méthode et pour la même gamme de concentration (10–100 mM). Les résultats en prédiction seront par conséquent moins fiables et moins précis pour les chlorures aux basses concentrations.

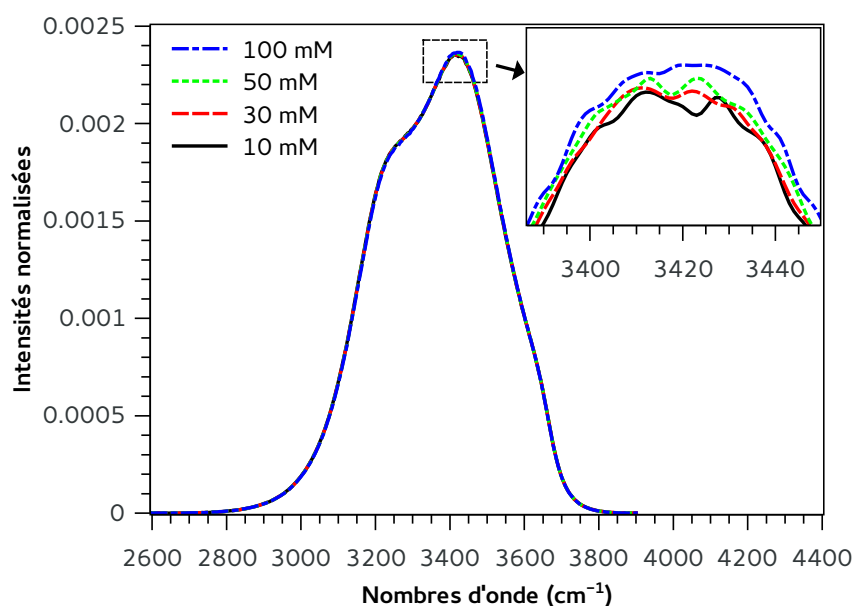


FIGURE 3.18 – Évolution de la bande OH-SB pour de faibles concentrations de Cl^- (10–100 mM) après normalisation par l'aire de la bande.

Les droites d'étalonnage pour les autres halogénures ont également été déterminées par la même méthode (cf. figure 3.20) et les résultats sont donnés dans le tableau 3.3. On trouve des résultats similaires pour les chlorures, bromures et iodures avec des valeurs de R^2 comprises entre 0,89 et 0,97 et des pentes sensiblement égales. Les fluorures donnent les moins bons résultats d'étalonnage avec un très mauvais R^2 valant 0,1788 et une pente dix fois plus faible que pour les 3 autres halogénures. Le fluorure est donc dix

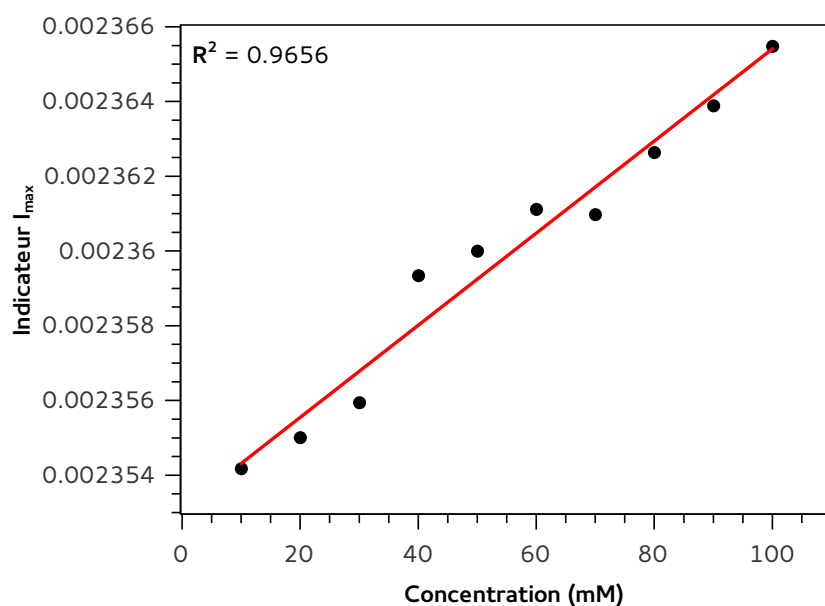


FIGURE 3.19 – Étalonnage utilisant l'intensité I_{max} comme indicateur pour des faibles concentrations de chlorures.

fois moins sensible à la concentration que les autres halogénures et montre encore une fois son comportement singulier.

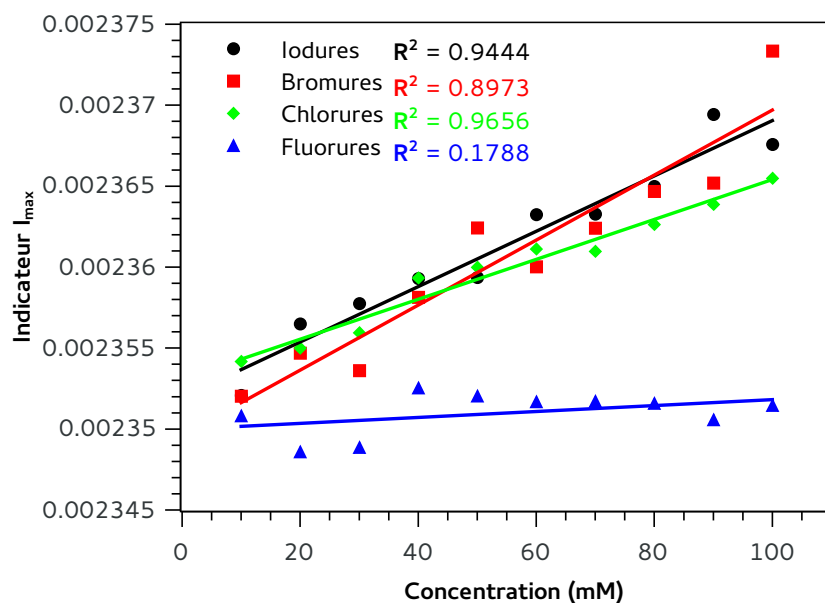


FIGURE 3.20 – Droites d'étalonnage pour les halogénures en utilisant l'aire sous la bande OH-SB.

TABLEAU 3.3 – Résultats d'étalonnage pour les halogénures.

Ion	R^2	Pente a
F^-	0,1788	$1,8 \times 10^{-8}$
Cl^-	0,9656	$1,2 \times 10^{-7}$
Br^-	0,8973	$2,0 \times 10^{-7}$
I^-	0,9444	$1,7 \times 10^{-7}$

3.4 Étude d'un cas particulier : l'ammonium

Jusqu'à présent nous avons constaté que seuls les anions perturbaient le spectre de l'eau, que ce soit au niveau de la large bande OH-SB ou de la plus faible bande OH-BB. Ce résultat est valable aussi bien pour les ions polyatomiques pour lesquels les raies caractéristiques (signatures directes en solution) sont attribuées aux anions (NO_3^- ou SO_4^{2-} par exemple), que pour les halogénures dont les perturbations sur le spectre de l'eau (signatures indirectes) sont également causées par les anions F^- , Cl^- , Br^- et I^- . Les solutions étudiées possédaient toutes des cations monoatomiques (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} etc.). Nous allons nous intéresser maintenant au cas où le cation associé est également polyatomique en se focalisant sur l'ion ammonium NH_4^+ , qui a une signature propre (modes de vibrations internes), et que nous allons étudier plus en détails dans cette partie.

3.4.1 Spectres de solutions d'ammonium

La figure 3.21 montre plusieurs spectres de solutions de sels d'ammonium, possédant donc le même cation NH_4^+ , ainsi que le spectre de l'eau utilisé comme référence. Nous avons choisi deux solutions d'halogénures, NH_4Cl et NH_4Br et une solution de nitrate NH_4NO_3 , toutes de concentration 1 mol/L. On peut remarquer en premier lieu le pic caractéristique de l'anion NO_3^- à 1047 cm^{-1} sur le spectre de la solution de nitrate, puis la bande OH-BB et la bande OH-SB très intense et dont le profil est modifié par la présence de sels. On peut constater des changements de profils sur les bandes de l'eau communs à toutes les solutions d'ammonium (cf. les zones entourées sur la figure 3.21) que nous allons détailler tout de suite.

Concernant la bande OH-SB, on remarque sur la figure 3.22 l'effet des anions NO_3^- , Cl^- et Br^- , mais surtout un soulèvement de la ligne de base au pied de la bande autour de 2900 cm^{-1} . Ce changement est visible aussi bien sur la solution de nitrate que sur celles des halogénures et n'apparaissait sur aucun des spectres de solutions étudiées jusqu'à présent. Il pourrait donc s'agir d'une signature du cation NH_4^+ .

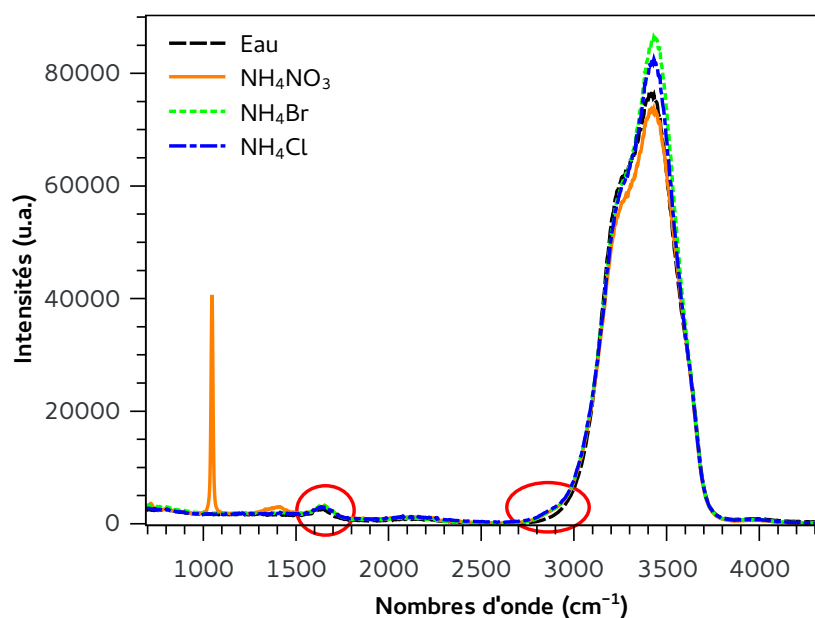


FIGURE 3.21 – Spectres Raman de plusieurs sels d'ammonium (NH_4NO_3 , NH_4Cl , NH_4Br) de concentration 1 mol/L et comparaison avec le spectre de l'eau.

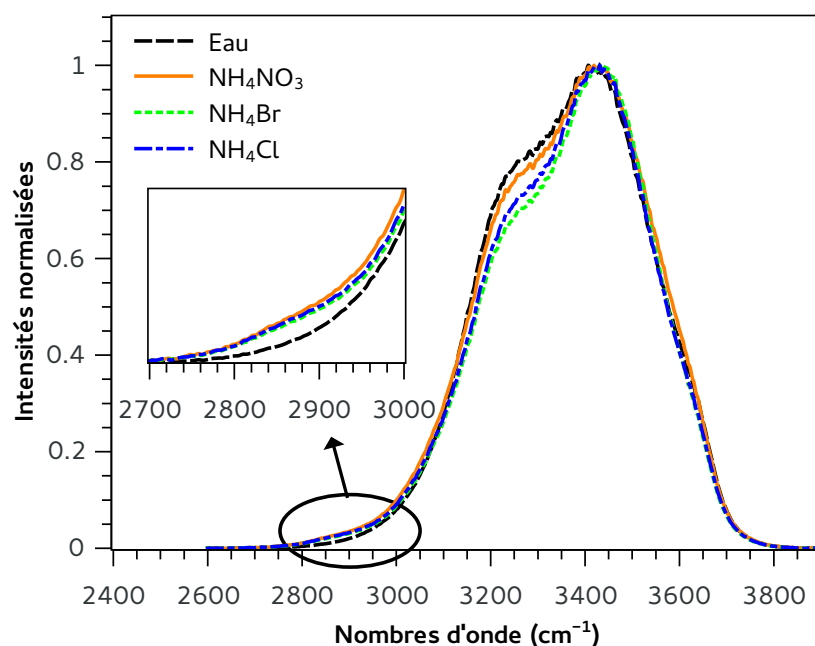


FIGURE 3.22 – Influence des sels d'ammonium sur la bande OH-SB normalisée (1 mol/L).

La bande OH-BB est également modifiée de façon quasi-similaire sur les différents spectres d'ammonium. Ainsi, on voit sur la figure 3.23 que la bande s'élargit au niveau des hautes fréquences vers 1700 cm^{-1} par rapport au spectre de l'eau, alors que la partie située aux basses fréquences est commune pour tous les spectres et n'est pas perturbée.

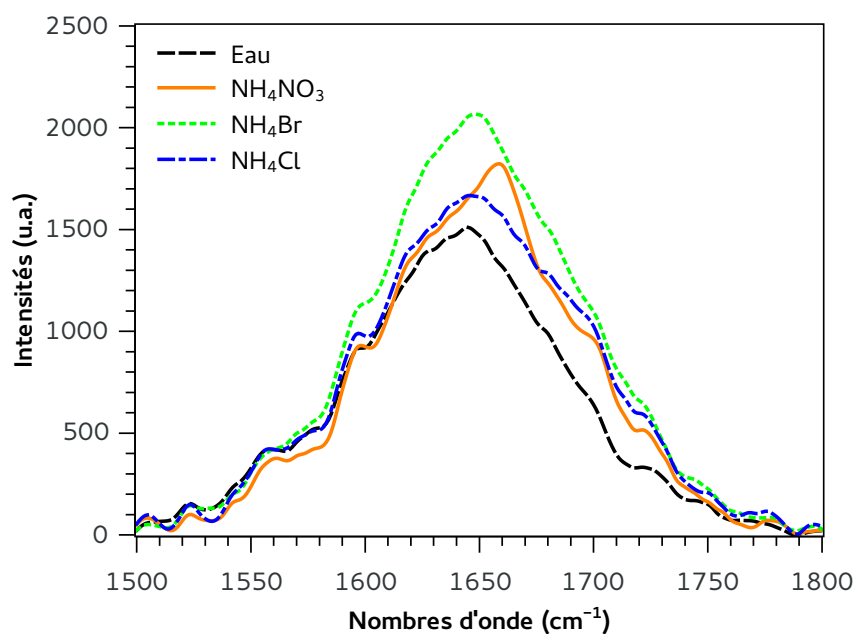


FIGURE 3.23 – Influence des sels d'ammonium sur la bande OH-BB (1 mol/L).

Nous avons constaté jusqu'à présent des changements dans l'intensité de la bande OH-BB selon le type d'halogénures ou de la concentration, mais jamais d'élargissement. Là encore, il pourrait s'agir d'une signature propre au cation ammonium.

3.4.2 Spectre à l'état solide

Afin de déterminer l'origine de ces perturbations vraisemblablement causées par le cation NH_4^+ , des spectres de sel d'ammonium à l'état solide ont été enregistrés. L'ion NH_4^+ est tétraédrique et appartient au groupe de symétrie T_d . On s'attend donc à obtenir 4 modes fondamentaux : $1A_1 + 1E + 2F_2$ [62]. Les modes $\nu_1(A_1)$ et $\nu_3(F_2)$ correspondent respectivement aux élongations symétriques et antisymétriques de la molécule, et $\nu_2(E)$ et $\nu_4(F_2)$ correspondent aux deux différents modes de pliage de la molécule (cf. figure 3.24). Le mode $\nu_2(E)$ est doublement dégénéré et les modes $\nu_3(F_2)$ et $\nu_4(F_2)$ sont triplement dégénérés, ce qui correspond bien, en ajoutant $\nu_1(A_1)$, aux 9 modes de vibration attendus ($3N-6$ avec $N=5$ pour l'ammonium).

La figure 3.25 montre les spectres Raman de sels de chlorure et de bromure d'ammonium. En se basant sur la littérature [63, 64] pour attribuer les modes de vibrations principaux de l'ion NH_4^+ , on constate que les deux sels d'ammonium donnent le même nombre de modes de vibration mais légèrement décalés en position. Le spectre du bromure d'ammonium est décalé vers les basses fréquences car l'anion Br^- étant plus gros que Cl^- , contraint davantage les vibrations des liaisons internes de l'ion NH_4^+ .

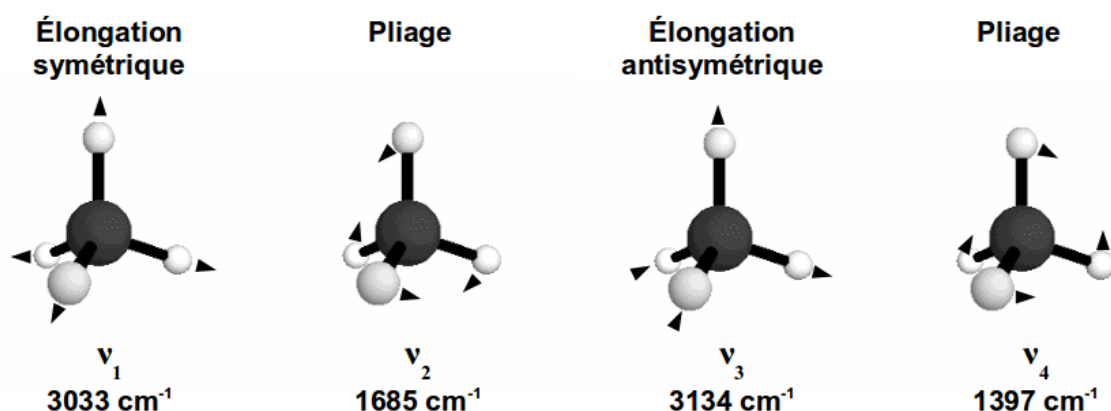
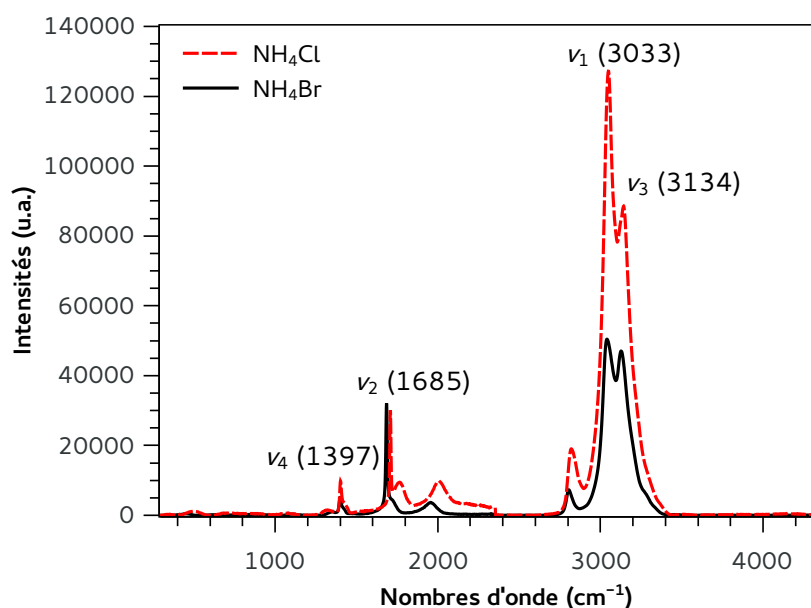


FIGURE 3.24 – Modes de vibration de l'ion libre ammonium.

Les autres pics observés correspondent aux harmoniques des modes de réseau $\nu_5(F_2)$ et de libration $\nu_6(F_1)$ se trouvant à basses fréquences [65]. Les positions de ces raies correspondent ainsi à des combinaisons de ces différents modes de vibrations $\nu_5 + \nu_6$, $2\nu_6$, $3\nu_6$, etc. [62, 66].

FIGURE 3.25 – Spectres Raman du bromure (NH_4Br) et du chlorure (NH_4Cl) d'ammonium à l'état solide.

On remarque que la bande la plus intense comportant les modes ν_1 et ν_3 est située vers 3000 cm^{-1} , ce qui correspond au changement de profil constaté autour de 2900 cm^{-1} sur la bande OH-SB des spectres de solutions d'ammonium. De la même façon, on trouve le mode ν_2 à 1685 cm^{-1} qui correspond également à la modification observée sur la partie hautes fréquences de la bande OH-BB autour de 1700 cm^{-1} .

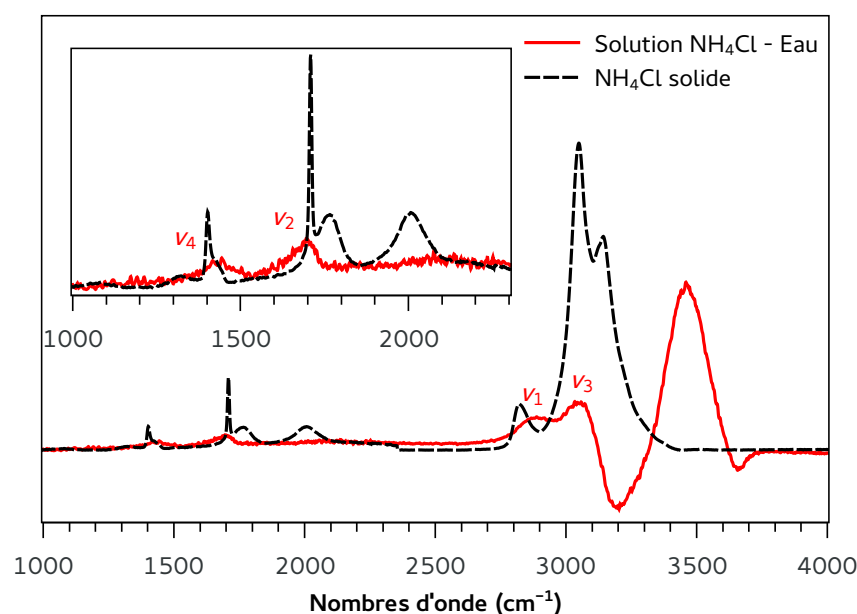


FIGURE 3.26 – Comparaison entre le spectre Raman du NH_4Cl à l'état solide et le spectre différence entre une solution de NH_4Cl et l'eau.

La figure 3.26 compare le spectre du chlorure d'ammonium à l'état solide avec le spectre différence entre une solution de chlorure d'ammonium et l'eau. En superposant les deux spectres, on retrouve bien sur le spectre différence la correspondance entre les modes de vibrations en accord avec la littérature [67], notamment vers 2900 cm^{-1} avec deux bandes à 2880 et 3050 cm^{-1} qui correspondent aux modes ν_1 et ν_3 , une bande à 1697 cm^{-1} pour le mode ν_2 et également une bande vers 1430 cm^{-1} pour le mode ν_4 . Enfin, les perturbations visibles à 3200 , 3460 et 3660 cm^{-1} sont dues à l'influence de l'anion Cl^- sur la bande OH-SB.

Les effets de l'ammonium que nous avons pu remarquer sur le spectre de l'eau sont donc dus aux signatures directes du cation NH_4^+ qui sont dissimulées dans les bandes OH-SB et OH-BB. Ces modifications visibles sur les bandes de l'eau ne sont pas liées à la rupture de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau comme dans le cas des sels d'halogénures car l'ion ammonium possède une structure tétraédrique et s'insère facilement dans la structure de l'eau. Elles sont dues aux modes de vibration internes de l'ion NH_4^+ .

3.4.3 Étude en concentration

Nous avons donc trouvé une signature du cation ammonium NH_4^+ . Cette signature est directe mais se trouve dans la bande OH-SB. Regardons à présent l'influence de

la concentration sur cette signature et voyons si, tout comme pour les anions étudiés précédemment, un étalonnage est possible afin de quantifier l'ion NH_4^+ . Pour cela, plusieurs solutions de chlorure, de bromure et de nitrate d'ammonium ont été préparées à différentes concentrations de 250, 500, 750 et 1000 mM.

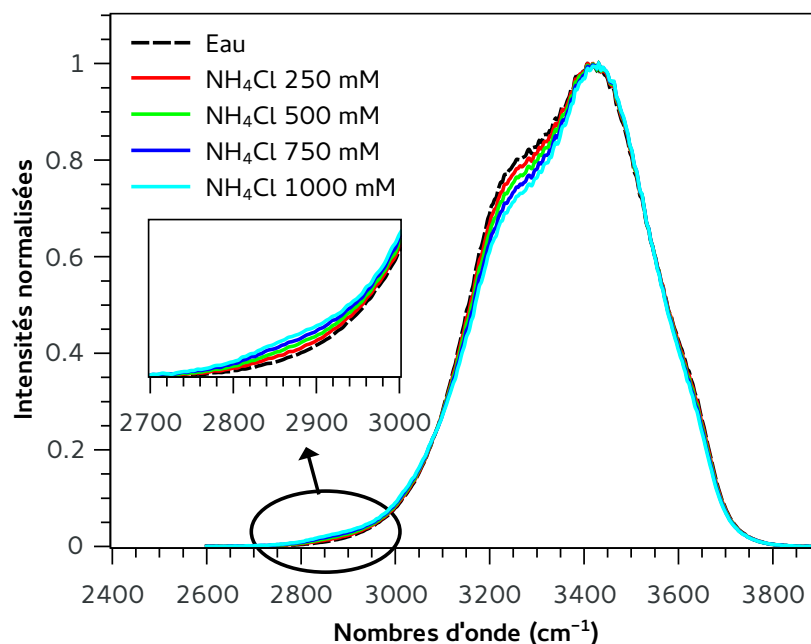


FIGURE 3.27 – Évolution de la bande OH-SB avec la concentration de chlorure d'ammonium.

La figure 3.27 montre la bande OH-SB de solutions de chlorure d'ammonium normalisée pour les différentes concentrations. On retrouve la signature du cation NH_4^+ autour de 2900 cm^{-1} ainsi que la perturbation de l'anion Cl^- provoquant une baisse d'intensité de la bande autour de 3200 cm^{-1} . En se focalisant autour de 2900 cm^{-1} , on constate que l'évolution de la bande avec la concentration se fait de manière monotone et permettrait d'obtenir un étalonnage.

On retrouve ces résultats pour les solutions de bromure et de nitrate d'ammonium comme le montre la figure 3.28 où l'on voit l'influence indirecte des anions Br^- et NO_3^- sur la bande OH-SB, ainsi que l'effet direct du cation NH_4^+ évoluant avec la concentration et qui permettrait un étalonnage pour chaque solution. Voyons s'il est possible d'obtenir un étalonnage commun afin de mesurer le cation NH_4^+ quelle que soit la solution (chlorure, bromure, nitrate etc.).

Pour cela, l'intensité I_{2860} de la bande à 2860 cm^{-1} a été choisi comme indicateur de concentration pour toutes les solutions d'ammonium et la figure 3.29 montre l'évolution de I_{2860} avec la concentration. Cette évolution est relativement linéaire et la régression

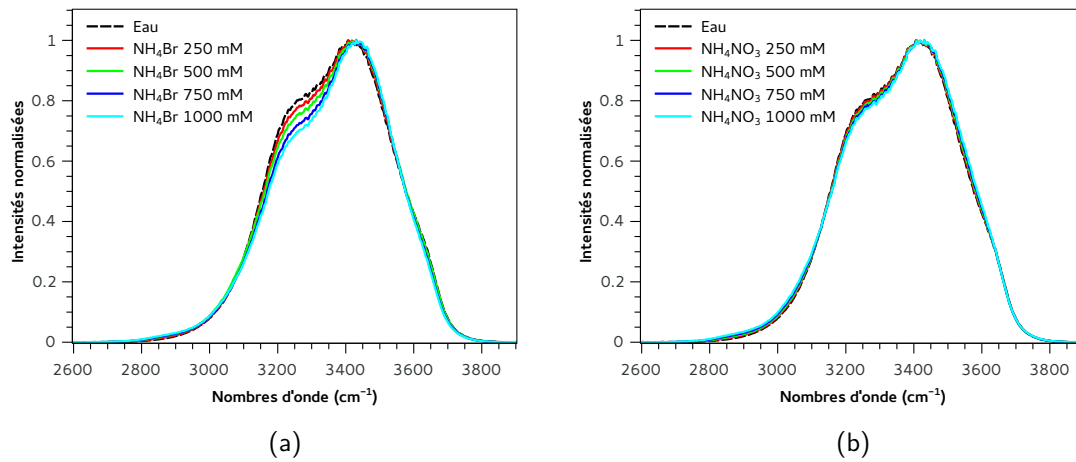


FIGURE 3.28 – Évolution de la bande OH-SB avec la concentration de (a) bromure d'ammonium et (b) nitrate d'ammonium.

donne un coefficient de 0,9607 pour une pente de $1,22 \times 10^{-5} \text{ mM}^{-1}$. Il est donc possible d'utiliser cette signature sur la bande OH-SB autour de 2900 cm^{-1} pour détecter et quantifier le cation ammonium NH_4^+ dans une solution.

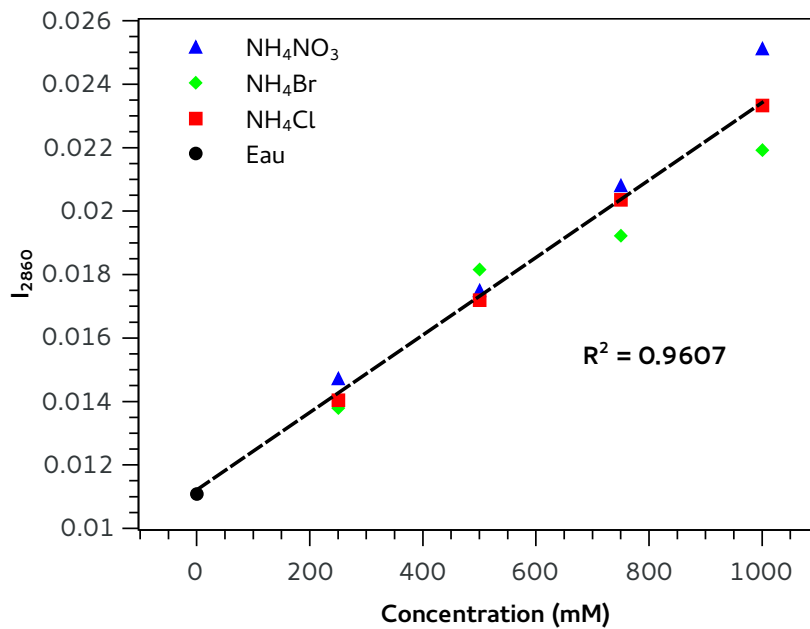


FIGURE 3.29 – Évolution de l'intensité à 2860 cm^{-1} en fonction de la concentration d'ammonium pour des solutions de chlorure, bromure et nitrate d'ammonium.

La limite de détection LD a ensuite été calculée selon :

$$LD = \frac{k \cdot C \cdot \sigma_b}{I_{2860}^{NH_4} - \bar{I}_{2860}^{eau}} \quad (3.2)$$

où σ_b est l'écart-type des intensités à 2860 cm^{-1} de la bande OH-SB calculées sur une série de 10 spectres de l'eau (normalisés par I_{max}) et $\bar{I}_{2860}^{eau}$ la moyenne de ces intensités. $I_{2860}^{NH_4}$ est l'intensité à 2860 cm^{-1} d'un spectre d'une solution de nitrate d'ammonium à une concentration $C = 1000\text{ mM}$.

Avec un facteur $k = 3$, $\sigma_b = 7,5 \times 10^{-5}$, $\bar{I}_{2860}^{eau} = 9,6 \times 10^{-3}$ et une valeur d'intensité $I_{2860}^{NH_4} = 2,5 \times 10^{-2}$ pour $C = 1000\text{ mM}$, on obtient pour l'ion ammonium une limite de détection $LD = 14,6\text{ mM}$ (soit 263 mg/L) et une limite de quantification $LQ = 3,3 \times 14,6 = 48,2\text{ mM}$ (soit 869 mg/L).

La limite de détection de l'ion ammonium est supérieure à celles trouvées pour les anions polyatomiques de nitrates, sulfates et phosphates (toutes inférieures à 10 mM) donnant des pics caractéristiques. L'ammonium est par contre plus détectable que les ions nitrites et sulfites, donnant pourtant eux aussi des pics caractéristiques.

Une autre possibilité pour quantifier la concentration du cation ammonium NH_4^+ dans une solution pure serait alors de la déduire de la concentration en anion correspondant à travers l'équation bilan. Prenons par exemple une solution de nitrate d'ammonium de formule NH_4NO_3 dont le spectre est donné sur la figure 3.21 et sur lequel on observe aisément le mode de vibration principal de l'anion NO_3^- située à 1047 cm^{-1} . L'équation de dissolution de ce sel dans l'eau est la suivante : $NH_4NO_3 \rightarrow NH_4^+ + NO_3^-$, soit au final 1 mole d'ammonium pour 1 mole de nitrate. Ainsi, connaissant la concentration en anions NO_3^- à travers la méthode d'étalonnage décrite au chapitre précédent, on peut en déduire la concentration en cations NH_4^+ .

Cette solution alternative permettrait ainsi d'obtenir une meilleure sensibilité dans la mesure d'ammonium et de détecter des concentrations plus faibles comme le montre le tableau 3.4 qui compare les résultats d'étalonnage obtenus en utilisant les signatures de l'anion NO_3^- et du cation NH_4^+ . Néanmoins, cette méthode n'est valable que si l'on est certain d'être en présence d'une solution d'ammonium...

TABLEAU 3.4 – Comparaison des résultats d'étalonnage entre l'anion NO_3^- et le cation NH_4^+ .

Ion	Position	Sensibilité S	$LD (k=3)$
NO_3^-	1047 cm^{-1}	$3,1 \times 10^{-2}\text{ mM}^{-1}$	$1,8\text{ mM}$
NH_4^+	2860 cm^{-1}	$1,2 \times 10^{-5}\text{ mM}^{-1}$	$14,6\text{ mM}$

3.4.4 Étude en température

L'influence de la température sur la bande OH-SB de solutions d'ammonium a également été étudiée. Pour cela, une série de spectres Raman de solutions de nitrate d'ammonium a été enregistrée à des températures comprises entre 25 et 50°C. On retrouve, dans un premier temps, au niveau de la bande OH-SB la même influence de la température observée sur les spectres de l'eau ou de solutions de chlorures, à savoir un léger décalage de la bande vers les hautes fréquences ainsi qu'une baisse d'intensité autour de 3300 cm^{-1} comme le montre la figure 3.30 (a). Puis, dans un second temps, en observant la partie du spectre où se trouve la signature de l'ion ammonium située entre 2700 et 3000 cm^{-1} (cf. 3.30 (b)), on ne note aucune influence de la température sur cette bande attribuée à l'ion NH_4 . Tout comme pour les signatures directes des anions polyatomiques, l'effet de la température est négligeable dans le cas de l'ammonium (signature directe également), ce qui représente un avantage pour la détection et la mesure de cet ion, contrairement aux ions halogénures.

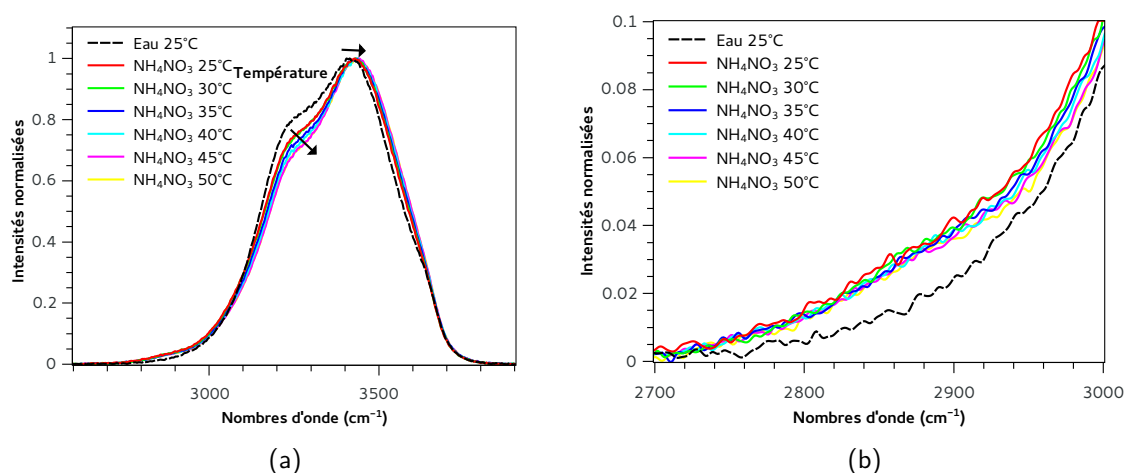


FIGURE 3.30 – Influence de la température sur la bande OH-SB de spectres de solutions de nitrate d'ammonium.

3.5 Étude des solutions mélanges

Nous avons pu réaliser un étalonnage en concentration pour tous les types d'ions étudiés jusqu'à présent (sels à signatures directes et halogénures) à partir de l'évolution des spectres des solutions salines. Les méthodes d'analyses de spectres proposées permettent d'obtenir une information quantitative sur des solutions pures, lorsqu'un seul sel

est dissout dans la solution. De ce fait, cette dernière partie s'intéresse à l'étude de solutions mélanges, afin de déterminer s'il est possible d'identifier et de quantifier plusieurs ions au sein d'une même solution.

3.5.1 Mélanges de sels à signatures directes

Dans le cas des sels à signatures directes, l'analyse d'une solution mélange est plutôt aisée. En effet, l'utilisation des différents pics caractéristiques situés dans la plage spectrale autour de 1000 cm^{-1} permet d'identifier les différents ions présents au sein d'une même solution. Cette identification se fait facilement sous réserve que la résolution spectrale du système Raman permette de différencier deux pics qui seraient très proche l'un de l'autre. Pour les substances étudiées ici (nitrates, sulfates, phosphates, nitrites, sulfites), la discrimination est possible. De même, la quantification de chacune de ces substances dans un mélange est également réalisable à l'aide des étalonnages spécifiques réalisés sur une série de spectres issus de solutions pures en utilisant l'intensité du pic caractéristique selon la méthode proposée au chapitre précédent. La figure 3.31 montre ainsi par exemple 3 spectres réalisés sur des solutions mélange de nitrate, sulfate et phosphate d'ammonium, préparées à des concentrations différentes de 10 et 20 g/L. On y voit l'évolution en concentration des pics correspondants aux anions nitrate (N), sulfate (S) et phosphate (P). La solution nommée "N20-S10-P10" contient 20 g/L de nitrate et 10 g/L de sulfate et de phosphate, la solution nommée "N10-S20-P10" contient 10 g/L de nitrate et de phosphate et 20 g/L de sulfate et la solution nommée "N10-S10-P20" contient 10 g/L de nitrate et de sulfate et 20 g/L de phosphate.

Nous allons dans cette dernière partie de ce chapitre nous focaliser sur les mélanges de sels qui donnent des signatures indirectes et qui perturbent la bande OH-SB de l'eau comme les halogénures.

3.5.2 Mélange de sels d'halogénures

Nous avons remarqué en étudiant l'influence de la concentration de plusieurs sels d'halogénures que seuls les anions perturbaient la bande OH-SB du spectre de l'eau. De ce fait, un étalonnage unique est possible pour chaque type d'halogénure (cf. figure 3.9). Ainsi, la mesure de la concentration en anions dans une solution mélange est tout à fait possible au sein d'une même famille d'halogénures. On peut par exemple mesurer la concentration en ion Cl^- dans un mélange composé de chlorures de sodium NaCl, de potassium KCl et de lithium LiCl. Ceci est également possible pour les autres familles

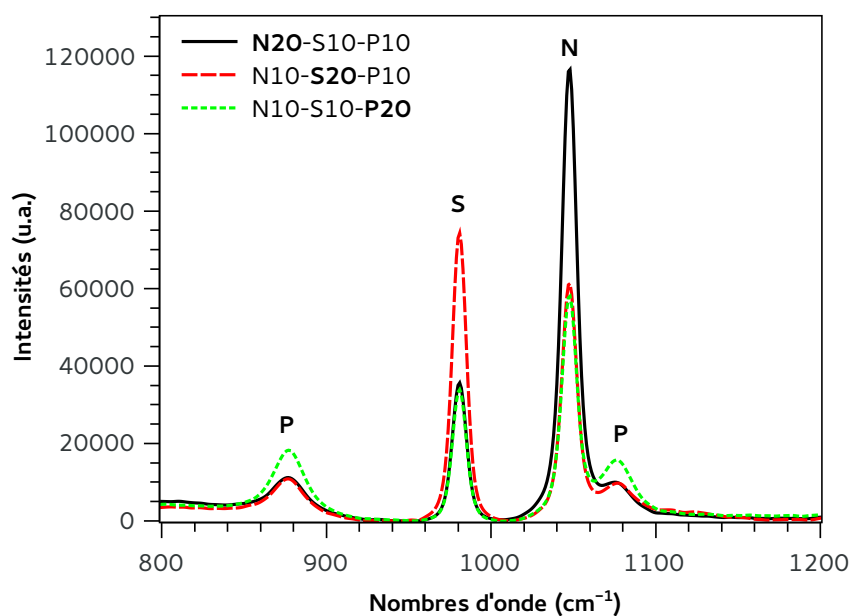


FIGURE 3.31 – Signatures directes de solutions de nitrate (N), sulfate (S) et phosphate (P) d'ammonium évoluant avec la concentration en anions.

d'halogénures (fluorures, bromures et iodures).

En revanche, dans le cas d'une solution mélange composée de différents halogénures, la mesure de la concentration n'est plus possible, du fait de la déformation de la bande OH-SB par l'ensemble des anions, et par conséquent, l'utilisation des droites d'étalonnages conduirait à des mesures erronées. La figure 3.32 montre ainsi la différence entre une solution de NaCl seule de concentration en anion Cl^- égale à 500 mM et une solution mélange de différents halogénures NaCl, NaBr et KI, de même concentration en anion Cl^- . Le profil de la bande OH-SB est complètement différent pour les deux solutions. Ainsi, si on choisit l'intensité maximale comme indicateur après normalisation par l'aire de la bande, on prédit une concentration en Cl^- très proche de la valeur théorique pour la solution de NaCl (503 mM) mais une concentration complètement erronée pour la solution mélange (1,77 M).

3.5.3 Mélange de sels d'ammonium

L'étude précédente concernant les solutions à base de sels d'ammonium a montré que le cation NH_4^+ signe à plusieurs endroits dans le spectre Raman, notamment vers 2900 cm^{-1} à la base de la bande OH-SB. Ces signatures peuvent donc être utilisées comme indicateurs de la présence de sels d'ammonium, et donc des cations NH_4^+ . Néanmoins, l'identification des anions correspondants reste plus que difficile et nous revenons dans

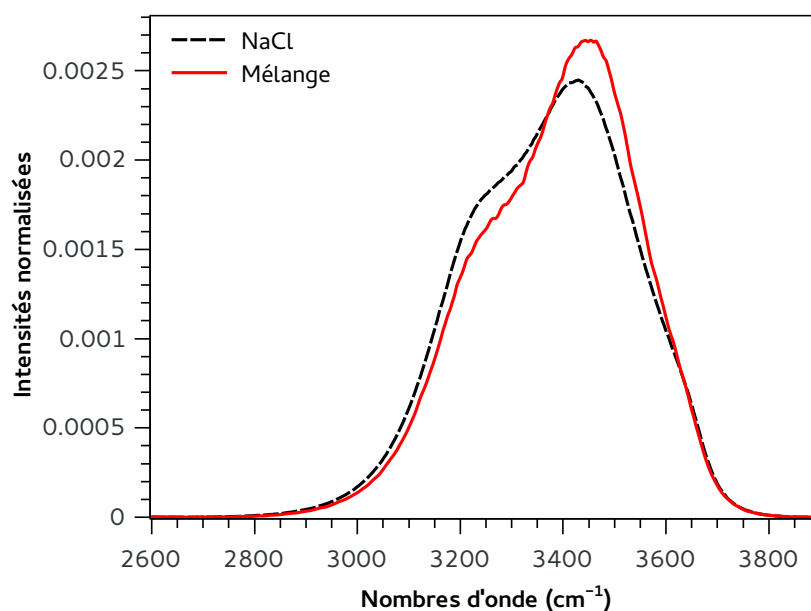


FIGURE 3.32 – Comparaison de la bande OH-SB entre une solution de NaCl et une solution mélange NaCl/NaBr/KI de mêmes concentrations en Cl^- (500 mM).

l'un des cas précédent :

- si l'anion est polyatomique (ex : NH_4NO_3), il donnera une raie caractéristique autour de 1000 cm^{-1} qui permet son identification.
- si l'anion est monoatomique comme pour les sels d'halogénures (ex : NH_4Br), sa présence aura une influence sur la bande OH-SB, mais il sera très difficile d'identifier l'anion en question.

Dans le cas d'un mélange de sels d'ammonium, il sera donc possible d'identifier l'ion NH_4^+ , voire de donner une valeur de la concentration en ammonium. L'identification et, a fortiori, la quantification des anions présents restent par contre globalement difficile.

3.5.4 Mélanges de tous types de sels

Une solution mélange a été préparée à base de chlorure de sodium (30 g/L) et de nitrate, sulfate et phosphate d'ammonium (50 g/L). Le spectre Raman de cette solution a été enregistré et la bande OH-SB est comparée ici avec celle d'une solution pure de chlorure de sodium dont la concentration en Cl^- est identique à celle de la solution mélange (30 g/L). On remarque d'une part sur la figure 3.33 que la bande OH-SB de la solution mélange est très perturbée par la présence des différents sels par comparaison avec le spectre de l'eau, mais aussi d'autre part que le profil de la bande est également très différent de celui de la solution de NaCl pure, de concentration en Cl^- pourtant

identique.

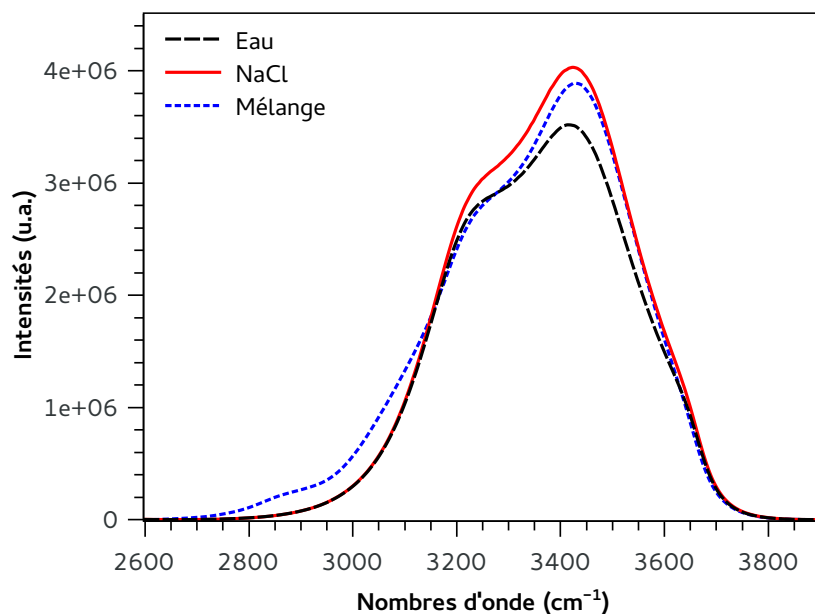


FIGURE 3.33 – Comparaison de la bande OH-SB entre une solution de NaCl pure à 30 g/L et une solution mélange NaCl/ NH_4NO_3 / NH_4HSO_4 / $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ de même concentration en Cl^- .

Cette différence se retrouve même après normalisation, quelle que soit la méthode utilisée comme le montre la figure 3.34 si bien que l'utilisation des droites d'étalonnages établies précédemment pour des solutions de NaCl est impossible. En effet, dans le cas de l'étonnage avec l'indicateur I_{max} par exemple, on trouve une erreur relative de 119% sur la prédiction des deux concentrations en Cl^- (solution de NaCl pure et solution mélange)...

3.6 Conclusion

Nous avons pu constater que les ions étudiés peuvent influencer de manière indirecte le spectre de l'eau en modifiant le profil des bandes OH-SB et OH-BB, qu'ils soient polyatomiques ou monoatomiques comme les halogénures. Pour ces derniers qui ne donnent pas de signatures directes, l'utilisation de la large bande OH-SB et des méthodes de normalisation permettent de les différencier à travers les positions du maximum de la bande et du point isobestique. De plus, la modification du profil de la bande OH-SB avec la concentration d'halogénure permet d'établir pour chaque anion des étalonnages fiables pour des mesures quantitatives (cf. figure 3.35).

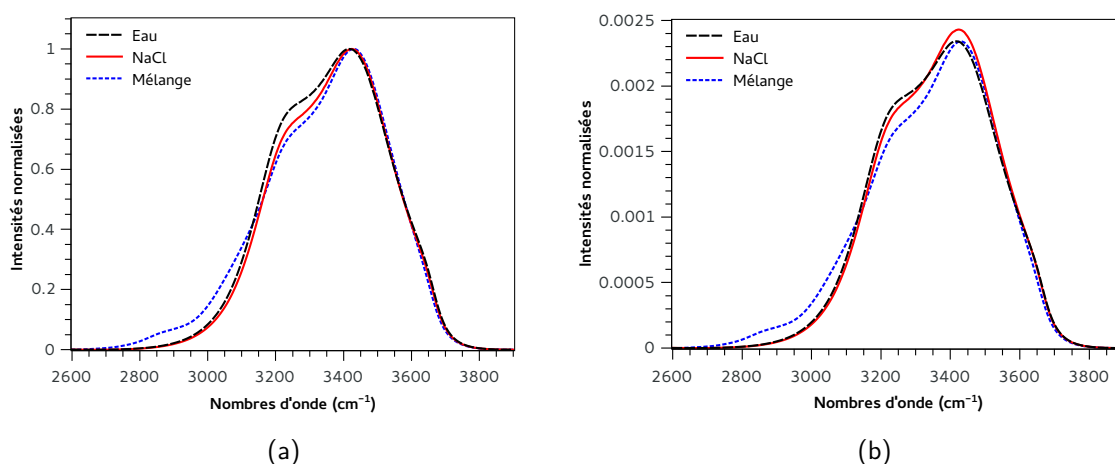


FIGURE 3.34 – Bande OH-SB d'une solution mélange après normalisation par (a) l'intensité maximale et (b) l'aire de la bande.

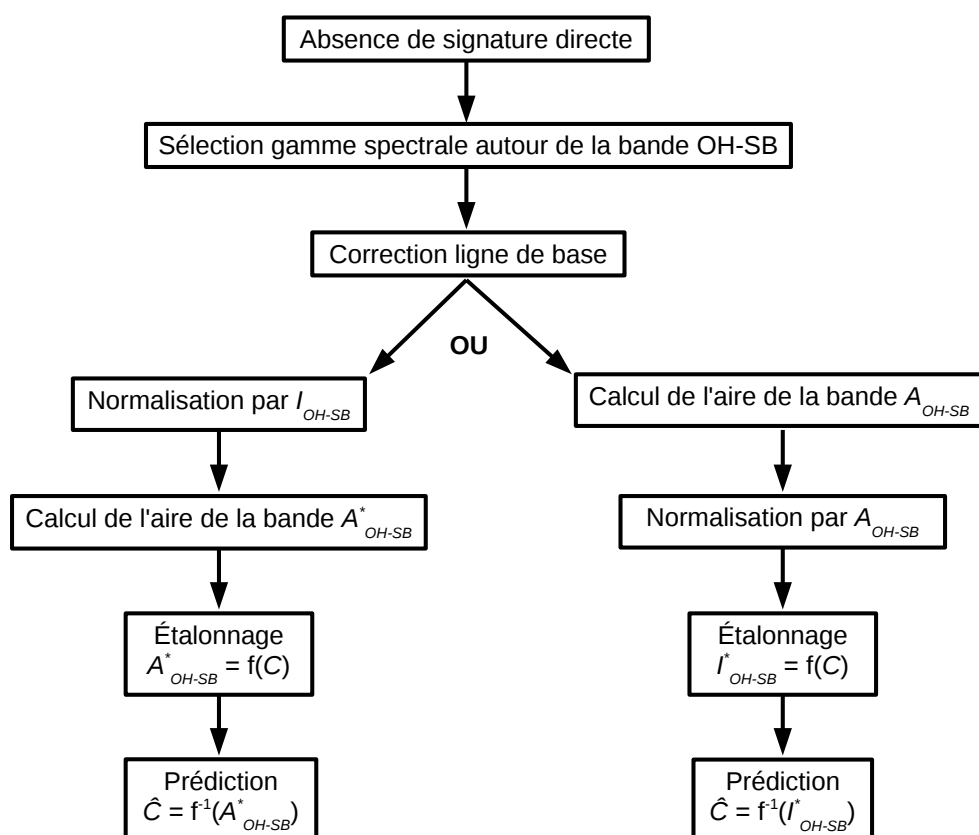


FIGURE 3.35 – Procédures pour le traitement des spectres de solutions ioniques à signatures indirectes en présence d'un seul anion.

Néanmoins, ceci reste possible dans le cas de solutions pures d'halogénures. En effet, pour des solutions mélanges, l'identification et la quantification deviennent très difficiles, voire impossibles, la bande OH-SB étant déformée par l'ensemble des ions présents en

solution. De plus, il s'avère que la température déforme également le profil de la bande OH-SB, ce qui ajoute une difficulté supplémentaire. Enfin, le cation ammonium NH_4^+ polyatomique donne une signature directe dissimulée dans la bande OH-SB qui peut être utilisée pour l'identification et la quantification malgré une sensibilité assez faible et qui complique encore l'analyse globale de la bande.

L'utilisation de la bande OH-SB permet donc l'accès à la mesure des anions halogénures par signatures indirectes ainsi que celle du cation ammonium par signature directe. Or, l'accès à ses nombreuses informations reste globalement difficile (déformation de la bande par l'ensemble des ions présents et par la température). La suite de ce travail tentera donc de remédier à ces différents points par l'utilisation de méthodes statistiques.

Chapitre 4

Apport des méthodes statistiques pour l'analyse de spectres

Sommaire

4.1	Introduction	101
4.2	Identification par analyse en composantes principales	101
4.2.1	Ions à signatures directes	102
4.2.2	Ions halogénures	104
4.2.3	Discrimination des cations	106
4.2.4	Composantes principales caractéristiques	108
4.3	Quantification par régression PLS	114
4.3.1	Application aux nitrates	114
4.3.2	Quantification des chlorures	120
4.3.3	Extension aux halogénures	123
4.4	Mélanges de solutions salines	126
4.4.1	Mesure de l'ion chlorure dans un mélange	126
4.4.2	Mélanges d'halogénures	129
4.5	Modèles de prédiction	131
4.5.1	Méthode de calibrations séparées	132
4.5.2	Méthode de calibration unique	134
4.5.3	Prédiction sur des solutions pures	134
4.5.4	Prédiction sur des solutions mélanges	136

4.6 Conclusion	137
--------------------------	-----

4.1 Introduction

L'analyse chimiométrique, terme introduit par Svante Wold dans les années 1970, inclut toutes les méthodes statistiques et mathématiques pour extraire le plus d'informations possible d'un jeu de données [12, 13, 14]. Généralement basées sur l'analyse d'un grand nombre de données, plusieurs méthodes peuvent être utilisées afin de classer ou de trier les échantillons selon l'évolution de certains critères ou paramètres. Ainsi, la chimiométrie appliquée au traitement spectral permet de mettre en évidence certaines évolutions au sein d'une série de spectres parfois invisibles à l'oeil nu, et de les relier à un paramètre (température, concentration etc.). La chimiométrie est beaucoup utilisée en spectroscopie infra-rouge [15, 16] ainsi qu'en spectroscopie Raman [17, 18]. Dans ce travail nous nous intéresserons principalement à deux méthodes, à savoir l'analyse en composantes principales (ACP) et la régression PLS (Partial Least Square, moindres carrés partiels) dont les principes sont détaillées en annexe C et verrons comment elles permettent d'identifier et de quantifier différents ions en solutions en créant des modèles de prédiction.

Les analyses statistiques (ou chimiométriques) utilisées au cours de ce travail ont été réalisées à travers des programmes développés sous environnement *R* tout comme les pré-traitements de spectres (cf. annexe D) à l'aide des librairies libres *FactoMineR* pour l'analyse en composantes principales et *pls* pour procéder aux régressions PLS.

4.2 Identification par analyse en composantes principales

L'ACP consiste à étudier la variabilité dans un jeu de données et à l'exprimer sous forme de composantes principales (PC pour *Principal Component*). Les composantes principales sont orthogonales entre elles et sont classées par ordre décroissant de variance exprimée. Ainsi PC_1 exprime la plus forte variation dans les données. Chaque spectre qui compose un jeu de données se voit également attribuer de coordonnées factorielles (*scores*) dans un nouvel espace défini par les composantes principales formant alors une nouvelle base orthogonale. Les spectres présentant des similitudes dans leur variation selon les composantes principales seront très proches dans cet espace (coordonnées identiques). Au contraire, des spectres présentant des variations très différentes seront très éloignés (coordonnées différentes).

4.2.1 Ions à signatures directes

Nous nous intéressons tout d'abord aux solutions ioniques donnant des signatures directes. Ainsi, l'analyse en composantes principales portera ici sur des spectres de solutions de nitrates (NaNO_3 et KNO_3), sulfates (K_2SO_4 et Na_2SO_4) et phosphates (Na_2HPO_4 et K_2HPO_4). Cette première partie permettra également de se familiariser avec la méthode ACP et l'interprétation des résultats.

Nous avons débuté par l'analyse d'un jeu de données composé de 6 spectres uniquement issus de trois familles de sels différents (nitrates, sulfates et phosphates) donnant chacun une signature spécifique autour de 1000 cm^{-1} . Les variances expliquées des cinq premières composantes issues de l'ACP sont données dans le tableau 4.1. La figure 4.1 montre la représentation des scores de chaque spectre selon les deux premières composantes principales trouvées, PC_1 et PC_2 .

TABLEAU 4.1 – Variances expliquées par chaque composante principale.

PC	Variance expliquée
PC_1	75,8%
PC_2	21,6%
PC_3	1,8%
PC_4	0,5%
PC_5	0,2%

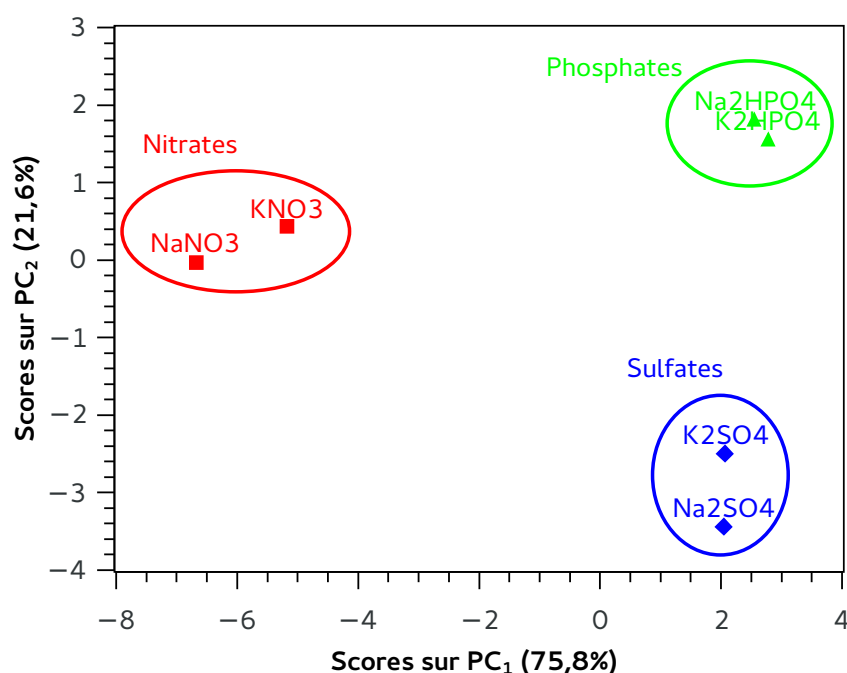


FIGURE 4.1 – Scores issus d'une ACP sur les spectres des ions à signatures directes.

On constate que l'ACP permet très nettement de différencier les spectres de même famille. Les spectres de nitrates, de sulfates et de phosphates sont regroupés ensemble selon leur famille car ils présentent de fortes similitudes entre eux (dus essentiellement aux signatures directes spécifiques à chaque anion), ou plus exactement de fortes différences avec les spectres des autres familles traduisent ici par une forte variabilité. La figure 4.2 représente les trois premières composantes principales. La composante de plus forte variabilité, PC_1 , présente un pic très intense à 1047 cm^{-1} qui correspond à la signature spécifique de l'anion nitrate. De la même façon, on trouve sur PC_2 , un pic intense situé à 981 cm^{-1} correspondant à la signature caractéristique de l'anion sulfate. Concernant PC_3 , on voit apparaître deux pics, qui n'étaient pas présents sur PC_1 et PC_2 , situés à 855 et 990 cm^{-1} correspondant aux ions phosphates. A noter que sur la figure 4.2 le signe des deux premières composantes a été volontairement changé ($-PC_1$ et $-PC_2$) de façon à obtenir des pics positifs pour l'interprétation.

On trouve également sur chaque composante, des pics inversés également situés aux positions des différents anions mais qui traduisent l'absence de la substance correspondante. Ainsi, sur PC_1 on trouve le pic intense de l'ion nitrate, mais également un pic inversé situé à la position de l'anion sulfate à 981 cm^{-1} , information utile pour la discrimination des spectres selon les familles comme nous le verrons plus tard dans le chapitre.

Enfin, même si il apparaît dans ce cas précis que chaque composante principale peut être associée à un anion en particulier (PC_1 pour les nitrates, PC_2 pour les sulfates et PC_3 pour les phosphates), ce raisonnement peut être dangereux et erroné car l'ACP n'a pas pour but d'associer une signature propre (par exemple le spectre du nitrate pur) à une composante précise, mais simplement à exprimer la variabilité dans un jeu de données. Nous y reviendrons également lors de l'analyse de solutions mélanges.

En plus des pics intenses visibles sur les composantes principales autour de 1000 cm^{-1} , on observe des perturbations entre 2600 et 3900 cm^{-1} correspondant à la modification de la bande OH-SB du spectre de l'eau par l'introduction de ces ions. Nous avons déjà observé au chapitre précédent que les ions à signatures directes perturbaient également la bande OH-SB. Nous retrouvons ce résultat ici, et constatons de plus que ces modifications visibles sur les composantes principales ne sont pas identiques pour chaque PC. Toujours en considérant que l'on puisse associer PC_1 à l'ion nitrate, PC_2 à l'ion sulfate et PC_3 à l'ion phosphate, l'ACP pourrait donc être un bon moyen de déterminer l'influence exacte de chaque ion sur la bande OH-SB, et donc sur l'agencement des molécules d'eau via les liaisons hydrogène.

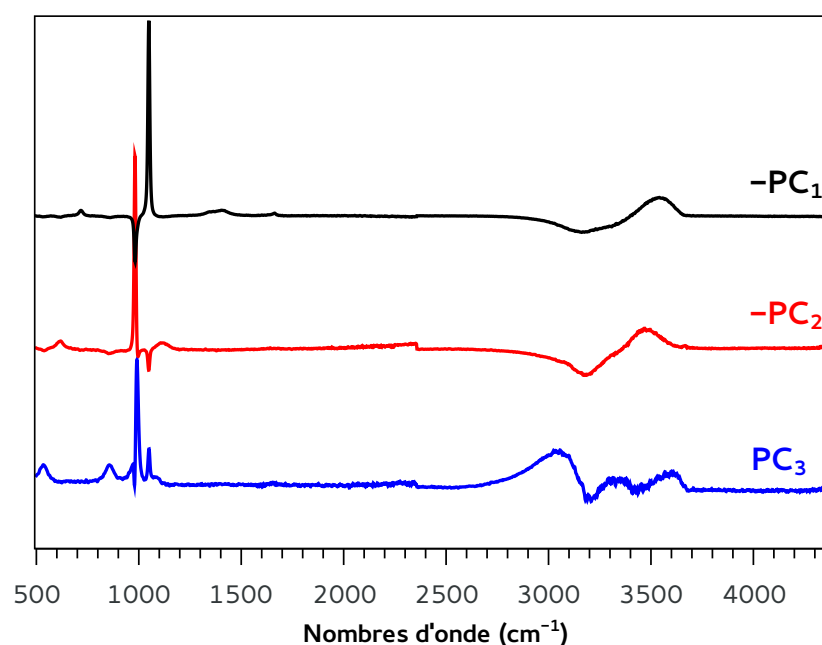


FIGURE 4.2 – Composantes principales issues d'une ACP sur les spectres des ions à signatures directes.

4.2.2 Ions halogénures

Pour chacune des quatre familles d'halogénures (fluorures, chlorures, bromures et iodures), plusieurs solutions de même concentration 1 mol/L ont été préparées à base de différents sels. Ainsi, nous pouvons étudier les solutions préparées à base des sels suivants :

- pour les fluorures : NaF, KF
- pour les chlorures : NaCl, KCl, LiCl, CaCl₂, MgCl₂, NH₄Cl
- pour les bromures : NaBr, KBr, NH₄Br
- pour les iodures : NaI, KI

Les spectres Raman de ces différentes solutions ont été enregistrés, ainsi que celui de l'eau. Dans le cas des halogénures, seule la bande OH-SB de l'eau sensible à leur présence nous intéresse (aucune signature directe). Ces spectres sont alors traités en corrigeant la ligne de base de la bande OH-SB (2600–3900 cm⁻¹) et en normalisant par l'intensité maximale (cf. figure 4.3).

De la même manière que dans la partie précédente, une ACP a été appliquée sur ce jeu de données. Les scores selon les deux premières composantes principales sont représentés sur la figure 4.4. On remarque que les données sont regroupées selon la famille d'halogénure et que les spectres sont rangés selon PC₁ dans l'ordre eau - fluorures - chlorures - bromures - iodures (le signe des scores n'ayant aucune importance dans une

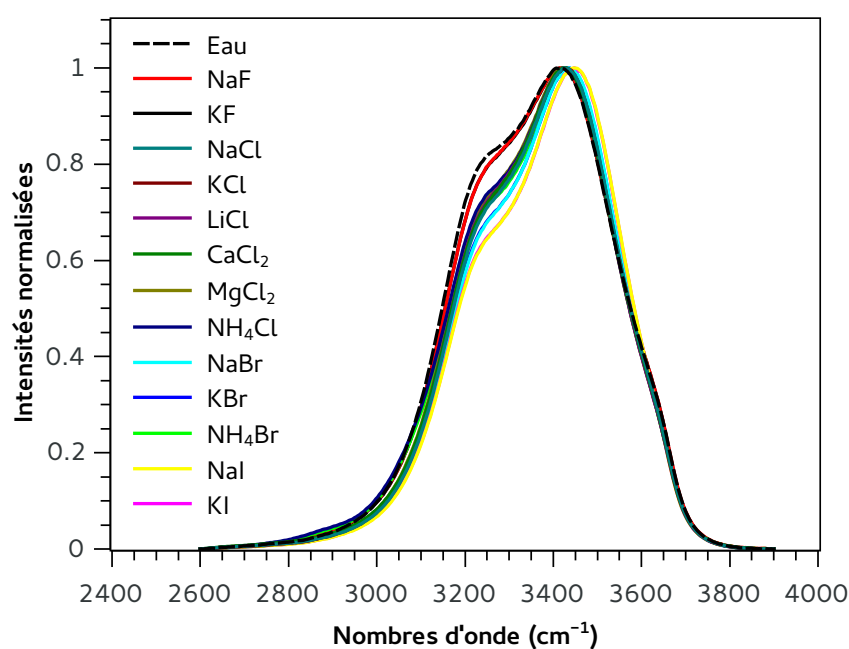


FIGURE 4.3 – Bandes OH-SB des halogénures étudiés normalisées à l'intensité maximale (1 mol/L).

ACP). Les fluorures ayant le moins d'influence sur la bande OH-SB se retrouvent proches du spectre de l'eau, et au contraire, les iodures qui modifient le plus la bande OH-SB sont les plus éloignés.

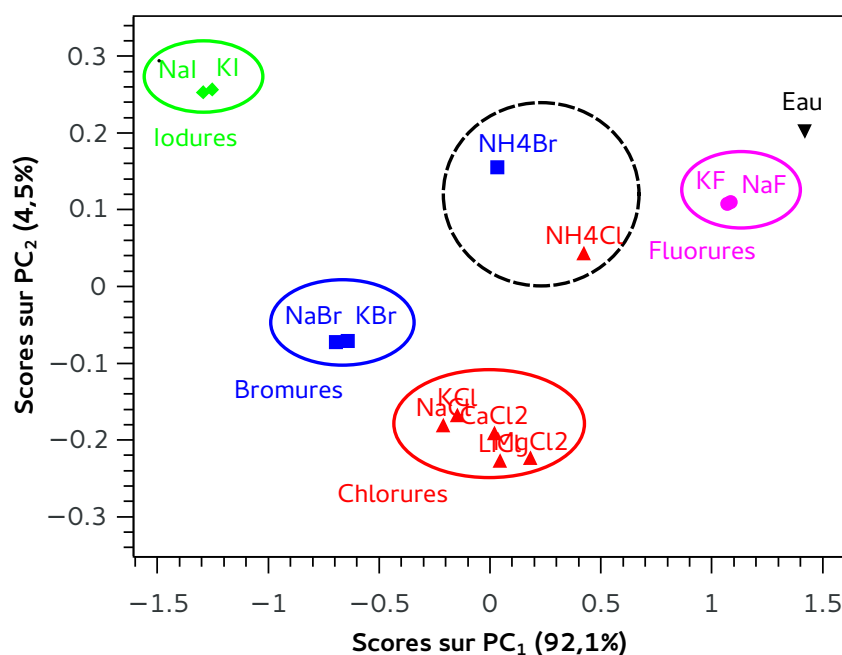


FIGURE 4.4 – Scores issus d'une ACP sur la bande OH-SB des spectres d'halogénures.

Nous remarquons aussi que deux individus, le bromure d'ammonium et le chlorure d'ammonium, ne sont pas regroupés avec leur famille respective. Ils se retrouvent au milieu de l'espace des scores sans être ni vraiment très proches l'un de l'autre, ni vraiment éloignés. Ces individus sont tous les deux des solutions d'ammonium, donc dans une famille privilégiant le cation et non l'anion.

La figure 4.5 montre les scores selon la première et la troisième composantes principales. On observe cette fois-ci clairement une séparation selon PC_3 entre ces deux individus de la famille ammonium et les autres (famille halogénures). De plus, toujours selon PC_3 , on remarque que NH_4Cl et NH_4Br possèdent des scores de valeurs très proches (0,35 et 0,32 respectivement) ce qui montre que selon cette composante, ces deux individus sont très peu différents. Leur point commun étant le cation ammonium NH_4^+ , nous pouvons en conclure que PC_3 reflète fortement l'influence de l'ammonium. En effet, la figure 4.6 montre les trois premières composantes principales issues de l'ACP et on observe sur PC_3 de fortes perturbations entre 2800 et 3000 cm^{-1} qui correspondent à l'influence de NH_4^+ sur la bande OH-SB comme étudiée au chapitre précédent.

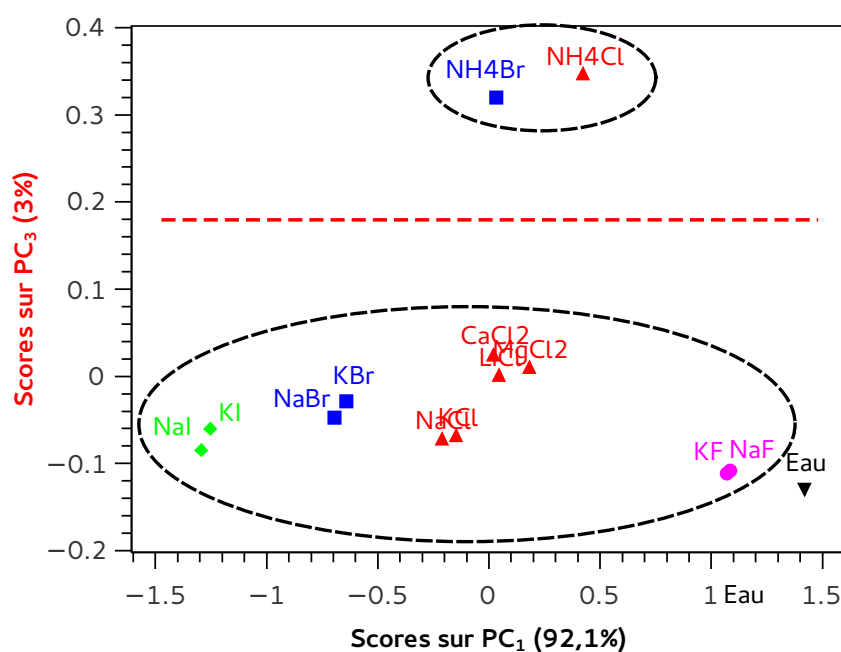


FIGURE 4.5 – Scores sur PC_3 en fonction des scores sur PC_1 .

4.2.3 Discrimination des cations

L'ensemble des anions étudiés perturbent de manière assez conséquente la bande OH-SB, qu'ils soient monoatomiques de la famille des halogénures, ou polyatomiques.

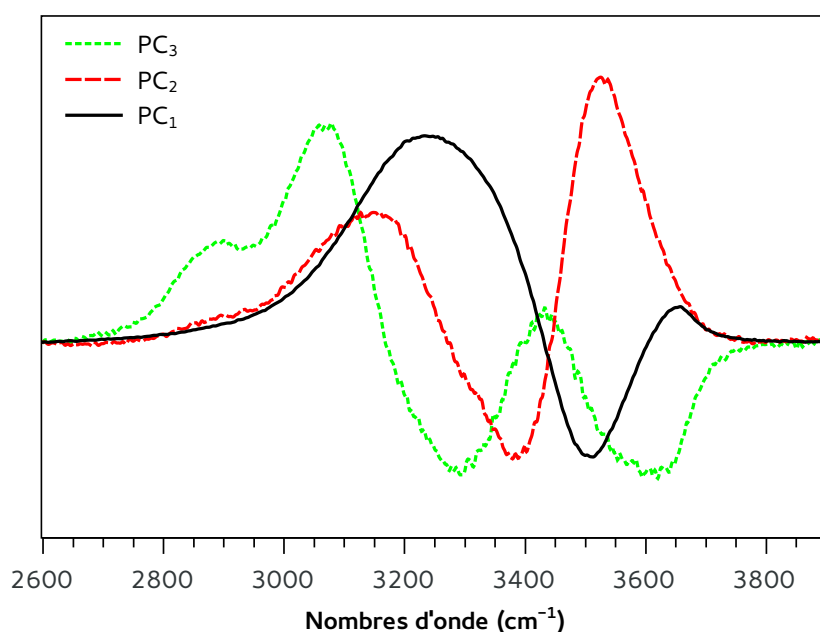


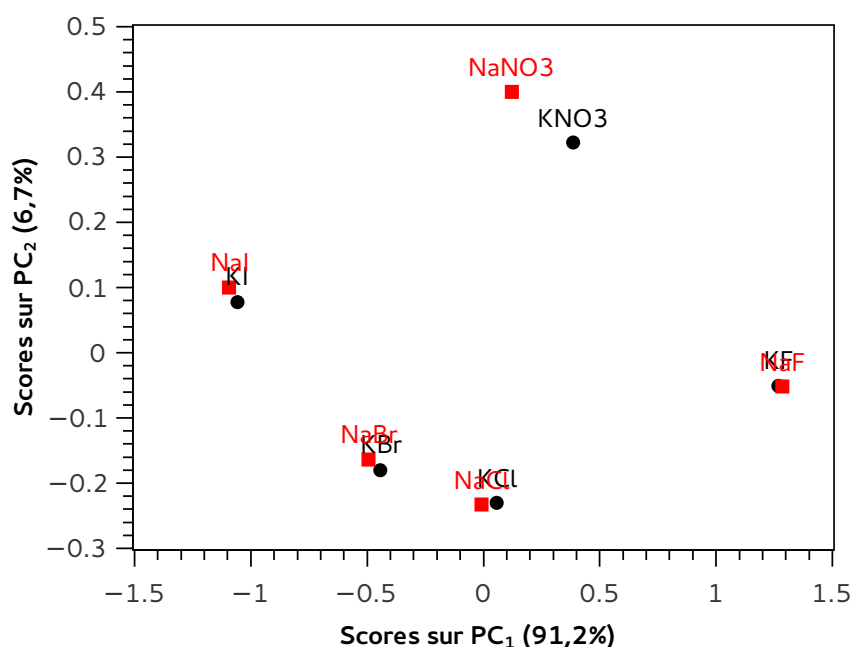
FIGURE 4.6 – Composantes principales issues d'une ACP sur les spectres d'halogénures.

De plus, nous avons constaté que le cation ammonium NH_4^+ modifie également fortement la bande OH-SB de par sa signature directe dissimulée vers 2900 cm^{-1} , ce qui s'observe aisément en appliquant une ACP. Les variations dans les jeux de spectres causées par les perturbations du cation ammonium sont du même ordre de grandeur que celles causées par les différents anions, si bien que les solutions d'ammonium se retrouvent généralement regroupées immédiatement selon PC_1 et PC_2 (voir figure 4.4 précédente). L'observation des composantes suivantes permet de les identifier encore plus nettement.

Dans cette partie on s'intéressera particulièrement aux cations monoatomiques qui ne possèdent pas de signature directe et n'influencent que très légèrement la bande OH-SB d'après la littérature (cf. chapitre 3). Une ACP a ainsi été appliquée sur les solutions salines suivantes ayant le cation Na^+ en commun : NaF , NaCl , NaBr , NaI , NaNO_3 , ainsi que sur d'autres solutions ayant le cation K^+ en commun : KF , KCl , KBr , KI , KNO_3 .

Le graphique des scores donné en figure 4.7 représentant les deux premières composantes ne permet pas de différencier les deux cations Na^+ et K^+ . En effet, les spectres sont regroupés dans un premier temps selon l'anion, c'est-à-dire selon les différentes familles : fluorures, chlorures, bromures, iodures et nitrates. On constate de plus que les fluorures et les nitrates sont légèrement à part des trois autres familles (chlorures, bromures, iodures) à cause de leurs effets différents sur la bande OH-SB conformément aux résultats des parties précédentes.

Afin de pouvoir observer une séparation entre les spectres possédant un cation dif-

FIGURE 4.7 – Scores sur PC_2 en fonction des scores sur PC_1 .

férent, il faut étudier la quatrième composante principale comme le montre la figure 4.8. PC_4 est représentée en figure 4.9. Le taux de variance expliquée par PC_4 est très faible et vaut 0,08%, ce qui montre que l'influence du cation sur la bande OH-SB est effectivement très faible et négligeable devant celle de l'anion. L'ACP reste un moyen d'observer son influence, ce qui montre néanmoins la pertinence de la méthode.

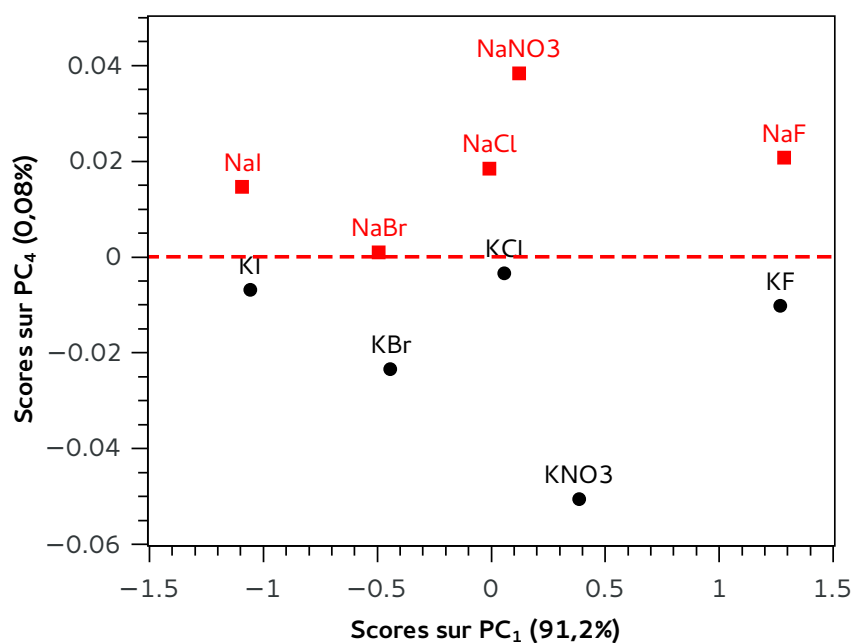
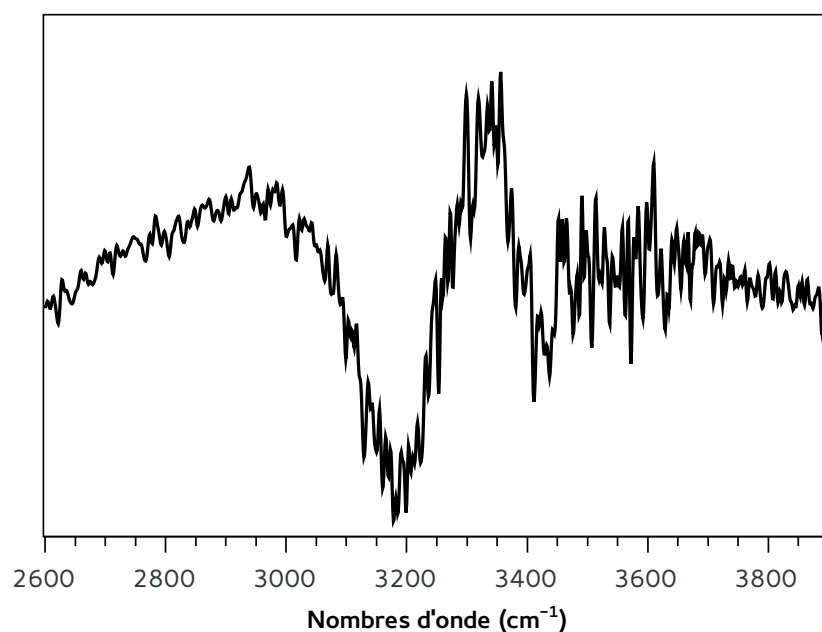
Les taux de variances expliquées sont données dans le tableau 4.2.

TABLEAU 4.2 – Variances expliquées par chaque composante principale.

PC	Variance expliquée
PC_1	91,2%
PC_2	6,7%
PC_3	2,1%
PC_4	0,08%
PC_5	0,01%

4.2.4 Composantes principales caractéristiques

Nous venons de constater que l'ACP permet de classer les spectres selon leur famille, aussi bien pour les solutions à signatures directes (familles des nitrates, sulfates, phosphates) dont les pics caractéristiques aident fortement l'analyse, que pour les sels d'halogénures (familles des fluorures, chlorures, bromures, iodures) en utilisant uniquement

FIGURE 4.8 – Scores sur PC_4 en fonction des scores sur PC_1 .FIGURE 4.9 – PC_4 sur la bande OH-SB qui permet de différencier les cations.

la bande OH-SB. Nous avons également observé que certaines composantes principales présentent des aspects similaires aux spectres réels et peuvent être caractéristiques d'une famille de sel, comme par exemple PC_1 dans le cas des nitrates ou des sulfates, ou encore PC_3 pour les sels d'ammonium lors de l'étude des halogénures. Cette partie consistera donc à essayer de trouver des composantes principales caractéristiques des différentes

familles de solutions qui permettront d'abord d'identifier aisément une solution inconnue, et ensuite d'apporter peut-être des informations sur l'agencement des molécules à travers la bande OH-SB.

L'idée consiste à appliquer une ACP sur un jeu de spectres issus d'une même famille de solutions pures variant en concentration. Ainsi, la première composante principale sera associée à la variation de la concentration puisque seul ce paramètre varie (tout autre paramètre étant fixé comme la température, la puissance laser par exemple). PC_1 traduira ainsi l'influence de la concentration sur les spectres Raman.

Les halogénures

L'étude porte d'abord sur les solutions d'halogénures. Pour cela, des solutions à forte concentration ont été préparées à des concentrations de 250, 500, 750 et 1000 mM pour chaque famille. Ces concentrations sont volontairement élevées (1000 mM de Cl^- équivaut à 35 g/L environ) dans le but d'accentuer l'effet des sels sur le spectre de l'eau. La figure 4.10 (a) montre la bande OH-SB des spectres de chlorures de sodium pour les différentes concentrations et la figure 4.10 (b) montre la première composante principale PC_1 qui résulte de l'ACP.

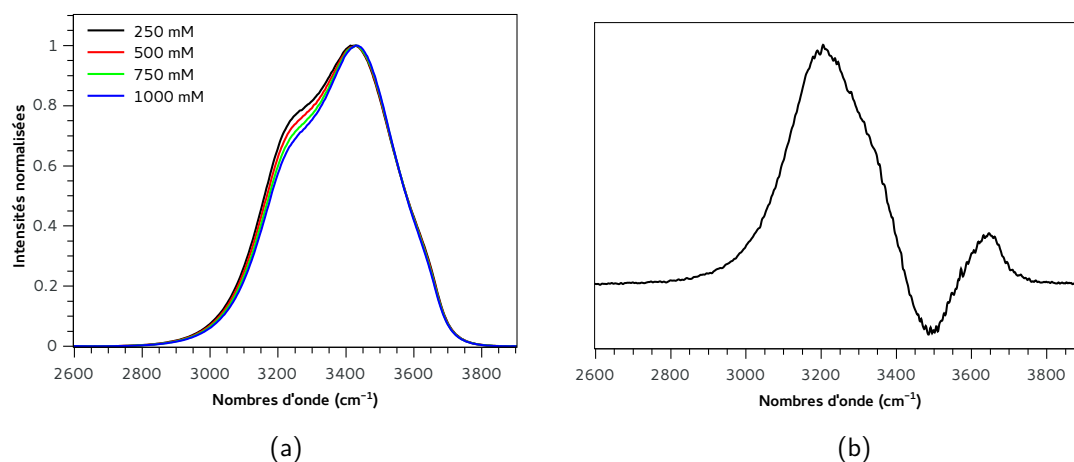
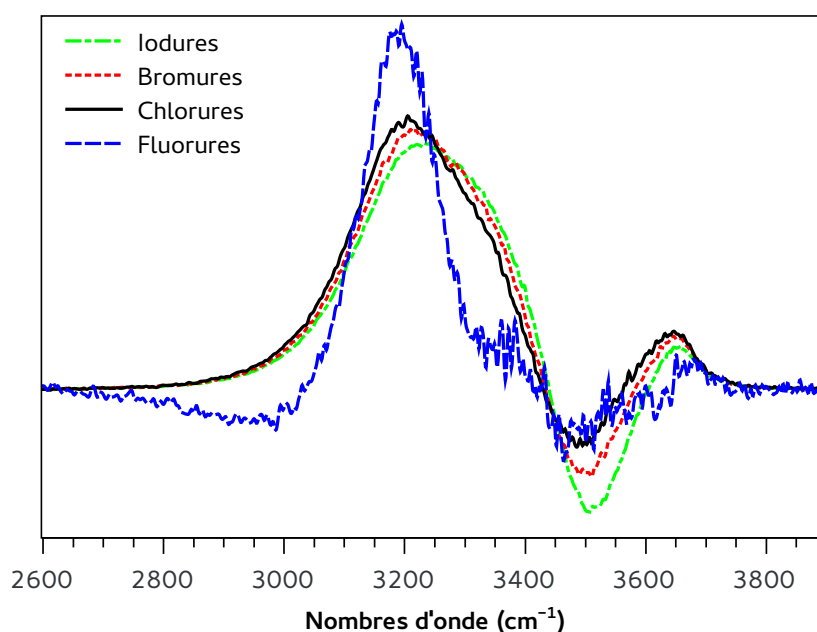


FIGURE 4.10 – (a) Évolution de la bande OH-SB avec différentes concentrations de chlorures et (b) première composante principale résultante (PC_1).

Le taux de variance expliquée par PC_1 est supérieur à 99,9%, ce qui montre que toute la variation ou presque dans le jeu des spectres, c'est-à-dire l'influence de la concentration de chlorure, est contenue dans cette première composante. Nous avons procédé de même pour les solutions de fluorures, bromures et iodures et les premières composantes principales sont montrés sur la figure 4.11 et les taux de variance expliquée sont données dans le tableau 4.3 pour chaque halogénure.

FIGURE 4.11 – PC₁ sur la bande OH-SB pour chaque famille d'halogénure.TABLEAU 4.3 – Variances expliquées par PC₁ pour chaque halogénure.

PC ₁	Variance expliquée
F ⁻	97,5%
Cl ⁻	99,9%
Br ⁻	99,9%
I ⁻	99,9%

On observe que les premières composantes principales pour les chlorures, bromures et iodures ont le même profil avec une large bande autour de 3200 cm⁻¹, une bande plus faible et inversée autour de 3500 cm⁻¹ ainsi qu'une plus petite autour de 3650 cm⁻¹. Ces trois familles ont donc une influence très semblable sur la bande OH-SB mais présentent néanmoins de légères différences visibles par un décalage vers les hautes fréquences ainsi que des évolutions en intensité.

La première composante principale provenant des fluorures est, quant à elle, complètement différente des trois autres. On observe une évolution différente autour de 3000 cm⁻¹, un pic plus fin et intense autour de 3200 cm⁻¹ et un second plus faible à 3350 cm⁻¹ ainsi que globalement un profil nettement différent. Nous avons déjà observé dans le chapitre précédent que les fluorures agissaient plus faiblement sur la bande OH-SB. Néanmoins ceci apparaissait par une intensité et un décalage de la bande OH-SB plus faibles que pour les autres halogénures. Nous retrouvons ici cet aspect par une composante principale PC₁ plus bruitée. Nous obtenons de plus un tout autre profil ce qui montre que l'anion F⁻ interagit effectivement d'une façon totalement différente avec les

molécules d'eau. Ceci est probablement liée à l'hydratation car la différence observée à 3000 cm^{-1} correspond au réseau DAA-OH dans lequel l'atome d'oxygène de la molécule d'eau forme deux liaisons hydrogène avec ses voisins. Or, ceci pourrait correspondre à la forme d'hydratation positive pour laquelle la molécule d'eau est fortement liée au cation (ou dans notre cas F^- qui possède une hydratation positive comme les cations) par l'atome d'oxygène justement.

Influence des anions polyatomiques

La même étude a ensuite été réalisée sur des spectres d'anions polyatomiques comme les nitrates, sulfates et phosphates, afin de mettre en évidence leurs influences respectives sur la bande OH-SB. Le taux de variance expliquée par PC_1 est donnée dans la tableau 4.4 pour chacune des familles.

TABLEAU 4.4 – Variances expliquées par PC_1 pour chaque anion polyatomique.

PC_1	Variance expliquée
NO_3^-	99,5%
SO_4^{2-}	99,7%
HPO_4^{2-}	94,3%

La figure 4.12 montre les PC_1 pour ces trois familles ainsi que celle des chlorures pour comparaison. On constate tout d'abord que les nitrates et les sulfates ont une influence sur la bande OH-SB similaire aux chlorures. On retrouve ainsi l'effet de balance avec des perturbations autour de 3200 cm^{-1} et de 3500 cm^{-1} ainsi qu'à 3650 cm^{-1} . On note une plus forte influence de la part des nitrates sur la partie à 3500 cm^{-1} . Puis, on observe un profil de PC_1 très différent dans le cas des phosphates, avec une perturbation qui débute autour de 3000 cm^{-1} , puis une série de perturbations entre 3200 et 3700 cm^{-1} .

Les anions polyatomiques perturbent bien la bande OH-SB, tout comme les ions d'halogénures. Ces perturbations peuvent être très proches de celles provoquées par les ions d'halogénures (sauf les fluorures) sans pour autant être totalement identiques comme pour les sulfates, et certaines, plus prononcées comme pour les nitrates. Puis, certains anions polyatomiques comme les phosphates modifient la bande OH-SB de manière complètement différente. Enfin, on observe également que les chlorures semblent modifier particulièrement la bande OH-SB autour de 3300 cm^{-1} puisque cette perturbation n'apparaît pas pour les sulfates et les nitrates. On retrouve cette perturbation également pour les bromures et les iodures.

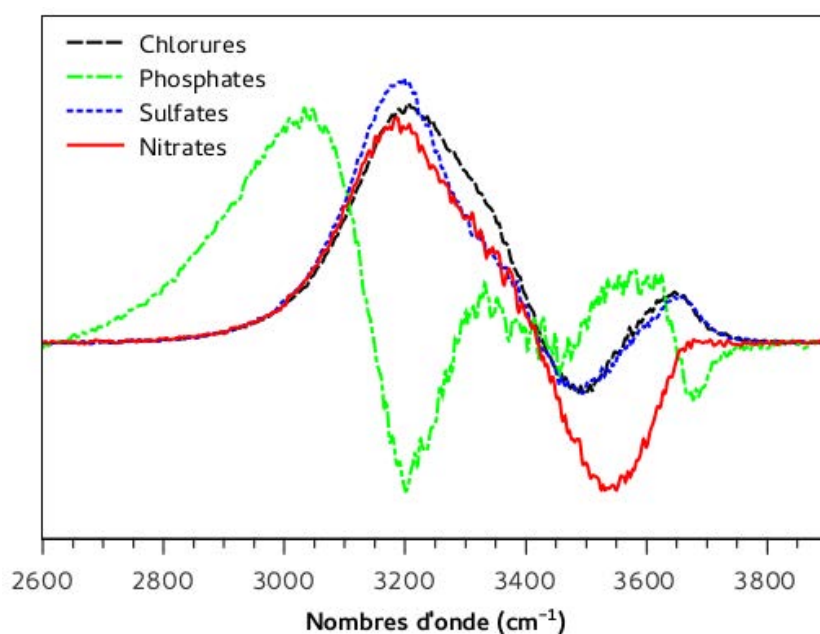


FIGURE 4.12 – PC₁ sur la bande OH-SB pour les familles des nitrates, sulfates et phosphates, et comparaison avec les chlorures.

Influence de la température

Enfin, cette dernière partie s'intéresse à l'influence de la température sur la bande OH-SB. En effet, quel que soit le type d'ion présent dans la solution saline, la bande OH-SB du spectre de l'eau est également perturbée par la température. Le but est d'étudier si cette perturbation est différente de celle causée par la présence d'ions et s'il est possible grâce à l'ACP de les différencier.

Une ACP a été appliquée sur une série de spectres Raman de température différentes comprises entre 25 et 50°C afin que la première composante PC₁ reflète la variation en température (la concentration étant fixée). Cette analyse a été réalisée pour trois familles de solutions salines : les nitrates, les sulfates et les chlorures. La figure 4.13 montre pour chacune des familles, la comparaison entre PC₁ issue d'une variation en concentration et d'une variation en température sur la bande OH-SB.

Les profils globaux des PC₁ sont très proches, ce qui montre que les influences de la température et de la concentration sont très similaires sur la bande OH-SB avec deux variations importantes autour de 3200 cm⁻¹ et de 3500 cm⁻¹ (effet de balance). Néanmoins, on remarque une différence importante autour de 3650 cm⁻¹. En effet, pour chacune des familles, si les PC₁ en concentration montrent une variation de la bande OH-SB, il n'en est rien des PC₁ en température. Ces deux paramètres agissent donc de manière différente sur cette partie de la bande qui correspond aux liaisons DDA-OH et

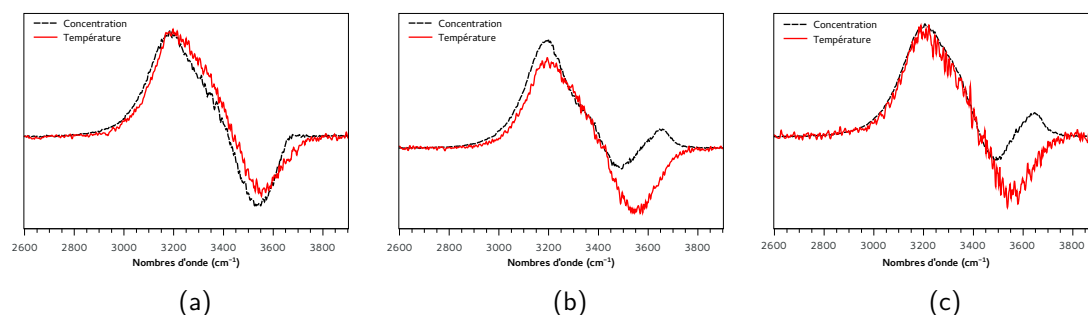


FIGURE 4.13 – Comparaisons des PC_1 issues d'une variation en concentration et en température sur la bande OH-SB pour (a) les nitrates, (b) les sulfates et (c) les chlorures.

à la molécule d'eau libre selon la déconvolution.

4.3 Quantification par régression PLS

À la différence des méthodes d'analyses classiques de spectres utilisées dans les chapitres précédents, les méthodes statistiques permettent de se passer de rechercher un indicateur particulier pour mesurer la concentration. Ainsi, la méthode de régression PLS utilisée dans ce travail permet d'établir une relation entre les variations d'un jeu de données présentes sur l'ensemble du spectre et une grandeur particulière (ici la concentration) afin d'établir un étalonnage ou un modèle de prédiction. Le principe de la régression PLS est donné en annexe C.

Dans cette partie nous allons établir des modèles de prédiction pour des solutions de nitrates et de chlorures afin de comparer les résultats avec ceux obtenus par les méthodes d'analyses classiques vues lors des chapitres précédents.

4.3.1 Application aux nitrates

Nous commençons par appliquer la méthode de régression PLS à un jeu de spectres de nitrate de sodium (NaNO_3) pour des concentrations allant de 10 à 100 mM (soit 620 mg/L à 6,2 g/L). Il s'agit du même jeu de spectres utilisé lors de l'étude quantitative du chapitre 2. Nous allons comparer la méthode classique utilisant l'intensité du pic caractéristique du nitrate pour l'étalonnage et la prédiction de la concentration avec la méthode statistique de régression PLS.

Pré-traitements

Nous comparons tout d'abord l'influence de différents pré-traitements de spectres sur la régression PLS. En effet, pour optimiser les résultats et permettre d'augmenter les performances du modèle de prédiction que l'on cherche à établir, des méthodes de pré-traitements ainsi qu'une sélection de variables sont souhaitables sur le jeu de données avant de procéder à la régression PLS [68, 69, 70].

Une régression PLS a été appliquée sur le jeu de données traité selon différentes méthodes de normalisation et différentes gammes spectrales. Les paramètres d'évaluation (en validation) couramment employés R^2 , $RMSEV$ et $BIAS$ ont été calculés puis comparés dans le tableau 4.5. Le nombre de composantes principales est déterminé par la valeur minimale du $RMSEV$ (erreur quadratique moyenne en validation) servant de critère d'optimisation.

TABLEAU 4.5 – Comparaison des résultats d'une régression PLS en fonction de la gamme et du traitement spectral appliqué.

Plage (cm^{-1})	Normalisation	Nbr PC	R^2	$RMSEV$	$BIAS$
100 - 4350	-	4	0,8822	9,9 mM	2,3 mM
100 - 4350	SNV	3	0,9684	5,1 mM	-0,6 mM
500 - 4350	SNV	3	0,9838	3,7 mM	-0,6 mM
500 - 4350	I_{max}	4	0,9511	6,3 mM	-1,3 mM
500 - 4350	Aire	5	0,9734	4,7 mM	0 mM

Il en résulte que le traitement donnant la régression PLS la plus performante consiste à appliquer une transformation SNV après s'être affranchi des premières fréquences jusqu'à 500 cm^{-1} donnant un signal parasite (sélection de variables). En effet, le début du spectre laisse apparaître un signal assez bruité (cf. figure 4.14) probablement dû d'une part au filtre servant à couper la diffusion élastique (à 0 cm^{-1}), et d'autre part, au fait que l'on soit en bord de CCD, ce qui peut entraîner un signal fluctuant. Ce traitement permet d'obtenir un nombre de composantes principales minimal égal à 3, un meilleur coefficient R^2 de 0,9838, un $RMSEV$ de 3,7 mM et un faible $BIAS$ de -0,6 mM.

La figure 4.15 compare les résultats en validation du jeu de spectres de nitrate pour des concentrations allant de 10 à 100 mM avant et après traitements.

Ce résultat confirme que l'application de pré-traitements sur un jeu de spectres permet d'améliorer significativement les performances de la régression et que la transformation SNV donne de meilleurs résultats que les normalisations par l'intensité maximale et par l'aire du spectre. Ce traitement ainsi que la suppression des basses fréquences ($< 500 \text{ cm}^{-1}$) seront donc systématiquement appliqués pour les prochaines regressions PLS.

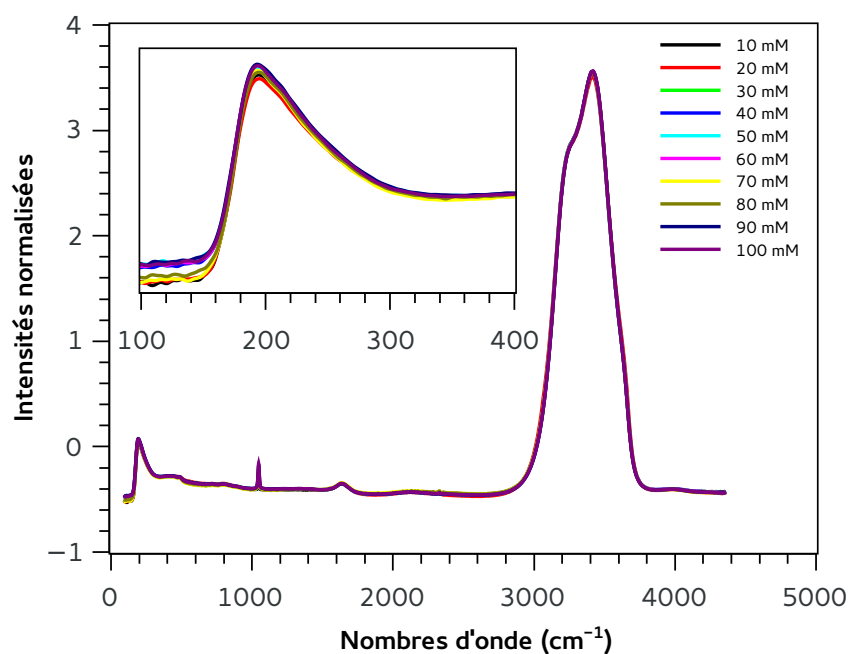


FIGURE 4.14 – Fluctuations des spectres aux basses fréquences, même après normalisation (SNV).

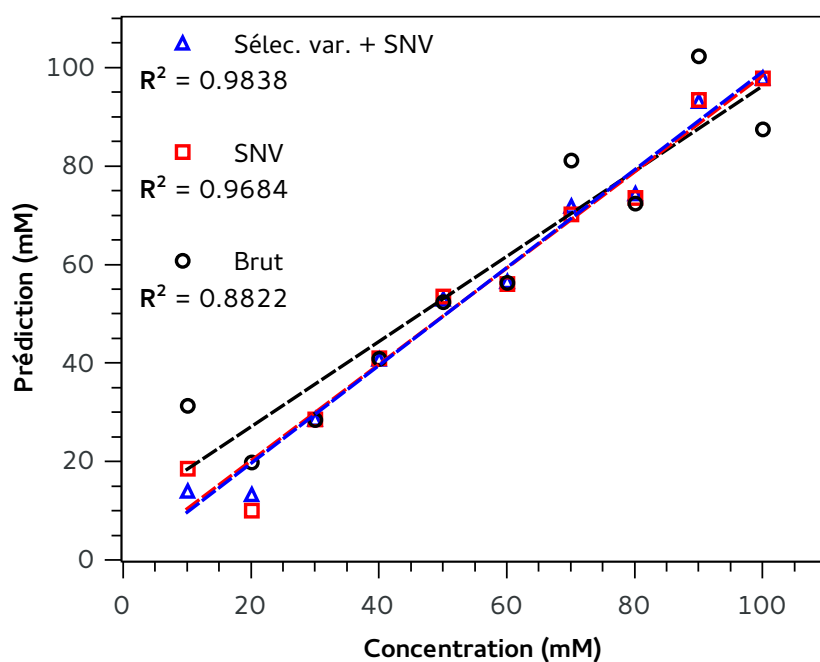


FIGURE 4.15 – Résultats d'une PLS en validation pour un jeu de spectres de nitrate de sodium pour des concentrations allant de 10 à 100 mM sans traitement, après transformation SNV et après sélection de variables ($500\text{--}4350\text{ cm}^{-1}$) suivie d'une transformation SNV.

Nombre de données et outliers

Les méthodes chimiométriques reposent sur une étude statistique des données. Il convient donc d'avoir un jeu de données conséquent. Plus il y aura un nombre important de données, c'est-à-dire de spectres Raman, plus la régression PLS sera fiable et robuste. Néanmoins, l'acquisition d'un grand nombre de données n'est pas toujours simple car cela nécessite d'acquérir de nombreux spectres Raman en faisant varier le paramètre à prédire, ici la concentration, et à réaliser plusieurs fois la même mesure à la même concentration (réplicats).

Nous utilisons ici le même jeu de spectres Raman obtenu sur des solutions de nitrate de sodium pour des concentrations allant de 10 à 100 mM. Chaque mesure a été doublée pour constituer un second jeu de données. L'ensemble des spectres a été pré-traité conformément aux résultats de la partie précédente en appliquant une transformation SNV après suppression des basses fréquences ($< 500 \text{ cm}^{-1}$).

En analysant la répartition des scores donnée sur la figure 4.16 on remarque tout d'abord la distinction entre les deux jeux de données mais surtout qu'un spectre correspondant à une concentration de 20 mM se retrouve à l'écart et peut donc être considéré comme une mesure aberrante (outlier).

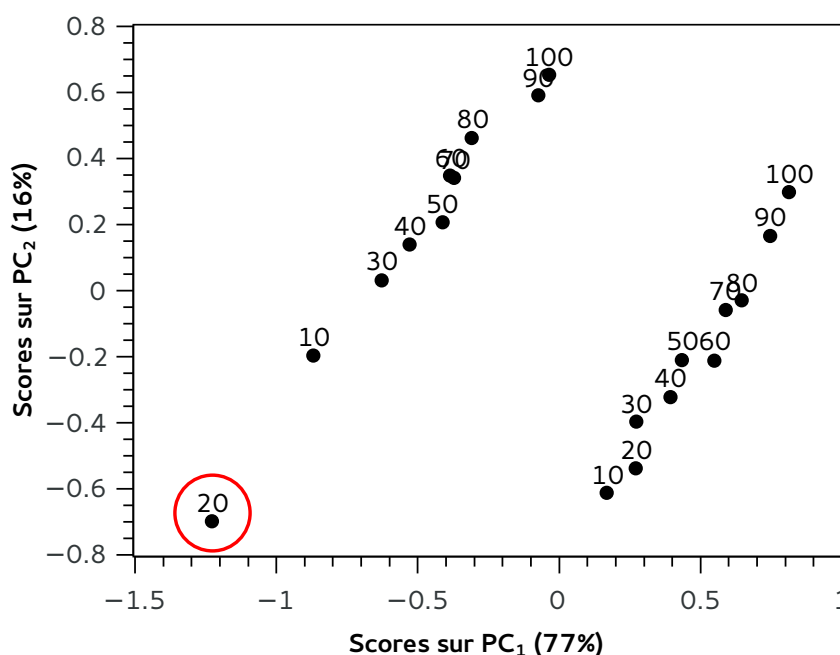


FIGURE 4.16 – Identification d'un outlier dans le jeu de données.

Une régression PLS a ensuite été appliquée sur le jeu n°1 de base, puis à nouveau sur le jeu n°1 après suppression de cet outlier (jeu n°1*), et enfin sur l'ensemble des

données (jeux n°1* et n°2). Les résultats sont résumés dans le tableau 4.6.

TABLEAU 4.6 – Comparaisons des résultats d'une régression PLS en fonction du nombre de données.

Jeu de données	Nbr PC	R^2	$RMSEV$	$BIAS$
n°1	3	0,9838	3,7 mM	-0,6 mM
n°1* (sans l'outlier)	3	0,9865	3,2 mM	0,4 mM
n°2	8	0,9954	1,9 mM	-0,2 mM

Nous constatons d'abord que la suppression de l'outlier permet d'obtenir de meilleurs résultats avec un R^2 passant de 0,9838 à 0,9865, un $RMSEV$ passant de 3,7 mM à 3,2 mM, et un $BIAS$ de 0,4 mM. Le nombre de composantes principales égal à 3 reste identique.

Puis, pour la régression PLS appliquée sur l'ensemble des spectres on constate que le nombre de composantes principales optimal passe à 8 et les résultats en sont bien meilleurs avec un R^2 à plus de 0,99 en validation et un $RMSEV$ descendant à 1,9 mM. Le $BIAS$ est également plus faible avec une valeur de -0,2 mM.

L'ajout d'un second jeu de données permet d'améliorer la qualité de la régression.

Modèle de prédiction

Pour réaliser le modèle de prédiction, nous utilisons l'ensemble des données précédentes que nous divisons en deux jeux afin d'utiliser une partie des données pour la calibration et la validation croisée, et l'autre pour la prédiction. 14 spectres sont ainsi utilisés pour l'établissement du modèle, et 5 spectres sont réservés pour la prédiction. La figure 4.17 montre les résultats de la régression PLS en calibration et en validation croisée par la méthode "leave-one-out" pour un nombre de composantes optimal de 6. Les résultats numériques sont également donnés dans le tableau 4.7.

TABLEAU 4.7 – Résultats de la régression PLS sur les solutions de nitrate en calibration et en validation.

Nbr PC=6	R^2	$RMSE$	$BIAS$
Calibration	0,9999	0,3 mM	0 mM
Validation	0,9889	2,9 mM	-0,5 mM

Puis, les 5 spectres du jeu de prédiction ont été analysés afin de déterminer les concentrations des solutions correspondantes grâce au modèle établi (cf. tableau 4.8).

Nous trouvons une erreur quadratique moyenne $RMSE$ de 1 mM contre 5,2 mM par la méthode classique et une erreur moyenne $\bar{\epsilon}$ de 0,9 mM contre 4,2 mM (cf. tableau 4.9).

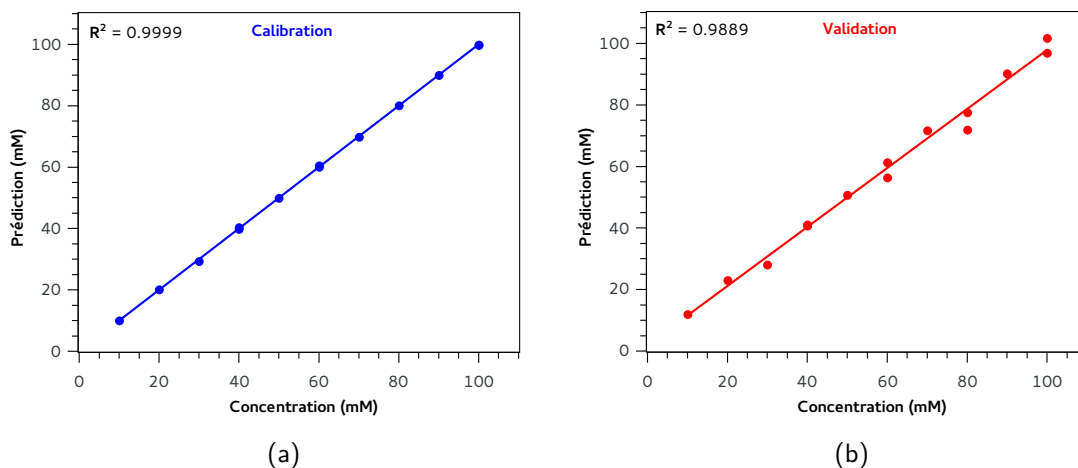


FIGURE 4.17 – Régression PLS sur les solutions de nitrate en (a) calibration et en (b) validation croisée.

TABLEAU 4.8 – Résultats en prédiction pour des solutions de nitrate.

Concentrations	Prédictions
10 mM	8,8 mM
30 mM	30,8 mM
50 mM	49,4 mM
70 mM	69,3 mM
90 mM	91,0 mM

Pour rappel, la méthode dite "classique" utilise l'intensité du pic caractéristique du nitrate normalisée à l'intensité de la bande OH-BB pour établir l'étalonnage en concentration.

La méthode PLSR permet donc d'améliorer nettement les performances du modèle de prédiction sur les solutions de nitrate avec une erreur *RMSE* cinq fois plus faible que celle obtenue par la méthode classique. La méthode statistique est également moins fastidieuse et plus rapide à mettre en place à travers un pré-traitement simultané de l'ensemble des spectres sur (quasiment) toute la gamme spectrale, sans avoir à rechercher de signatures caractéristiques et d'indicateurs de concentration particuliers.

TABLEAU 4.9 – Comparaison des résultats en prédiction sur les solutions de nitrate par la régression PLS et la méthode classique.

Méthode	<i>RMSE</i>	$\bar{\epsilon}$
Classique	5,2 mM	4,2 mM
PLSR (6 PC)	1,0 mM	0,9 mM

4.3.2 Quantification des chlorures

Nous passons dans cette partie aux solutions de chlorures afin de pouvoir également comparer la méthode de régression PLS à la méthode d'analyse classique. Pour cela nous disposons de 2 séries de spectres de NaCl de concentrations comprises entre 10 et 100 mM (soit 354 mg/L à 3,5 g/L), soit 20 spectres au total.

Analyse de la bande OH-SB

Une analyse en composantes principales a été effectuée en se focalisant d'abord uniquement sur la bande OH-SB comprise entre 2600 et 3900 cm^{-1} sensible à la concentration de l'anion Cl^- . Une correction de ligne de base a été appliquée sur la bande OH-SB avant normalisation par l'intensité maximale.

L'ACP a permis d'identifier 2 outliers dans la deuxième série. Il s'agit des spectres correspondants aux concentrations de 20 et 60 g/L qui ont donc été retirés. Deux jeux de données ont ensuite été constitués avec les 18 spectres restant permettant d'avoir un jeu de calibration formé de 13 spectres, et un jeu de prédiction formé de 5 spectres. La figure 4.18 montre les résultats de la régression PLS en calibration et en validation croisée pour un nombre de composantes optimal de 6 également. Les résultats numériques sont également donnés dans le tableau 4.10.

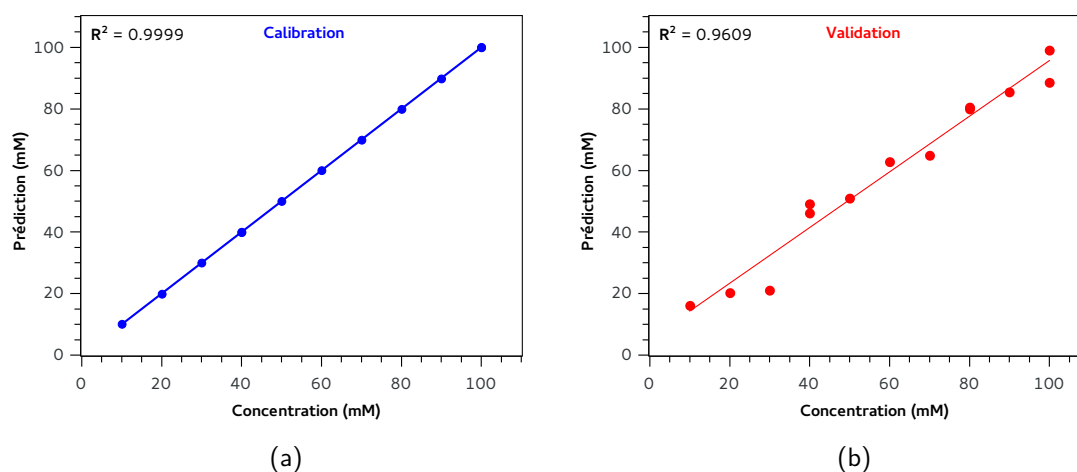


FIGURE 4.18 – Régression PLS sur les solutions de chlorure en (a) calibration et en (b) validation croisée en considérant la bande OH-SB.

De la même manière que pour les spectres de nitrate, les 5 spectres issus du jeu de prédiction ont été analysés afin de déterminer les concentrations des solutions correspondantes grâce au modèle établi (cf. tableau 4.11). Nous trouvons pour les chlorures une erreur quadratique moyenne $RMSE$ de 10,5 mM et une erreur moyenne $\bar{\epsilon}$ de 8,9 mM.

TABLEAU 4.10 – Résultats de la régression PLS sur les solutions de chlorure en calibration et en validation en utilisant la bande OH-SB.

Nbr PC=6	R^2	$RMSE$	$BIAS$
Calibration	0,9999	0,05 mM	0 mM
Validation	0,9609	5,7 mM	-0,3 mM

À noter que la valeur prédite de 30,7 mM pour une concentration de 50 mM présente un écart important qui peut s'expliquer par le faible nombre de données utilisé pour l'analyse PLS.

Pour comparer cette méthode avec la méthode classique, nous avons utilisé l'étalonnage réalisé au chapitre précédent pour le NaCl à faible concentration à l'aide de la première série de spectres (10-100 mM). Nous utilisons cet étalonnage afin de prédire les concentrations des 5 spectres du jeu de prédiction qui contient 2 spectres de la première série (qui ont donc participé à l'étalonnage) et 3 de la seconde série. Les résultats sont également reportés dans le tableau 4.11.

Nous constatons d'abord que pour les spectres issus de la deuxième série qui n'ont pas servi à réaliser l'étalonnage (10, 50 et 90 mM), la méthode classique ne donne que des valeurs aberrantes (concentrations négatives ramenées à 0 ici). La prédiction pour les deux spectres issus de la première série donne des résultats en accord avec les valeurs des concentrations réelles des solutions. Nous trouvons alors un $RMSE$ de 46,4 mM et une erreur moyenne $\bar{\epsilon}$ de 32,5 mM, soit des valeurs environ 3 fois supérieures à celles trouvées par la méthode PLS.

TABLEAU 4.11 – Résultats en prédiction pour des solutions de chlorure en utilisant la bande OH-SB et comparaison à la méthode classique.

Concentrations	Méthode PLS	Méthode classique
10 mM	0 mM	0 mM
30 mM	23,9 mM	23,2 mM
50 mM	30,7 mM	0 mM
70 mM	65,9 mM	64,0 mM
90 mM	85,0 mM	0 mM
$RMSE$	10,5 mM	46,4 mM
$\bar{\epsilon}$	8,9 mM	32,5 mM

Utilisation de l'ensemble du spectre

Une analyse PLS sur l'ensemble du spectre a également été réalisée dans le but de simplifier le nombre de pré-traitements et surtout de voir si le modèle peut être amélioré en tenant compte de l'ensemble du spectre et des variations liées à la concentration

de chlorure qui se manifestent ailleurs que sur la bande OH-SB (OH-BB par exemple). Pour cela, les spectres ont été traités de la même façon que les spectres de nitrate, à savoir la suppression des basses fréquences jusqu'à 500 cm^{-1} suivi d'une transformation SNV. La régression PLS a été réalisée en utilisant le jeu de calibration pour lequel 3 outliers ont été retirés (le spectre à 60 g/L de la première série et les spectres à 20 et 60 g/L de la seconde série) ainsi que le même jeu de prédiction que précédemment. Pour cette analyse, 9 composantes principales ont été utilisées. Les droites de calibration et de validation croisée sont données en figure 4.19 et les résultats dans le tableau 4.12.

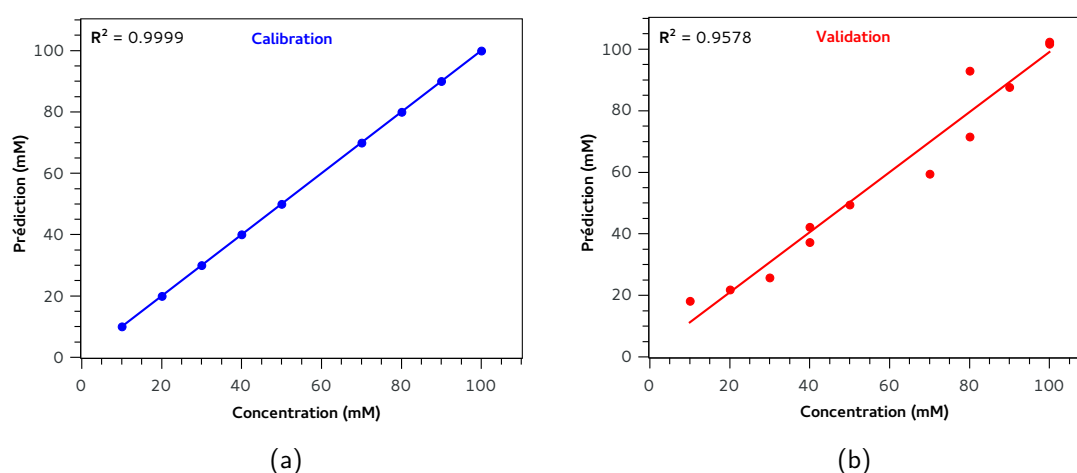


FIGURE 4.19 – Régression PLS sur les solutions de chlorure en (a) calibration et en (b) validation croisée en considérant l'ensemble du spectre.

TABLEAU 4.12 – Résultats de la régression PLS sur les solutions de chlorure en calibration et en validation.

Nbr PC=9	R^2	$RMSE$	$BIAS$
Calibration	1	0 mM	0 mM
Validation	0,9575	6,2 mM	0 mM

Les résultats en prédiction sont donnés dans le tableau 4.13 ci-dessous où on peut constater une erreur $RMSE$ et une erreur moyenne $\bar{e}$ plus faibles valant respectivement 8,9 mM et 6,7 mM.

Pour cette analyse, nous constatons que les résultats en validation sont légèrement moins bons si on choisit l'ensemble du spectre plutôt que la bande OH-SB pour la régression PLS avec un coefficient R^2 passant de 0,9609 à 0,9575 ainsi qu'une erreur $RMSE$ augmentant de 5,7 mM à 6,2 mM. Néanmoins, les résultats en prédiction sont meilleurs à travers un $RMSE$ et une erreur moyenne plus faibles. Ce résultat peut sembler étonnant puisqu'en principe, plus la validation d'un modèle est bon, plus son

TABLEAU 4.13 – Résultats en prédiction pour des solutions de chlorure.

Concentrations	Méthode PLS OH-SB	Méthode PLS 500-4350 cm^{-1}
10 mM	0 mM	0 mM
30 mM	23,9 mM	29,9 mM
50 mM	30,7 mM	46,2 mM
70 mM	65,9 mM	66,8 mM
90 mM	85,0 mM	106,5 mM
RMSE	10,5 mM	8,9 mM
$\bar{\epsilon}$	8,9 mM	6,7 mM

application en prédiction qui en découle sur des échantillons inconnus est précise. Ce résultat contraire est probablement dû au faible nombre d'échantillons utilisé pour la méthode statistique.

4.3.3 Extension aux halogénures

L'influence des halogénures sur le spectre Raman se fait essentiellement sur la bande OH-SB, ce qui rend leur détection et leur mesure difficiles par les méthodes d'analyse classiques pour des concentrations fortes (jusqu'à 1 M) voire impossibles pour de faibles concentrations. La méthode PLS permet de mesurer la concentration en ion Cl^- d'une solution de chlorure de manière plus fiable et plus précise que les méthodes classiques pour une gamme de concentrations faibles (0–100 mM).

Appliquons à présent la méthode PLS à l'ensemble des halogénures pour cette gamme de concentrations. Pour cela, nous disposons de spectres de fluorures, chlorures, bromures et iodures et nous nous intéressons à la bande OH-SB avec correction de la ligne de base et normalisation par l'intensité maximale comme le montre la figure 4.20. Pour cette gamme de concentrations, on remarque également que l'influence des anions sur la bande est très faible.

Une ACP a été appliquée dans un premier temps sur le jeu de données formé par les spectres d'halogénures. Le graphique des scores est représenté en figure 4.21. On observe globalement une séparation des spectres selon le type d'halogénure, malgré quelques recouvrements et outliers. L'ACP permet de trier les solutions d'halogénures assez facilement malgré leurs faibles influences sur le spectre de l'eau pour ces faibles concentrations.

Tout comme pour les solutions de chlorures, une régression PLS a été appliquée pour chacun des halogénures afin de construire des modèles de prédiction. Les droites de calibration et de validation sont tracées respectivement sur les figures 4.21 (a) et (b), et les résultats sont donnés dans le tableau 4.14. Des modèles peuvent être obtenus

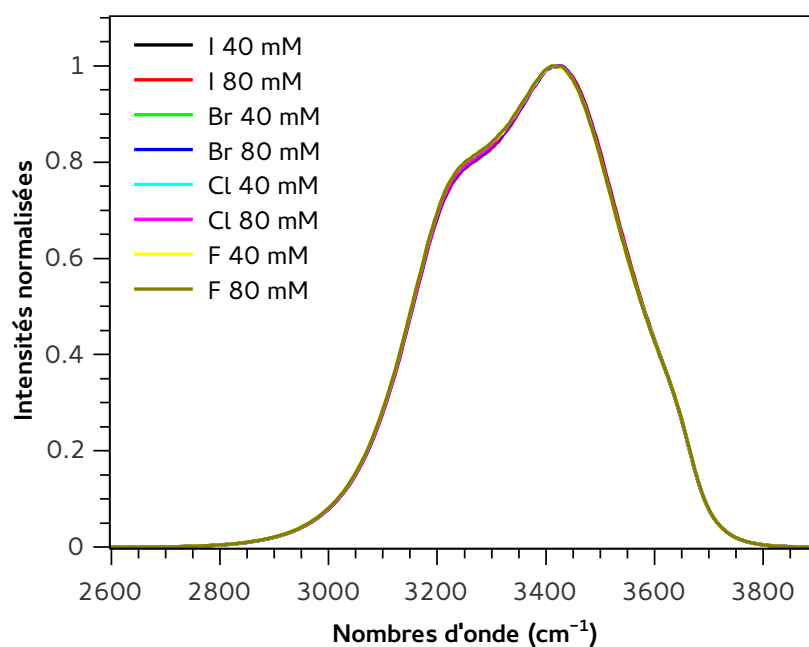


FIGURE 4.20 – Bandes OH-SB normalisées pour des solutions d'halogénure à différentes concentrations.

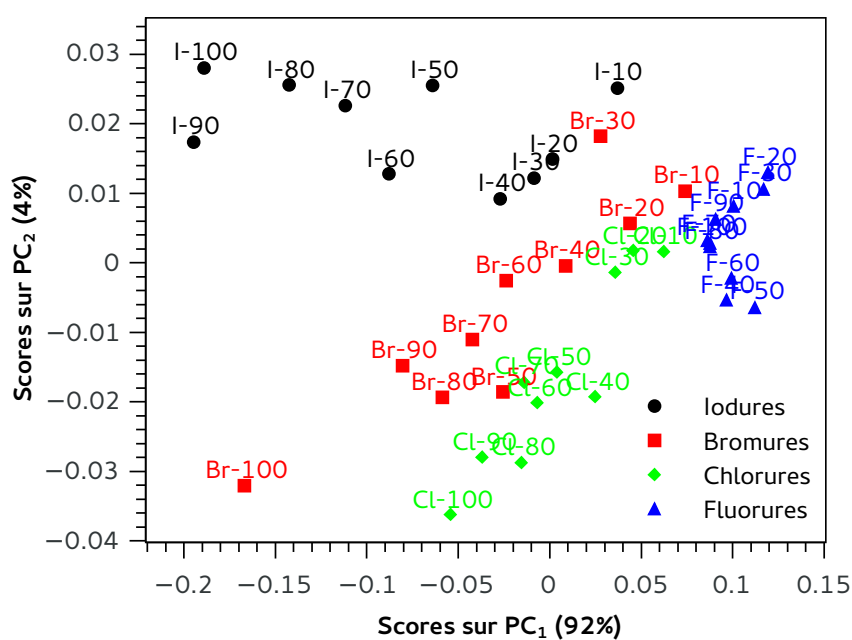


FIGURE 4.21 – Espace des scores issu d'une ACP sur des spectres d'halogénures à faibles concentrations (0–100 mM).

pour chacun des halogénures avec de bons résultats en validation (R^2 et $RMSE$) et un nombre de composantes principales utilisé variant entre 4 et 8. On obtient néanmoins de moins bons résultats pour le fluorure avec un R^2 faible égal à 0,5698 et une erreur de

18,8 mM alors que pour les autres halogénures, le coefficient de régression est supérieur à 0,97 et le *RMSE* est inférieur à 5 mM soit 5%.

Malgré l'absence de signatures directes et la très faible influence des halogénures sur la bande OH-SB de l'eau pour des concentrations relativement faibles (0–100 mM), les méthodes statistiques permettent d'établir des étalonnages fiables et précis pour 3 des 4 halogénures étudiés (pas pour les fluorures).

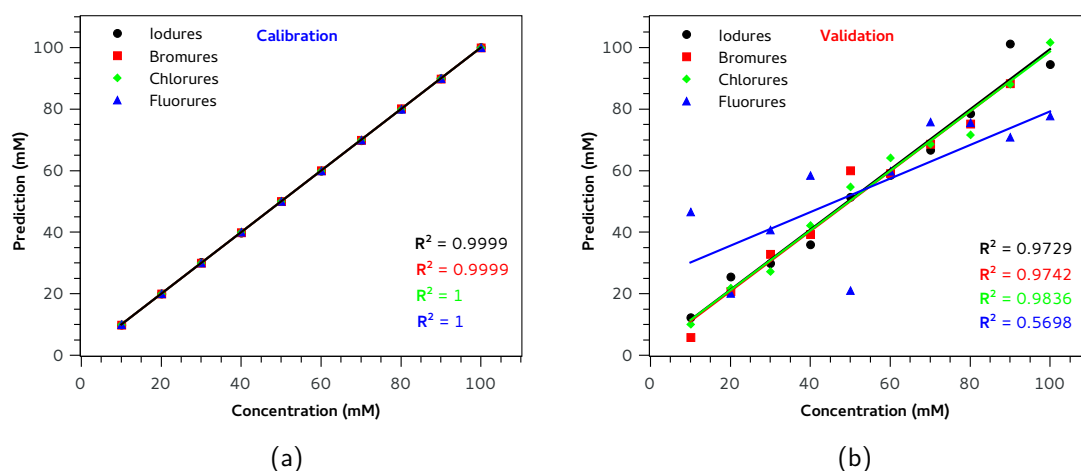


FIGURE 4.22 – Régression PLS sur les solutions d'halogénures en (a) calibration et en (b) validation croisée.

TABLEAU 4.14 – Résultats de la régression PLS sur les solutions de chlorure en calibration et en validation.

	R^2	<i>RMSE</i>	<i>BIAS</i>
<i>Fluorures</i> - Nbr PC=7			
Calibration	1	0 mM	0 mM
Validation	0,5698	18,8 mM	-0,3 mM
<i>Chlorures</i> - Nbr PC=8			
Calibration	1	0 mM	0 mM
Validation	0,9836	3,7 mM	0 mM
<i>Bromures (sans le "100")</i> - Nbr PC=5			
Calibration	1	0 mM	0 mM
Validation	0,9742	4,1 mM	0 mM
<i>Iodures</i> - Nbr PC=4			
Calibration	0,9999	0,1 mM	0 mM
Validation	0,9729	4,7 mM	-0,5 mM

4.4 Mélanges de solutions salines

Les méthodes statistiques peuvent être appliquées sur des solutions pures et donnent des résultats comparables aux méthodes d'analyses classiques bien que moins fastidieuses à mettre en oeuvre comme pour les nitrates par exemple, et permettent d'obtenir de bien meilleurs résultats pour les solutions sans signature directe notamment pour les chlorures. Voyons à présent ce que donne ces mêmes méthodes sur des solutions mélanges et si elles permettent d'aller plus loin que les méthodes classiques. On s'intéressa ici plus particulièrement aux mélanges composés de sels d'halogénures qui possèdent le plus d'intérêt pour cette étude de par leurs signatures indirectes.

4.4.1 Mesure de l'ion chlorure dans un mélange

Nous reprenons le cas décrit à la fin du chapitre précédent concernant une solution mélange de tous types de sels. Une première solution de NaCl pure de concentration 513 mM (30 g/L) est comparée à une solution composée d'un mélange de NH_4NO_3 , de NH_4HSO_4 et de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ à 50 g/L et de NaCl de concentration en Cl^- identique (30 g/L ou 513 mM). La figure 4.23 montre à nouveau la bande OH-SB des ces deux solutions (la bande OH-SB de l'eau est également donnée pour référence).

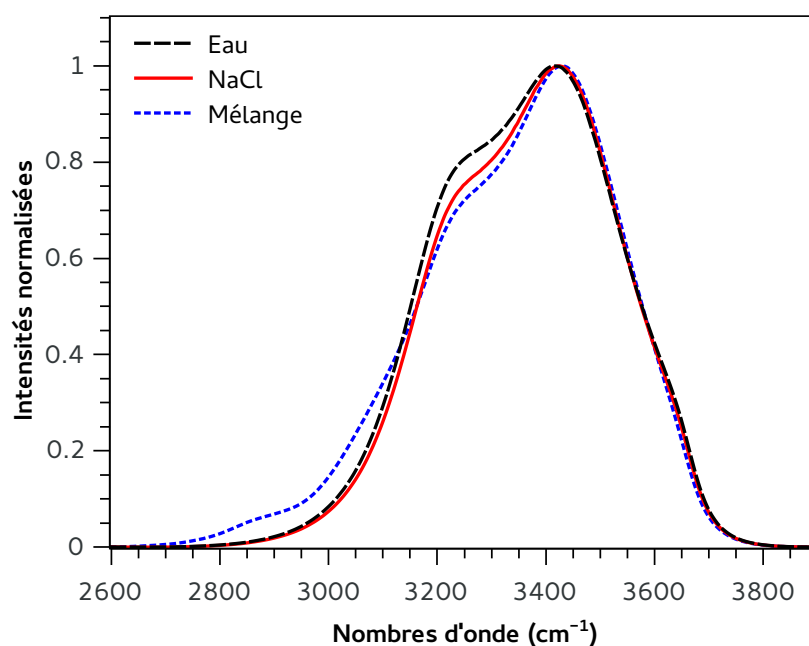


FIGURE 4.23 – Bande OH-SB d'une solution de NaCl (513 mM) et d'une solution mélange NaCl/ NH_4NO_3 / NH_4HSO_4 / $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ de même concentration en Cl^- (513 mM) après normalisation par l'intensité maximale.

En se servant des résultats précédents, une calibration a été réalisée par méthode PLS en utilisant un jeu de spectre de NaCl à forte concentration allant de 0 à 3422 mM (0 à 200 g/L). La figure 4.24 (a) montre le graphique des scores où l'on peut voir que les spectres sont rangés dans l'ordre des concentrations (en mM) selon la première composante PC_1 avec une variance expliquée à 99,8%. En effet, seule la concentration varie dans le jeu de spectres, tout autre paramètre étant constant (température, puissance laser, environnement, ...), ce qui permet de considérer PC_1 (cf. figure 4.24 (b)) comme représentative de l'influence de la concentration de Cl^- sur les spectres Raman.

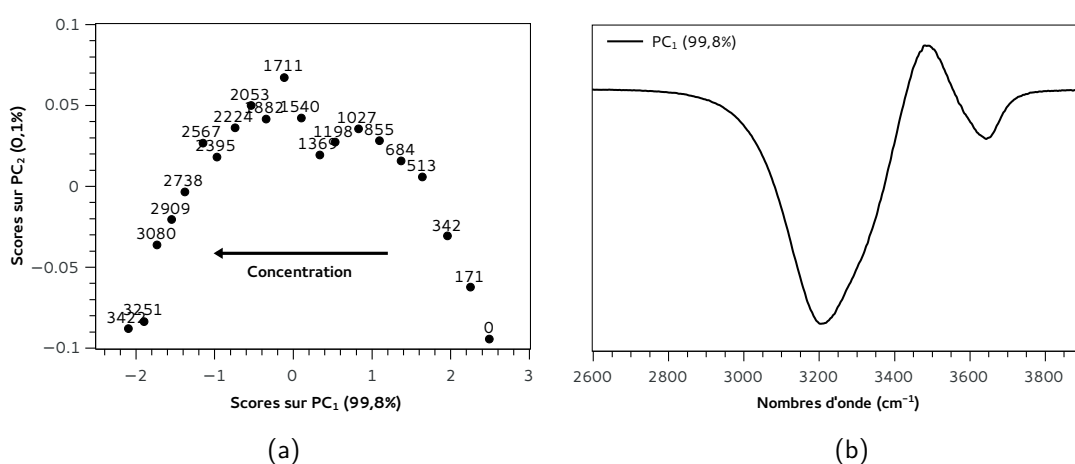


FIGURE 4.24 – (a) Espace des scores et (b) première composante principale.

La régression PLS effectuée sur 5 composantes principales permet d'obtenir une excellente droite de calibration et une très bonne validation (cf. figure 4.25) comme le montrent les résultats reportés dans le tableau 4.15.

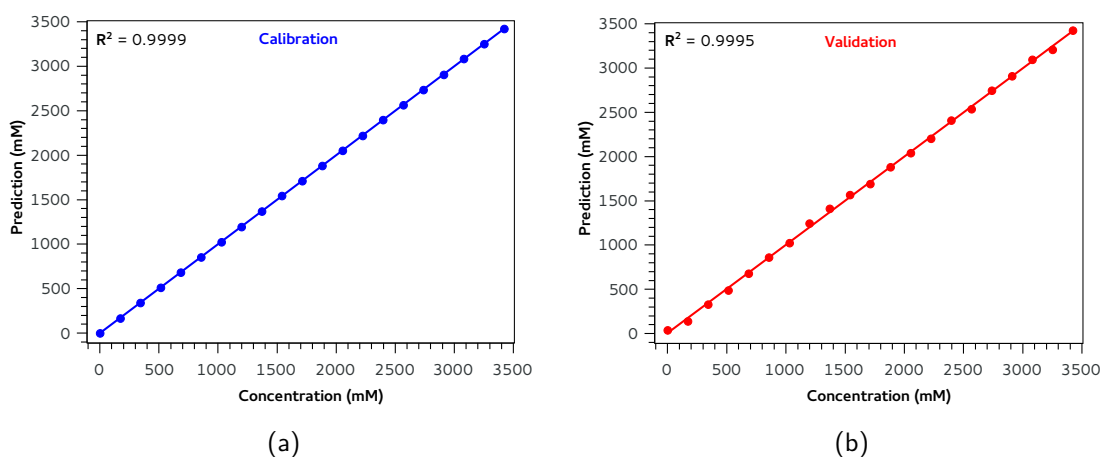


FIGURE 4.25 – Régression PLS sur les solutions de chlorure en (a) calibration et en (b) validation croisée.

TABLEAU 4.15 – Résultats de la régression PLS sur les solutions de chlorure en calibration et en validation.

Nbr PC=5	R^2	RMSE	BIAS
Calibration	0,9999	0,1 mM	0 mM
Validation	0,9995	23,8 mM	0,9 mM

Le but est d'utiliser maintenant le modèle afin de prédire la concentration en Cl^- de nos deux solutions, la solution de NaCl pure ("NaCl 513") et la solution mélange ("Mélange"). Pour cela, nous appliquons d'abord les mêmes pré-traitements à nos spectres, à savoir l'utilisation de la bande OH-SB après correction de la ligne de base et normalisation par l'intensité maximale. Puis, une ACP est appliquée permettant d'affecter des scores pour chacune des solutions, et de les projeter ainsi dans l'espace des scores précédemment formé grâce au jeu de calibration comme le montre la figure 4.26.

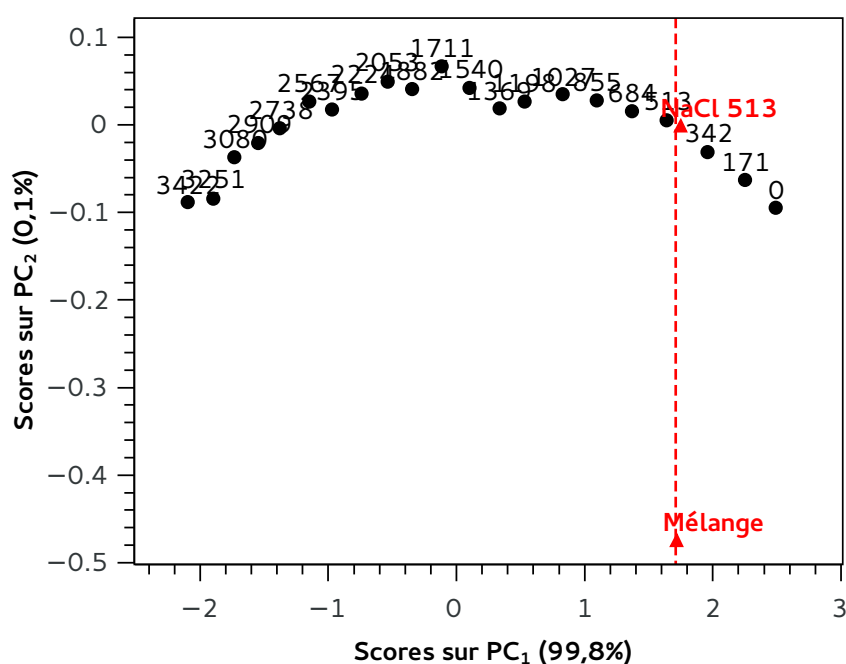


FIGURE 4.26 – Projections de la solution pure de NaCl et de la solution mélange (en rouge) dans l'espace des scores issu de la calibration.

On remarque tout d'abord que la solution pure "NaCl 513" se retrouve projetée au sein du jeu de calibration tout à côté de la solution de NaCl de même concentration ayant servi à l'étalonnage (513 mM). Ceci montre déjà la capacité de la méthode à prédire une valeur de concentration très proche de la valeur réelle pour une solution de NaCl pure.

Ensuite, on observe que la solution "Mélange" se retrouve à l'écart des autres solutions. Néanmoins, si on s'intéresse uniquement à PC_1 représentative de la concentration

en Cl^- , on constate que la solution se trouve quasiment à la même coordonnée que les solutions étalon et "NaCl 513", toutes de même concentration en Cl^- .

Le nombre de composantes principales optimal trouvé pour la régression PLS est de 5. Généralement, on utilise ce même nombre lors de la prédiction. Or, dans ce cas, si on utilise les 5 composantes principales pour prédire la concentration en Cl^- de nos deux solutions, on trouve une concentration de 468 mM pour la solution "NaCl 513", relativement proche de la concentration réelle, mais une concentration de 3005 mM pour la solution "Mélange", valeur complètement aberrante.

En revanche, si pour la prédiction on utilise uniquement la première composante PC_1 , on trouve dans ce cas une concentration de 412 mM pour la solution "NaCl 513" (toujours proche de la valeur réelle), ainsi qu'une concentration de 436 mM cette fois-ci pour la solution "Mélange".

TABLEAU 4.16 – Prédiction de la concentration de Cl^- dans la solution de chlorure et la solution mélange.

Solution	Concentration en Cl^-	Prédiction Nbr PC=5	Prédiction Nbr PC=1
NaCl pure	513 mM	468 mM ($\epsilon = 9\%$)	412 mM ($\epsilon = 20\%$)
Mélange	513 mM	3005 mM ($\epsilon = 486\%$)	436 mM ($\epsilon = 15\%$)

La méthode proposée ici basée sur l'ACP et la PLS, permet donc de pouvoir prédire la concentration en anion Cl^- dans une solution mélange à partir d'un étalonnage réalisé sur des solutions pure de chlorures, chose qui était très difficile, voire impossible à l'aide des méthodes de traitements classiques (cf. partie 3.5.4).

4.4.2 Mélanges d'halogénures

L'étude porte à présent sur des mélanges de solutions d'halogénures. En effet, même s'il est possible d'identifier et de quantifier séparément les solutions d'halogénures à travers les méthodes ACP et PLS comme nous l'avons vu, qu'en est-il d'une solution mélange ?

Trois solutions mélanges S1, S2 et S3, ont été préparées à différentes concentrations contenant les ions fluorures, chlorures, bromures et iodures selon le tableau 4.17 ci-dessous.

De la même façon que précédemment, le but est de prédire la concentration en ion Cl^- de ces solutions mélanges. En utilisant toujours le même jeu d'étalonnage, nous pouvons projeter les trois solutions dans l'espace des scores de calibration comme le montre la figure 4.27.

TABLEAU 4.17 – Solutions mélanges d'halogénures.

Solution	$[F^-]$	$[Cl^-]$	$[Br^-]$	$[I^-]$
S1	250 mM	250 mM	250 mM	250 mM
S2	250 mM	500 mM	125 mM	125 mM
S3	500 mM	125 mM	250 mM	125 mM

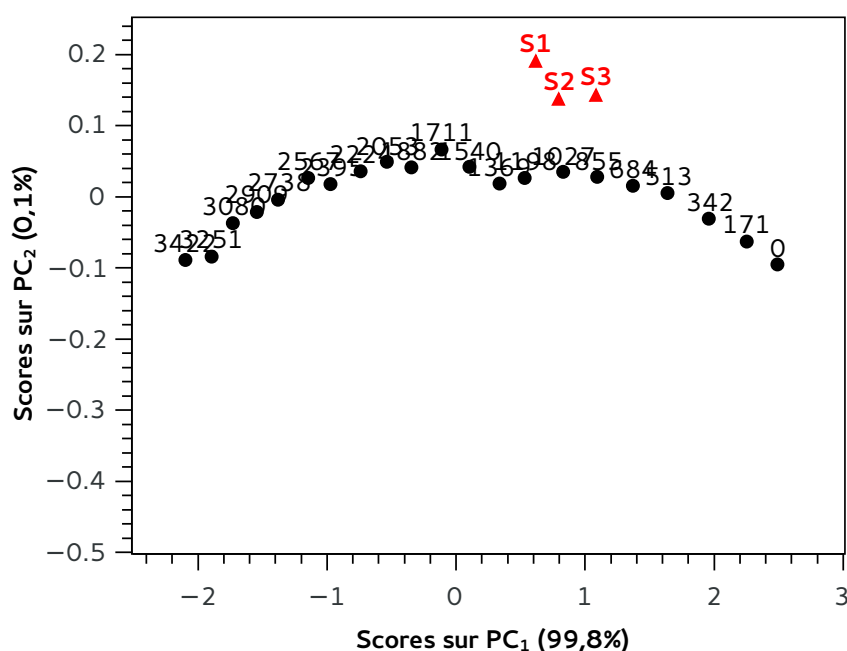


FIGURE 4.27 – Projections des solutions mélanges d'halogénures (en rouge) dans l'espace des scores issu de la calibration.

On remarque que les trois solutions mélanges se retrouvent groupées avec des valeurs de concentrations prédites d'après la calibration comprises entre 700 et 1000 mM. On observe également que les solutions se trouvent classées dans l'ordre de la plus faible à la plus forte concentration en chlorure selon S3, S2 puis S1. Ceci est aberrant puisque le classement en concentrations d'ion Cl^- de ces solutions est S2 (500 mM), S1 (250 mM) et S3 (125 mM). Ceci se confirme en regardant directement les bande OH-SB des solutions mélanges données sur la figure 4.28.

Nous avons vu que la principale variation dans le spectre Raman causée par la concentration d'ion Cl^- se manifeste dans la bande OH-SB autour de 3200 cm^{-1} . Ainsi, cette partie devrait être plus basse pour la solution S2 de concentration plus forte (500 mM). Cette zone spectrale est également affectée par les autres ions halogénures, si bien qu'il n'est pas possible de différencier le rôle de chacun des ions dans une solution mélange. L'apport des méthodes statistiques n'apporte pas de solutions, les composantes principales des halogénures étant très similaires (cf. figure 4.11).

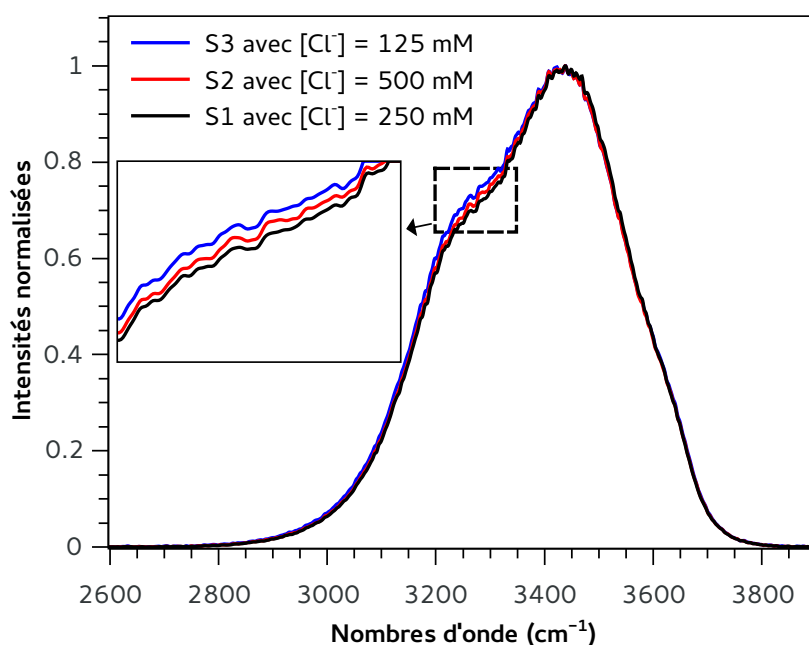


FIGURE 4.28 – Déformation de la bande OH-SB pour 3 solutions mélanges d'ions halogénures de concentrations en ion Cl^- différentes.

Prenons par exemple le cas de solutions pures d'iodure et de chlorure. Les bandes OH-SB de ces solutions n'auront pas le même profil à concentration égale car nous avons montré que l'iodure modifie davantage la bande OH-SB que le chlorure, ce qui permet de les différencier. En revanche, l'identification et la mesure d'un (ou plusieurs) halogénure dans une solution mélange d'halogénures comme ici semble impossible. En effet, le profil de la bande OH-SB d'une solution d'iodure à une faible concentration peut être très similaire à celui d'une solution de chlorure à forte concentration.

4.5 Modèles de prédiction

Maintenant que nous sommes en mesure d'identifier et de quantifier de nombreux ions dans des solutions pures, ainsi que certains dans des solutions mélanges, nous essaierons dans cette dernière partie d'établir des modèles de prédiction qui permettraient de mesurer simultanément les concentrations de différents ions présents au sein d'une même solution. Le but est de pouvoir analyser la composition d'une solution à partir de la seule mesure de son spectre Raman. Pour cela, un nouveau programme informatique a été développé afin de pouvoir analyser une solution saline à l'aide des méthodes statistiques en identifiant les différents ions présents et en mesurant simultanément leurs concentrations.

Pour cette étude, nous chercherons à établir des modèles de prédiction d'abord sur des solutions pures, puis sur des solutions mélanges, pour les ions NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- et NH_4^+ pour une gamme de concentration allant de 10 à 100 mM (et jusqu'à 1000 mM pour l'ammonium).

4.5.1 Méthode de calibrations séparées

La première méthode consiste à établir des modèles de prédiction pour chaque ion à l'aide de jeux de calibration indépendants. Ainsi, nous disposons de 6 jeux de calibration correspondant à chacun des ions sous forme de 6 fichiers ".txt" dont les concentrations sont indiquées à chaque fois sur la première ligne. Les jeux de calibration ne sont composés que de spectres de solutions pures à différentes concentrations. L'inconvénient est que le modèle ne tient pas compte des interactions possibles entre les différents ions dans les solutions mélanges. En effet, quand cela est possible, il est préférable d'ajouter au jeu de calibration des spectres issus de mélanges dont les concentrations respectives sont connues. Ainsi, le jeu de calibration sera composé de spectres de la substance A à différentes concentrations, de la substance B à différentes concentrations, et de spectres mélanges A+B à différentes concentrations de A et de B. Cela est généralement possible en milieu fermé, comme par exemple dans une production industrielle avec deux produits A et B, mais dans des milieux ouverts comme pour l'application visée ici, cela reste difficile car on ne sait pas à l'avance ce qu'on va mesurer dans les eaux... L'intérêt de cette méthode reste de pouvoir ajouter à tout moment un autre composé via un fichier de calibration supplémentaire contenant les spectres purs, sans être obligé de refaire l'ensemble de la calibration avec les différentes combinaisons de spectres mélanges.

Les spectres utilisés pour la calibration ont été pré-traités sur la gamme spectrale 700–4300 cm^{-1} par une normalisation SNV. Les mêmes pré-traitements sont naturellement appliqués sur les spectres à prédire avant de procéder à l'analyse PLS. Chacune des régressions PLS a été réalisée en utilisant le nombre de composantes principales optimales basé sur le RMSE en validation.

Les modèles ainsi créés par cette méthode basée sur des calibrations séparées donnent de très bons résultats en prédiction sur des solutions pures comme le montrent les tableaux 4.18 et 4.19 pour des solutions de nitrates et de chlorures.

Cette méthode fonctionne globalement très bien pour tous les ions étudiés (à signatures directes, halogénures, cations) sur des solutions pures comme le montre le tableau 4.20 ci-dessous.

Comme on peut le constater en observant les résultats en prédiction dans les 3

TABLEAU 4.18 – Prédiction de la concentration de NO_3^- sur des solutions de nitrates pures.

Solutions	$[\text{NO}_3^-]$	$[\text{SO}_4^{2-}]$	$[\text{Cl}^-]$	$[\text{Br}^-]$	$[\text{I}^-]$	$[\text{NH}_4^+]$
Nitrate à 90 mM	91 mM	47 mM	-131 mM	-52 mM	-119 mM	1 mM
Nitrate à 50 mM	49 mM	55 mM	-164 mM	-75 mM	-139 mM	-35 mM
Nitrate à 10 mM	8 mM	34 mM	-207 mM	-118 mM	-169 mM	-32 mM
Nitrate à 70 mM	69 mM	14 mM	52 mM	36 mM	-33 mM	-114 mM
Nitrate à 30 mM	31 mM	7 mM	22 mM	11 mM	-57 mM	-126 mM

TABLEAU 4.19 – Prédiction de la concentration de Cl^- sur des solutions de chlorures pures.

Solutions	$[\text{NO}_3^-]$	$[\text{SO}_4^{2-}]$	$[\text{Cl}^-]$	$[\text{Br}^-]$	$[\text{I}^-]$	$[\text{NH}_4^+]$
Chlorures à 30 mM	53 mM	-11 mM	28 mM	24 mM	9 mM	16 mM
Chlorures à 70 mM	57 mM	-12 mM	67 mM	53 mM	29 mM	37 mM
Chlorures à 50 mM	11 mM	31 mM	49 mM	28 mM	-49 mM	-124 mM
Chlorures à 90 mM	17 mM	25 mM	112 mM	64 mM	-23 mM	-89 mM

TABLEAU 4.20 – Prédiction de la concentration en ion sur diverses solutions pures.

Solutions	$[\text{NO}_3^-]$	$[\text{SO}_4^{2-}]$	$[\text{Cl}^-]$	$[\text{Br}^-]$	$[\text{I}^-]$	$[\text{NH}_4^+]$
Sulfate à 30 mM	55 mM	32 mM	10 mM	21 mM	15 mM	25 mM
Sulfate à 70 mM	61 mM	72 mM	45 mM	43 mM	37 mM	50 mM
Bromure à 30 mM	56 mM	-5 mM	38 mM	32 mM	18 mM	13 mM
Bromure à 90 mM	67 mM	-13 mM	102 mM	82 mM	56 mM	55 mM
Iodure à 30 mM	61 mM	-12 mM	47 mM	40 mM	28 mM	18 mM
Iodure à 60 mM	70 mM	-14 mM	93 mM	77 mM	59 mM	26 mM
Ammonium à 500 mM	91 mM	92 mM	453 mM	320 mM	197 mM	501 mM
Ammonium à 1000 mM	992 mM	-237 mM	294 mM	262 mM	202 mM	1011 mM

précédents tableaux, l'inconvénient majeur de cette méthode réside dans le fait que même si elle permet de prédire précisément la concentration de l'ion correspondant à la solution pure, elle donne également des valeurs de concentrations pour les autres ions. Ainsi, certaines valeurs peuvent être aberrantes (cas de concentrations négatives qui peuvent être considérées comme nulles et être interprétées comme une absence d'ion dans la solution.), mais d'autres peuvent être tout à fait plausibles. Prenons l'exemple d'une solution pure de sulfate à 30 mM (cf. la première ligne du tableau 4.20) pour laquelle la méthode prédit une concentration correcte de l'ion SO_4^{2-} à 32 mM mais prédit également une concentration en ion NO_3^- de 55 mM alors qu'il s'agit d'une solution de sulfate pure sans ions nitrate...

4.5.2 Méthode de calibration unique

Pour tenter de remédier à ce problème, une seconde méthode de calibration a été testée. Il s'agit de procéder à une calibration unique regroupant les spectres des différentes solutions salines dans un seul et unique fichier ".txt". Les spectres sont toujours issus de solutions pures. La différence réside ici dans le fait que l'on va affecter une concentration nulle aux spectres des autres solutions pures que celle visée. L'idée est d'apprendre à la méthode que les spectres de nitrates purs (par exemple) correspondent non seulement à des solutions de concentrations en NO_3^- bien précises mais également que ces solutions ne contiennent aucun autre ion. Ainsi, le fichier unique de calibration qui contient 72 spectres aura 6 lignes d'entête correspondantes aux concentrations des 6 ions. Les 14 premiers spectres rangés en colonnes correspondent aux solutions de nitrates et les 58 spectres restants aux autres solutions pures. De ce fait, la première ligne qui donne la concentration en NO_3^- comporte les valeurs des concentrations des 14 solutions de nitrate pures puis comporte 58 zéros : les autres solutions pures ont une concentration en ion NO_3^- nulle. On procède de la même façon pour les 5 lignes suivantes correspondantes respectivement aux concentrations des ions SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- et NH_4^+ .

Nous reprenons les spectres utilisés en prédiction avec la méthode de calibrations séparées. Nous constatons dans le tableau 4.21 que les valeurs de concentrations trouvées pour les différents ions sont également très proches des valeurs de concentrations réelles, bien que l'erreur moyenne soit plus élevée (19,6 mM contre 4,2 mM pour la méthode de calibrations séparées). Toutefois, nous constatons également que certaines valeurs de concentrations "plausibles" pour d'autres ions, sont devenues "aberrantes" (valeurs négatives) par cette méthode. Ainsi, pour la solution de sulfate à 30 mM, la méthode prédit toujours une concentration correcte en ion SO_4^{2-} de 29 mM, et donne également pour les autres ions des valeurs beaucoup plus faibles (NO_3^- , Cl^- , I^-) voire aberrantes car négatives (Br^- , NH_4^+).

Dans quelques cas néanmoins, certaines valeurs qui étaient négatives dans la première méthode, deviennent positives ici et donc plausibles en termes de concentrations, ce qui peut ajouter de la confusion dans la méthode de prédiction. De même, certaines valeurs plausibles mais erronées issues de la première méthode, le restent en utilisant la seconde méthode bien que les valeurs soient plus faibles...

4.5.3 Prédiction sur des solutions pures

Une bonne méthode de prédiction globale permettrait de tirer avantage des deux méthodes de calibrations proposées, à savoir garder la précision dans la prédiction obtenue

TABLEAU 4.21 – Prédications de la concentration en ion sur diverses solutions pures avec une calibration unique.

Solutions	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	[Cl ⁻]	[Br ⁻]	[I ⁻]	[NH ₄ ⁺]
Nitrate à 90 mM	90 mM	-2 mM	-26 mM	32 mM	-8 mM	36 mM
Nitrate à 50 mM	49 mM	-1 mM	-51 mM	51 mM	-8 mM	10 mM
Sulfate à 30 mM	-3 mM	31 mM	6 mM	-2 mM	9 mM	-13 mM
Sulfate à 70 mM	-2 mM	77 mM	-14 mM	2 mM	3 mM	-7 mM
Chlorures à 50 mM	3 mM	14 mM	38 mM	-5 mM	1 mM	-23 mM
Chlorures à 90 mM	2 mM	15 mM	88 mM	-8 mM	3 mM	14 mM
Bromure à 30 mM	-2 mM	0 mM	31 mM	-16 mM	16 mM	4 mM
Bromure à 90 mM	-3 mM	-3 mM	23 mM	53 mM	17 mM	53 mM
Iodure à 30 mM	-3 mM	-1 mM	-2 mM	11 mM	20 mM	19 mM
Iodure à 60 mM	-3 mM	-1 mM	-75 mM	95 mM	23 mM	47 mM
Ammonium à 500 mM	3 mM	-2 mM	461 mM	45 mM	-3 mM	451 mM
Ammonium à 1000 mM	998 mM	6 mM	-6 mM	-19 mM	-5 mM	964 mM

avec les calibrations séparées tout en étant sélectif afin de ne pas donner de valeurs de concentrations pour des ions qui ne seraient même pas présents. Pour allier ces deux aspects, la méthode de prédiction proposée consiste à effectuer deux analyses avec les deux méthodes de calibrations, puis à comparer les résultats. Ainsi, le programme informatique lance successivement les deux méthodes de prédiction et calcule pour chaque spectre le rapport des deux valeurs prédites. Ce rapport doit être proche de 1 pour une prédiction sur un ion présent dans la solution. Néanmoins les valeurs de prédictions étant moins précises par la seconde méthode, on considèrera plutôt un encadrement du rapport autour de 1 par deux bornes définies par l'utilisateur (0,5 et 2 par exemple). Si le rapport est compris dans l'intervalle, alors la concentration prédite est égale à la concentration trouvée par la méthode utilisant les calibrations séparées (car plus précise). De plus, afin d'éliminer les valeurs aberrantes, si l'une ou l'autre des prédictions obtenue par les deux différentes méthodes est négative, la valeur de concentration est considérée comme nulle. Nous obtenons alors les résultats du tableau 4.22 ci-dessous.

Nous constatons qu'en alliant les deux méthodes de calibrations, nous gagnons en sélectivité (moins de concentrations plausibles mais fausses), ce qui montre la capacité de la méthode globale à analyser la composition d'une solution pure, sans savoir à l'avance, de quel ion il s'agit. Ainsi, pour l'analyse de la solution de nitrate à 90 mM, la méthode prédit bien une concentration en ion NO₃⁻ de 91 mM, et ne détecte également aucune présence des 5 autres ions (concentration nulle pour tous). La méthode n'est néanmoins pas parfaite, et dans certains cas il arrive qu'elle prédise encore des concentrations pour des ions non présents. Il est à noter également que les résultats de prédictions sur les solutions d'ammonium à 500 mM et 1000 mM (cf. les deux dernières lignes du tableau

TABLEAU 4.22 – Prédiction de la concentration en ion sur diverses solutions pures par la méthode globale.

Solutions	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	[Cl ⁻]	[Br ⁻]	[I ⁻]	[NH ₄ ⁺]
Nitrate à 90 mM	91 mM	0 mM	0 mM	0 mM	0 mM	0 mM
Nitrate à 50 mM	49 mM	0 mM	0 mM	0 mM	0 mM	0 mM
Sulfate à 30 mM	0 mM	32 mM	10 mM	0 mM	15 mM	0 mM
Sulfate à 70 mM	0 mM	72 mM	0 mM	0 mM	0 mM	0 mM
Chlorures à 50 mM	0 mM	0 mM	49 mM	0 mM	0 mM	0 mM
Chlorures à 90 mM	0 mM	25 mM	112 mM	0 mM	0 mM	0 mM
Bromure à 30 mM	0 mM	0 mM	38 mM	0 mM	18 mM	0 mM
Bromure à 90 mM	0 mM	0 mM	0 mM	82 mM	0 mM	55 mM
Iodure à 30 mM	0 mM	0 mM	0 mM	0 mM	28 mM	18 mM
Iodure à 60 mM	0 mM	0 mM	0 mM	77 mM	0 mM	26 mM
Ammonium à 500 mM	0 mM	0 mM	453 mM	0 mM	0 mM	501 mM
Ammonium à 1000 mM	992 mM	0 mM	0 mM	0 mM	0 mM	1011 mM

4.22) donnent des concentrations correctes en NH₄⁺ (respectivement 501 mM et 1011 mM) mais également des concentrations en Cl⁻ de 453 mM et en NO₃⁻ de 992 mM respectivement. Ceci est tout à fait correct puisque'il s'agit d'une solution de nitrate d'ammonium NH₄NO₃ de concentration molaire identique pour les deux ions !

4.5.4 Prédiction sur des solutions mélanges

Cette toute dernière partie tente d'appliquer la méthode proposée à l'analyse de solutions mélanges. Nous sommes capables d'identifier et de quantifier facilement des ions à signatures directes dans une solution mélange et également, grâce aux méthode statistiques, d'un ion halogénure en présence d'ions à signatures directes qui ne perturbent que très peu la bande OH-SB. En revanche, la détection et la mesure d'un halogénure dans une solution mélange composée de plusieurs halogénures semble impossible.

Afin de valider ces points, 8 solutions mélanges ont été préparées et analysées et sont données dans le tableau 4.23. Les noms des solutions mélanges ont été établis en associant une lettre correspondant aux ions présents avec un nombre correspondant à leurs concentrations. Ainsi, la solution nommée "N80/S20" par exemple correspond à un mélange de nitrate représenté par la lettre "N" de concentration 80 mM et de sulfate représenté par la lettre "S" de concentration 20 mM. Les résultats de prédictions de la concentration des différents ions contenus dans les solutions mélanges sont reportés dans le tableau 4.24.

Ces résultats montrent qu'une prédiction sur des solutions mélanges est possible quand il s'agit de solutions à signatures directes telles que les nitrates ou les sulfates. En

TABLEAU 4.23 – Compositions et concentrations des solutions mélanges analysées.

Solutions	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	[Cl ⁻]	[Br ⁻]	[I ⁻]	[NH ₄ ⁺]
N80/S20	80 mM	20 mM	-	-	-	-
N50/S50	50 mM	50 mM	-	-	-	-
N20/Cl80	20 mM	-	80 mM	-	-	-
N50/Cl50	50 mM	-	50 mM	-	-	-
Cl70/Br50/I30	-	-	70 mM	50 mM	30 mM	-
Cl50/Br50/I50	-	-	50 mM	50 mM	50 mM	-
N82/S16/Cl33/Br33/I33/NH ₄ 66	82 mM	16 mM	33 mM	33 mM	33 mM	66 mM
N66/S33/Cl33/Br33/I33/NH ₄ 33	66 mM	33 mM	33 mM	33 mM	33 mM	33 mM

TABLEAU 4.24 – Prédictions de la concentration en ion sur diverses solutions mélanges.

Solutions	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	[Cl ⁻]	[Br ⁻]	[I ⁻]	[NH ₄ ⁺]
N80/S20	95 mM	20 mM	X	212 mM	X	42 mM
N50/S50	63 mM	60 mM	X	199 mM	X	44 mM
N20/Cl80	32 mM	X	X	232	X	48
N50/Cl50	63 mM	X	X	210	X	54
Cl70/Br50/I30	9 mM	X	X	359 mM	6 mM	113 mM
Cl50/Br50/I50	8 mM	X	X	430 mM	8 mM	128 mM
N82/S16/Cl33/Br33/I33/NH ₄ 66	97 mM	17 mM	X	335 mM	1 mM	165 mM
N66/S33/Cl33/Br33/I33/NH ₄ 33	78 mM	38 mM	X	314 mM	X	153 mM

effet, les résultats obtenus pour les ions NO₃⁻ et SO₄²⁻ sont en accord avec les concentrations théoriques de chaque solution mélange (avec somme toute une erreur d'environ 10%). Par contre, la mesure de sels d'halogénures reste impossible pour cette gamme de concentration (10–100 mM) si on se réfère aux résultats donnant soit des valeurs aberrantes (concentrations négatives représentées par un "X" dans le tableau 4.24), soit des concentrations fausses (présence erronée d'un ion ou valeurs très différentes des valeurs théoriques).

4.6 Conclusion

Les méthodes statistiques employées dans ce chapitre ont permis de pousser davantage l'analyse des spectres des solutions salines. Ainsi, l'utilisation de l'analyse en composante principale (ACP) permet d'abord d'identifier simplement et rapidement une solution saline, en particulier si l'ion présent est à signature directe comme pour le nitrate, le sulfate ou le phosphate. L'ACP donne également de très bons résultats sur des solutions d'halogénures pourtant dépourvues de signature directes. À la différence des méthodes classiques, il n'est pas nécessaire de rechercher un indicateur spécifique (ou une zone spectrale sensible à la présence d'un ion) puisque l'ensemble du spectre est pris

en compte dans l'ACP. Une phase de pré-traitements de spectres est toutefois nécessaire afin d'améliorer les résultats. L'identification des cations est également possible via l'ACP et en particulier le cation ammonium dont la présence est visible sur la bande OH-SB.

Puis, à l'aide de l'ACP nous avons établi des composantes principales caractéristiques pour différents anions (nitrate, sulfate, phosphate et halogénures) permettant de mieux accéder à leurs arrangements moléculaires avec l'eau via la bande OH-SB et ses déconvolutions.

La méthode de régression PLS employée ensuite dans ce chapitre donne la possibilité de quantifier les ions en solution à travers des modèles de prédiction. Cette méthode a été utilisée en particulier sur des solutions pures de nitrates et de chlorures et permet d'obtenir des erreurs (moyennes et RMSE) sur les prédictions en concentration 4 à 5 fois plus faibles que celles trouvées par les méthodes classiques. De plus, les méthodes statistiques ont permis de descendre à des gammes de concentrations en ion Cl^- beaucoup plus faibles (10–100 mM) pour des erreurs inférieures à 5 mM.

Enfin, des solutions mélanges ont été étudiées afin de mesurer simultanément plusieurs ions au sein d'une même solution. L'identification et la mesure de concentration sont tout à fait possibles pour les solutions à signatures directes et également pour un halogénure à forte concentration dans un mélange avec des ions à signatures directes (car ces derniers influencent peu la bande OH-SB). En revanche, il semble impossible de mesurer précisément la concentration d'un halogénure si celui-ci est en présence d'autres halogénures dans une gamme de concentration similaire.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse avait pour objectif d'étudier par spectrométrie Raman différentes solutions salines afin de proposer une méthodologie permettant d'identifier et de quantifier diverses solutions ioniques. En effet, la spectrométrie Raman peut être un formidable outil de mesure dédié à l'analyse de sels dilués dans l'eau présentant de nombreux avantages. Cette technique optique permet des mesures rapides et in situ, sans contact ou en immersion, et peut être utilisée pour identifier et quantifier différents ions recherchés notamment pour le contrôle des eaux, tels que le nitrate, l'ammonium ou encore les chlorures, et ce, simultanément. Tout l'intérêt de cette technique réside en effet dans la capacité à discriminer plusieurs ions au sein d'une solution mélange en une seule mesure en analysant son spectre Raman.

Nous avons étudié plusieurs signatures Raman de différentes solutions salines, et notamment celles des ions polyatomiques comme les nitrates ou les sulfates, donnant des raies intenses autour de 1000 cm^{-1} correspondantes au mode de vibration principal des ions. Ces raies sont de véritables signatures directes permettant d'identifier aisément les ions en solution de par leurs positions et d'établir des étalonnages fiables à travers leurs évolutions en intensité (discrète ou intégrée). Pour cela, il convient de trouver le bon indicateur de concentration et de tester plusieurs méthodes de pré-traitements de spectres (normalisation, correction de la ligne de base) afin de trouver les plus efficaces pour un étalonnage fiable. Plusieurs résultats quantitatifs ont ensuite été donnés tels que les limites de détection et de quantification, la répétabilité, les erreurs de prédiction ainsi que les incertitudes de mesure en utilisant la méthode préconisée par le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM - ISO GUM). Ainsi, cette étude s'est portée en particulier sur l'ion NO_3^- et deux méthodes ont donné les meilleurs résultats en termes de robustesse et de sensibilité : l'utilisation de l'intensité du pic caractéristique normalisée à l'intensité de la bande OH bending de l'eau et l'utilisation de l'aire du pic caractéristique après transformation SNV (avec correction de la ligne de base dans chaque cas). La méthodologie proposée ici est transférable à n'importe quel ion donnant un pic caractéristique

évoluant avec la concentration.

Résultats quantitatifs pour l'ion nitrate NO_3^- .

Sensibilité	$3,10^{-2} \text{ mM}^{-1}$
Erreur moyenne	4,2 mM
RMSEP	5,2 mM
Répétabilité	3,9%
Limite de détection	0,6 mM
Incertitude standard combinée	1,2 mM

Nous avons également étudié les spectres Raman d'ions halogénures (F^- , Cl^- , Br^- et I^-) qui ne possèdent pas de signature directe. En effet, étant monoatomiques, ils ne présentent pas de mode de vibration interne. Néanmoins nous avons constaté que ces ions halogénures influencent de manière indirecte le spectre de l'eau en modifiant le profil des bandes OH stretching (OH-SB) située entre 2600 et 3900 cm^{-1} et OH bending (OH-BB) située autour de 1635 cm^{-1} . En effet, leurs présences modifient l'arrangement des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. Nous avons remarqué que cela est également le cas pour les ions polyatomiques. Nous avons aussi constaté à plusieurs reprises que l'ion fluorure n'influence que très peu les bandes de l'eau. Ce comportement est différent des autres halogénures et s'explique par sa petite taille et une hydratation différente comparable aux cations dont l'influence est également très faible.

Nous avons employé plusieurs méthodes de traitements (notamment de normalisation) sur l'intense bande OH-SB qui permettent de différencier les solutions d'halogénures en utilisant la position du maximum de la bande ou le point isobestique. La modification du profil de la bande OH-SB avec la concentration donne ensuite la possibilité d'établir des étalonnages fiables pour des mesures quantitatives sur chacune des solutions pures d'halogénure. L'étalonnage est cependant moins fiable pour les ions fluorures du fait de leur faible influence. Pour des solutions mélanges, l'identification et la quantification deviennent très difficiles, voire impossibles, la bande OH-SB étant déformée par l'ensemble des ions présents en solution (polyatomiques ou monoatomiques). De plus, il s'avère que la température déforme également le profil de la bande OH-SB, ce qui ajoute une difficulté supplémentaire. L'étude des solutions d'ammonium a montré que l'ion NH_4^+ polyatomique donne une signature directe dissimulée dans la bande OH-SB autour de 2900 cm^{-1} qui peut être utilisée pour l'identification et la quantification mais qui complique encore l'analyse globale de la bande.

Que les ions recherchés possèdent des signatures directes ou indirectes, les méthodologies proposées dans ce travail basées sur des analyses classiques de spectres Raman

permettent une identification et une quantification des solutions salines. Néanmoins, même si la spectrométrie Raman présente de nombreux avantages, son utilisation en tant qu'outil de terrain trouve ses principales limites dans les seuils de détection et de quantification. Ainsi, nous avons montré qu'avec un protocole de mesure cohérent avec l'application visée (spectromètre portable, temps de mesure rapide, traitements du signal légers), les limites de détection des ions étudiés sont de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de mg/L, correspondantes aux limites hautes de potabilité de l'eau et dépendent de la substance visée. Ainsi, s'il est possible de descendre en dessous de la limite de potabilité pour les nitrates (50 mg/L) ou les sulfates (250 mg/L) par exemple, il est impossible de l'atteindre pour d'autres substances comme dans le cas du nitrite (0,1 mg/L) ou de l'ammonium (0,5 mg/L).

Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) pour les ions étudiés par les méthodes classiques d'analyse de spectre.

Ion	LD ($k=1$)	LD ($k=3$)	LQ ($k=3$)
NO_3^-	0,6 mM (37 mg/L)	1,8 mM (112 mg/L)	5,9 mM (366 mg/L)
SO_4^{2-}	1,3 mM (125 mg/L)	3,9 mM (375 mg/L)	12,9 mM (1,2 g/L)
HPO_4^{2-}	3,0 mM (291 mg/L)	9,1 mM (873 mg/L)	30,0 mM (2,9 g/L)
SO_3^-	5,6 mM (447 mg/L)	16,7 mM (1,3 g/L)	55,1 mM (4,4 g/L)
NO_2^-	14,9 mM (684 mg/L)	44,6 mM (2,1 g/L)	147,2 mM (6,8 g/L)
NH_4^+	4,9 mM (88,4 mg/L)	14,6 mM (265,2 mg/L)	48,9 mM (875,2 g/L)
F^-	771,2 mM (14,6 g/L)	2,3 M (43,8 g/L)	7,6 M (144,3 g/L)
Cl^-	11,9 mM (0,4 g/L)	35,6 mM (1,3 g/L)	117,8 mM (4,2 g/L)
Br^-	9,2 mM (0,7 g/L)	27,6 mM (2,2 g/L)	91,1 mM (7,3 g/L)
I^-	8,0 mM (1 g/L)	24,0 mM (3,1 g/L)	79,2 mM (10,1 g/L)

Nous avons ensuite employé des méthodes statistiques afin de pousser davantage l'analyse des spectres des solutions salines. L'analyse en composante principale (ACP) permet d'identifier simplement et rapidement la nature d'une solution saline, que l'ion présente une signature directe ou indirecte comme pour les halogénures. L'identification du cation ammonium est également possible par ACP. L'avantage de cette méthode est de pouvoir se passer de rechercher un indicateur spécifique à la différence des méthodes classiques, l'ensemble du spectre étant considéré dans l'analyse. Nous avons également pu établir des composantes principales caractéristiques pour différents anions (nitrate, sulfate, phosphate et halogénures) permettant de mieux accéder à leurs arrangements moléculaires avec l'eau via la bande OH-SB et ses décompositions. Nous avons de ce fait montré l'intérêt que peut avoir l'utilisation des méthodes statistiques pour l'interprétation des spectres Raman.

La seconde méthode statistique que nous avons utilisée est la régression PLS qui permet de quantifier les ions en solution à travers des modèles de prédiction. Cette méthode a été utilisée en particulier sur des solutions pures de nitrate et de chlorure avec des erreurs (moyennes et RMSE) sur les prédictions en concentration 4 à 5 fois plus faibles que celles trouvées par les méthodes classiques. Ces méthodes statistiques ont également permis de descendre à des gammes de concentrations en ion Cl^- beaucoup plus faibles (10–100 mM) pour des erreurs inférieures à 5 mM.

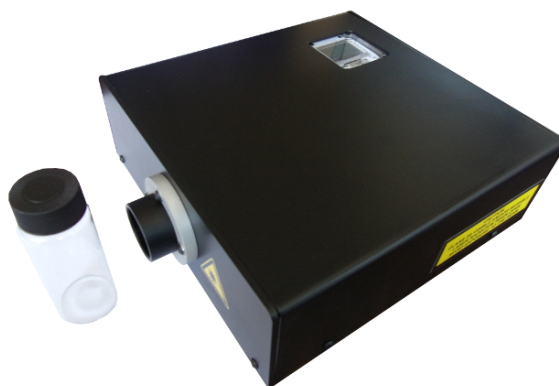
Enfin, l'identification de substances et la mesure de leur concentration sont possibles dans des solutions mélanges si les ions sont à signatures directes et dans le cas d'un halogénure à forte concentration au sein d'un mélange avec des ions à signatures directes. Néanmoins, la mesure de la concentration d'un halogénure en présence d'autres halogénures dans une gamme de concentration similaire semble toujours impossible.

Ce travail de thèse a donc permis d'aboutir à un système d'analyse de solutions salines combinant spectrométrie Raman et méthodes chimiométriques. Ainsi, suite à une mesure Raman réalisée sur une solution inconnue, le système permet de prédire la concentration des ions présents sur une gamme de 10 à 100 mM de manière relativement précise (erreur < 5%). Ce système fonctionne sur des solutions pures mais également sur des solutions mélanges. Une utilisation sur terrain peut être envisageable selon l'application visée et sous certaines conditions. Ainsi, pour un contrôle de certaines substances en industrie par exemple (environnement fermé), le système permettra d'avoir une vue globale des substances que l'on souhaite contrôler et de donner une alerte si une concentration dépasse un certain seuil. Le système peut également cibler une substance particulière si les concentrations visées sont au-delà des limites déterminées dans ce travail. Dans tous les cas, une phase d'étalonnage devra être effectuée afin d'établir des modèles de prédiction fiables et robustes. Concernant le contrôle des eaux dans un environnement ouvert (rivières, lacs etc.), une application sur terrain semble plus difficile au regard des seuils de potabilité des ions recherchés et de la possible fluorescence de l'eau. Néanmoins, cela reste particulièrement envisageable pour les ions à signatures directes en changeant le protocole de mesure (temps d'acquisition plus long, laser plus puissant, miroir pour récolter plus de signal Raman, filtration de l'eau, utiliser davantage de spectres dans le modèle, etc).

Perspectives

L'un des objectifs à venir est d'améliorer la méthode de prédiction de plusieurs manières. Il s'agirait tout d'abord d'ajouter beaucoup plus de spectres dans les modèles de calibration afin de rendre le système plus robuste et plus précis. En effet, le nombre de spectres Raman utilisés ici, bien que conséquent dans l'ensemble, est clairement insuffisant pour pouvoir prédire une dizaine d'ions simultanément. L'ajout de spectres pourrait se faire également en variant volontairement les conditions d'acquisition (température, décalage spectral, puissance laser, etc.) afin de gagner en robustesse.

Le laboratoire LMOPS a récemment développé un capteur Raman à base de différents éléments intégrés (spectromètre classique, diode laser, filtres et optiques) ainsi qu'une interface d'acquisition. Ce capteur permet pour le moment de mesurer la concentration en ion nitrate, sulfate et chlorure en appliquant les méthodes classiques exposées dans ce travail. Nous souhaitons à présent intégrer des méthodes statistiques afin d'améliorer les performances de ce capteur pour en faire un véritable analyseur compact pouvant servir pour des mesures en ligne ou sur terrain selon la substance et l'application visées.



Démonstrateur d'un capteur Raman réalisé au laboratoire LMOPS.

Annexe A

Contexte environnemental

A.1 Sources de pollution

L'activité humaine est considérée comme la principale cause actuelle de pollution de l'eau [71, 72, 73]. En effet, dans beaucoup de ses activités telles que l'industrie ou l'agriculture intensive, l'Homme fait appel à toutes sortes de produits permettant un développement plus rapide et plus rentable pour améliorer son quotidien. De plus, les rejets provenant des différentes industries ainsi que les engrais utilisés dans les champs pour l'agriculture intensive comme les nitrates et les phosphates se retrouvent aisément dans les eaux, rivières et bassins, et dans les nappes phréatiques, ce qui engendrent des lourds problèmes environnementaux comme l'eutrophisation des lacs et la destruction d'écosystèmes.

Ainsi, de nombreuses substances se retrouvent en excès dans l'environnement provoquant des effets néfastes sur les écosystèmes et sur l'Homme lui-même [74, 75]. De ce fait, l'eau est soumise à de nombreux contrôles afin de préserver l'environnement et avant de pouvoir être qualifiée de potable et sans risque pour la consommation.

A.1.1 L'agriculture intensive

L'agriculture intensive fait appel à l'utilisation massive de produits et de matériels toujours plus sophistiqués. Elle repose ainsi sur une mécanisation poussée et sur l'usage d'engrais chimiques, de pesticides, fongicides, herbicides...afin de maximiser la production [76, 77].

Ce mode de production assure un rendement des cultures important, ce qui permet de nourrir une population mondiale qui ne cesse de croître. Néanmoins, cette production intensive met en péril la biodiversité et la santé humaine, en étant responsable de la

pollution des sols, des nappes phréatiques et cours d'eau souterrains [78, 79, 80]. En effet, les eaux polluées par les substances chimiques et organiques utilisées dans l'agriculture intensive s'infiltrant dans les sols jusqu'à atteindre les nappes phréatiques, les cours d'eau souterrains et les rivières avoisinantes.

Le traitement des eaux polluées par les nitrates et les produits phytosanitaires notamment est très coûteux, et son efficacité est limitée. Le traitement des eaux ne peut pas anéantir toutes les substances chimiques ou organiques utilisées dans l'agriculture intensive, qui se retrouvent au final dans l'environnement.

L'eau polluée ne peut donc pas être consommée par l'Homme sans être traitée, sous peine de maladies hydriques graves, qui peuvent parfois s'avérer mortelles.

De plus, les phosphates et les nitrates issus principalement de l'agriculture intensive sont les principaux facteurs d'eutrophisation des eaux douces [81, 72, 82]. Ces substances interviennent souvent ensemble dans les eaux douces, mais aussi dans les eaux saumâtres et salées fermées ou peu renouvelées. Ces deux éléments sont considérés comme des polluants de l'environnement au delà des doses normalement trouvées dans la nature.

A.1.2 La viabilité hivernale

Afin de garder un trafic automobile fluide et sécurisé en période hivernale, de fortes quantités de sels de déneigements, également appelés "fondants routiers", sont déversés sur les routes. En France on utilise essentiellement des produits chlorés (principalement le chlorure de sodium NaCl) sous forme de saumures, mélange de sel sec et de solution saline. Ces substances sont particulièrement responsables de la corrosion des infra-structures routières et des véhicules [83].

D'autre part, les fondants routiers appliqués sur une chaussée sont soumis à des facteurs météorologiques comme le pluie ou le vent, et au trafic automobile ce qui provoquent une dilution de la saumure et entraînent les fondants hors de la chaussée dans la végétation environnante. Tout ceci contribue à une perte de fondants routiers sur la chaussée compensée par des quantités importantes et néfastes pour l'environnement [84] pour conserver un niveau d'adhérence correct.

Nous pouvons relever une autre source de contamination environnementale qui concerne les lieux de stockage des fondants routiers. En effet, il n'est pas rare de trouver des sels de déneigement entreposés dans des endroits non fermés et à l'air libre, sur une dalle de béton, voire à même le sol. L'impact est souvent mesuré par le dépassement de la concentration de certains ions mesuré dans les sols ainsi qu'au travers de la qualité de l'eau potable. Il reste cependant difficile de connaître l'influence d'une utilisation répétée

de ces fondants routiers sur les nappes phréatiques, dans les zones de captage d'eau de source ou pour un usage industriel. Enfin, au niveau des cours d'eau et des eaux stagnantes, certaines accumulations de sels mesurées au cours du printemps perturbent le développement de certaines espèces, ou détruisent toute une bio-diversité.

A.1.3 Le contrôle dans l'industrie

Dans le milieu industriel, il est essentiel de réaliser différents contrôles lors d'un processus de fabrication dans le but d'évaluer la qualité des matières premières, des produits fabriqués ou même du procédé utilisé. Ainsi, dans certaines applications des sels peuvent apparaître au cours d'un procédé que l'on va chercher à éliminer car considérés comme "nuisibles" pour une production. D'autres applications quant à elles, peuvent faire intervenir volontairement des sels dans une fabrication qui nécessite cette fois, une mesure et un contrôle précis de la quantité ajoutée. C'est le cas par exemple dans l'industrie agroalimentaire.

Ensuite, de par les différentes directives sanitaires et environnementales imposées par les institutions (États, Union Européenne etc.), les industries ont le devoir de contrôler les produits qu'elles rejettent dans la nature et de traiter leurs eaux usées si besoin. En effet, les industries peuvent générer plusieurs pollutions, notamment sous forme particulière (matières en suspension, colloïdes de nature organique ou minérale), dissoute (d'origine solide, liquide ou gazeuse) ou thermique. Ces pollutions sont très variables en fonction de la diversité des activités industrielles et des procédés de fabrication et leurs natures conditionnent le type de traitement épuratoire à prévoir pour atteindre les objectifs de rejet fixés par la réglementation. Ainsi, de nombreuses industries sont contraintes sous peine d'amendes (principe du pollueur-payeur et de l'écotaxe), à mettre en place un protocole de contrôle des rejets en utilisant différents types de sondes et de capteurs.

Les paramètres à mesurer permettant de qualifier la nature des pollutions sont nombreux et nous pouvons citer notamment le pH et la température, la salinité, la teneur en matières grasses, les matières en suspension (MES), la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biochimique en oxygène (DBO), l'azote, sous forme réduite (azote organique et ammoniacal) et oxydée (nitrites, nitrates), le phosphore et les micropolluants organiques ou minéraux (source : Agence de l'Eau Adour-Garonne).



FIGURE A.1 – Exemple de rejet d'eaux usées dans la nature.

A.2 Les principaux ions recherchés

On considère comme sel tout composé ionique formé par des cations et des anions, produit neutre et sans charge nette. Ces ions peuvent être aussi bien minéraux (chlorure Cl^-) qu'organiques (acétate $\text{CH}_3^- \text{COO}^-$) et aussi bien monoatomiques (fluorure F^-) que polyatomiques (sulfate SO_4^{2-}).

A.2.1 L'ion nitrate NO_3^-

Le nitrate (souvent synonyme de salpêtre) est un sel issu de l'acide nitrique qui entre dans le cycle de l'azote. L'anion nitrate de formule chimique NO_3^- est composé d'atomes d'azote (23%) et d'oxygène (77%) et possède une masse molaire de 62 g/mol.

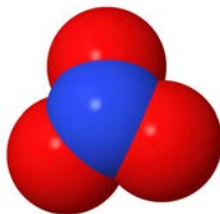


FIGURE A.2 – L'ion nitrate NO_3^- avec au centre l'atome d'azote et autour 3 atomes d'oxygène.

Le nitrate représente la plus stable des deux formes de l'azote. Il peut être réduit en nitrite (NO_2^-) sous l'action microbienne, qui est la forme la plus toxique. Présent à l'état naturel partout dans l'environnement, il est le produit de l'oxydation de l'azote de l'atmosphère par les micro-organismes des plantes, du sol ou de l'eau. Ces sels sont beaucoup utilisés dans les engrais inorganiques et les explosifs, comme agents de conservation des

aliments et comme substances chimiques brutes dans divers procédés industriels.

Toutes les sources d'azote sont des sources potentielles de nitrate [85]. Dans l'eau, ces substances peuvent provenir de la décomposition de matières végétales ou animales, d'engrais utilisés en agriculture, du fumier, d'eaux usées domestiques et industrielles, des précipitations ou de formations géologiques renfermant des composés azotés solubles. Normalement, la concentration de nitrates dans les eaux souterraines et les eaux de surface est faible, mais elle peut atteindre des niveaux élevés à cause du lessivage des terres cultivées ou de la contamination par des déchets d'origine humaine ou animale. Des concentrations excessives de nitrates dans l'eau potable peuvent causer des maladies graves et parfois mortelles, notamment chez les jeunes enfants.

Néanmoins, dans le milieu aquatique, le nitrate est moins toxique que les autres formes de l'azote, comme le nitrite et l'ammoniaque par exemple. On trouve tout de même de plus en plus d'études qui indiquent qu'il peut avoir des effets néfastes sur le développement des organismes aquatiques aux premiers stades de vie [86]. Bien que le nitrate aux concentrations naturelles n'ait généralement pas d'effet mortel sur les organismes, il peut causer des retards de croissance ou une survie limitée en rendant ces organismes léthargiques.

Enfin, des concentrations élevées d'azote dans l'eau, combinées à la présence de phosphore peuvent occasionner une prolifération de plantes et d'algues, qui réduisent la teneur en oxygène, parfois jusqu'à une teneur létale. Dans certains cas, la prolifération d'algues entraîne la production de toxines, qui peuvent nuire à la santé des organismes aquatiques ou des humains qui les consomment. En France, la Bretagne est une région régulièrement touchée par des phénomènes de proliférations d'algues communément appelées "algues vertes" qui viennent s'échouer sur les plages [87].

A.2.2 L'ion phosphate PO_4^{3-}

L'ion phosphate (ou orthophosphate) est un anion polyatomique de formule chimique brute PO_4^{3-} et de masse molaire de 95 g/mol. Il se présente sous la forme d'un tétraèdre dont les sommets sont formés par les quatre atomes d'oxygène encadrant un atome de phosphore.

Un sel de phosphate se forme lorsqu'un cation se lie à l'un des atomes d'oxygène de l'ion phosphate, formant un composé ionique. La plupart des phosphates sont insolubles dans l'eau aux conditions standard de température et de pression, excepté pour les sels de métaux alcalins.

Solubilisé dans une solution aqueuse, le phosphate existe sous ses quatre formes selon



FIGURE A.3 – L'ion phosphate PO_4^{3-} avec au centre l'atome de phosphore et autour 4 atomes d'oxygène.

le taux d'acidité. En allant du plus basique au plus acide :

- la première forme à prédominer est l'ion phosphate PO_4^{3-}
- la seconde forme est l'ion hydrogénophosphate HPO_4^{2-}
- la troisième forme est l'ion dihydrogénophosphate H_2PO_4^-
- la quatrième est la forme trihydrogénophosphate (à l'état cristallin non ionisé) ou acide phosphorique H_3PO_4 .

Les phosphates sont utilisés dans l'agriculture comme engrais pour enrichir les fruits et légumes en source de phosphore. Si les phosphates sont normalement présents et utiles à faible dose dans l'eau et les sols, leur excès est une des causes majeures de l'eutrophisation voire de dystrophisation de l'environnement.

A.2.3 L'ion ammonium NH_4^+

L'ion ammonium (de formule NH_4^+) est un ion polyatomique de masse molaire 18 g/mol. Il est obtenu par protonation de l'ammoniac NH_3 et est parfois présenté comme une molécule d'ammoniac ionisée.

Les cations ammonium ressemblent à des ions de métal alcalin tels que ceux du sodium Na^+ , ou du potassium K^+ , et peuvent être trouvés dans des sels comme le bicarbonate d'ammonium, chlorure d'ammonium ou nitrate d'ammonium.

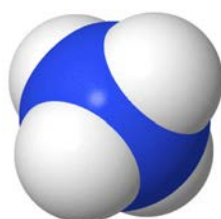


FIGURE A.4 – L'ion ammonium NH_4^+ avec au centre l'atome d'azote et autour 4 atomes d'hydrogène.

L'ammonium dans l'eau traduit habituellement un processus de dégradation incom-

plet de la matière organique et se trouve être un excellent indicateur de la pollution de l'eau par des rejets organiques d'origine agricole, domestique ou industriel.

Le cation ammonium NH_4^+ peut entraîner un déséquilibre dans l'alimentation des plantes et augmenter leur fragilité vis-à-vis d'autres facteurs secondaires de stress. Suivant les caractéristiques physico-chimiques des sols et des eaux cela peut déboucher sur un enrichissement en azote ou sur une acidification avec disparition de la faune et de la flore dans les cas extrêmes. En effet, les ions nitrates et nitrites qui sont naturellement présents dans l'environnement sont le résultat d'une nitrification de l'ion ammonium contenu dans l'eau et le sol [85]. L'ammoniac est tout d'abord oxydé en nitrite qui est ensuite lui-même oxydé en nitrate sous l'influence de certaines bactéries.

A.2.4 Les halogénures

Ces ions possèdent 7 électrons dans leur couche électronique extérieure. Cette dernière couche doit être complétée avec un électron selon le respect de la règle de l'octet. Ces éléments chimiques se retrouvent alors sous forme d'anion appelé "ion halogénure". On peut ainsi distinguer l'ion fluorure F^- , l'ion chlorure Cl^- , l'ion bromure Br^- , l'ion iode I^- et l'ion artificiel astature At^- .

Métaux alcalins Métaux alcalino-terreux Métaux de transition Halogènes Gaz rares																	
1																	18
¹ H																	² He
	2											13	14	15	16	17	
³ Li	⁴ Be											⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne
¹¹ Na	¹² Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar
¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr
³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe
⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La*	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn
⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac**	¹⁰⁴ Rf	¹⁰⁵ Db	¹⁰⁶ Sg	¹⁰⁷ Bh	¹⁰⁸ Hs	¹⁰⁹ Mt	¹¹⁰ Uun	¹¹¹ Uuu							

*Lanthanides	⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu
**Actinides	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No	¹⁰³ Lr

FIGURE A.5 – Colonne des halogènes dans le tableau périodique des éléments.

Les principaux halogénures traqués pour le contrôle des eaux sont le fluorure et le chlorure que nous allons détailler ci-après.

Les chlorures

Atome de chlore ayant gagné un électron, l'ion chlorure peut être produit lors de la dissociation du chlorure d'hydrogène dans l'eau. On peut trouver la présence de chlorures dans les pluies acides et dans les phénomènes d'acidification d'eaux superficielles ou souterraines.

Le sel le plus connu est sans aucun doute le chlorure de sodium, NaCl, principal composant de l'eau de mer et souvent appelé "sel de table". Ce type de sel est très largement utilisé en France en tant que fondants routiers pour les applications de viabilité hivernale. En effet, une solution saline de chlorure de sodium possède son point de congélation au voisinage de -21°C , ce qui permet de prévenir les risques de verglas sur la chaussée. De plus, le NaCl sous forme solide est également utilisé de manière curative du fait de sa capacité à amorcer la fonte de la glace ou de la neige déjà présente sur la chaussée.

Les chlorures (de sodium, de calcium, de potassium) sont très souvent utilisés en surabondance en viabilité hivernale et se retrouvent très largement dans l'environnement à la fin de l'hiver (rivières, lacs, nappes phréatiques) à cause de la pluie, du vent et du trafic routier. L'utilisation de solutions chlorées est également largement employée dans les procédures de nettoyages de conduites et de canalisations d'eau potable afin de s'affranchir des dépôts de calcaire, de tarte et de biofilms.

Les fluorures

Le fluorure quant à lui est présent à l'état naturel dans le sol, l'eau (douce et salée) et dans divers aliments. Les fluorures sont libérés dans l'environnement sous l'effet de l'altération atmosphérique et de l'activité volcanique. Ils proviennent aussi des fumées rejetées par les industries d'engrais phosphatés, d'aluminium et de produits chimiques.

Le fluor et ses composés chimiques (les fluorures) sont des agents très toxiques. En toxicologie le fluor est reconnu au moins aussi toxique que le mercure et à peine moins toxique que l'arsenic, l'élément chimique le plus toxique du tableau périodique.

Chaque année, des milliers de cas d'empoisonnement au fluorure sont rapportés aux centres anti-poison suite à une ingestion excessive de fluorure retrouvé dans les produits dentaires (pâtes dentifrice, rinces-bouche, suppléments alimentaires).

Annexe B

Méthodes de pré-traitement des spectres

Malgré une instrumentation et des conditions expérimentales optimisées (puissance laser, détecteur, temps d'intégration etc.) le spectre obtenu en sortie d'un système peut être bruité ou déformé et être difficilement exploitable. Ainsi, dans le but d'améliorer la qualité du spectre et la performance des méthodes d'analyses, des traitements informatiques du signal sont très souvent appliqués sur le spectre brut [70].

B.1 Méthodes de lissage

Le premier pré-traitement de spectre communément utilisé est le lissage qui permet de réduire significativement le bruit blanc. Ainsi, différentes méthodes de lissage existent dont le principe est de remplacer la valeur d'un pixel par une combinaison des pixels voisins (avant et après) [88]. On trouve ainsi le filtre "Savitzky-Golay" et le filtre "Gaussien" qui remplacent la valeur du pixel en ajustant respectivement une fonction polynomiale ou gaussienne, ou encore le filtre "médian" qui utilise la médiane des valeurs des pixels voisins. La méthode la plus simple reste la "moyenne glissante" (ou "moyenne mobile") qui remplace la valeur d'un pixel par la moyenne des valeurs des pixels voisins. Dans tous les cas l'influence d'un lissage dépend alors du nombre de voisins que l'on choisi pour ajuster la force du traitement. La figure B.1 montre un exemple de lissage par moyenne glissante pour une fenêtre de 15 points.

Il est intéressant de comparer les deux principales méthodes de lissage employées, à savoir la moyenne glissante et le filtre Savitzky-Golay. Pour une fenêtre de 5 points par exemple, on aura dans le cas de la moyenne glissante les k intensités I_k du spectre qui

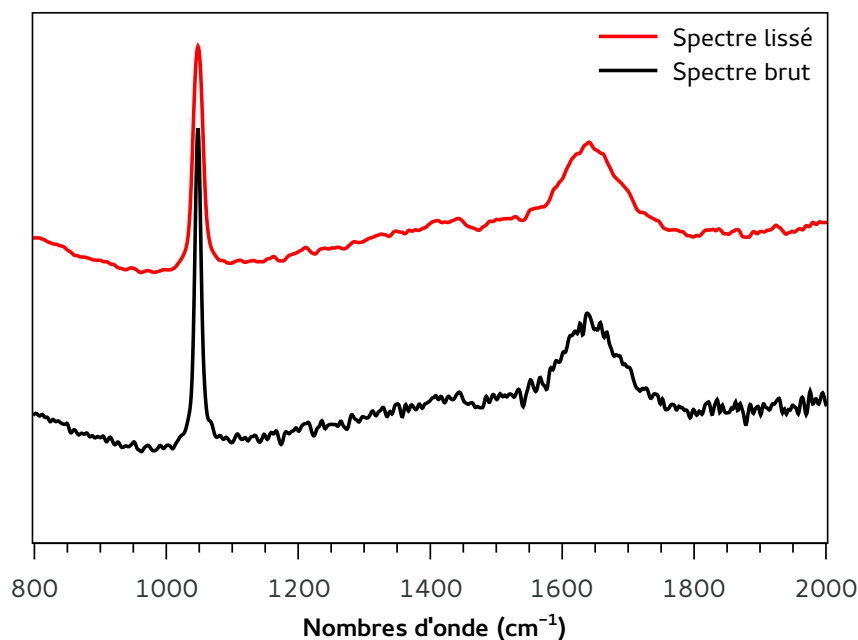


FIGURE B.1 – Lissage par la méthode de la moyenne glissante à 15 points appliquée à un spectre de NaNO_3 (10 g/L).

seront transformés selon $I_k^{\text{smooth}} = (I_{k-2} + I_{k-1} + I_k + I_{k+1} + I_{k+2})/5$. Dans le cas d'un lissage par Savitzky-Golay, les intensités deviendront $I_k^{\text{smooth}} = (-3.I_{k-2} + 12.I_{k-1} + 17.I_k + 12.I_{k+1} - 3.I_{k+2})/35$. Les coefficients à appliquer pour cette méthode de lissage changent en fonction du nombre de points de la fenêtre et résultent de calculs donnés dans la littérature.

L'étude a été réalisée sur un spectre d'une solution de NaNO_3 à 10 g/L entre 800 et 2000 cm^{-1} . Ce même spectre a été lissé selon les deux méthodes en faisant varier la force du lissage à travers le nombre de points choisi. Ainsi pour chacune des méthodes, nous avons fait varier le nombre de points entre 5 et 25. Le rapport signal sur bruit a ensuite été calculé comme précédemment en prenant pour signal l'intensité du pic I_p à 1047 cm^{-1} et pour bruit l'écart-type des intensités calculé entre 1800 et 1900 cm^{-1} . La figure B.2 (a) montre l'évolution du SNR en fonction du nombre de points choisi pour chacun des lissages.

On remarque que le SNR évolue plus rapidement avec la méthode de la moyenne glissante avec une pente plus importante et presque constante. En revanche, l'évolution du SNR par la méthode Savitzky-Golay démarre plus doucement, puis augmente plus rapidement en présentant un point d'inflexion autour de 15 points.

A l'instar du SNR , un critère caractérisant la résolution d'un pic a été choisi simplement comme le rapport entre l'intensité du pic I_p et sa largeur à mi-hauteur dw . Ce

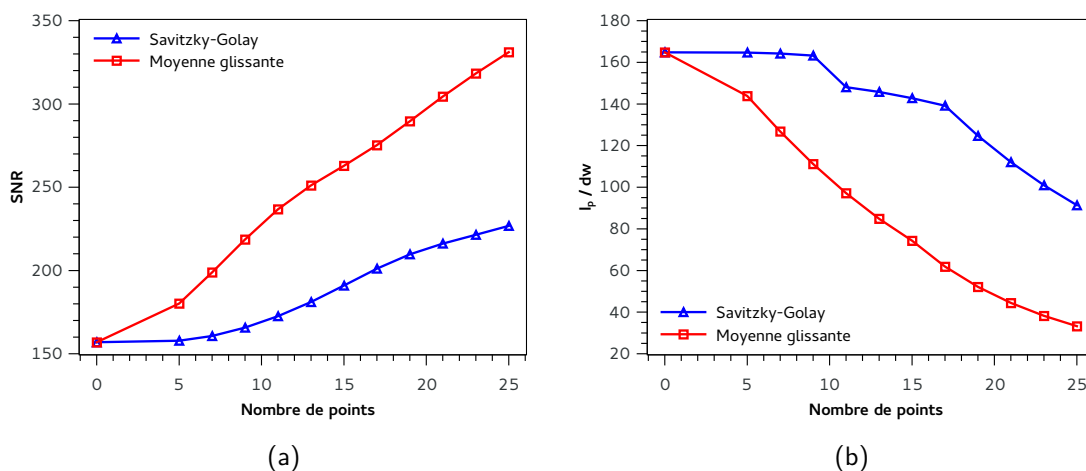


FIGURE B.2 – Évolution des rapports (a) SNR et (b) I_p / dw en fonction du nombre de points choisi pour chacune des méthodes de lissage.

critère tracé en fonction du nombre de points donne une indication sur l'évolution de la résolution spectrale. Ainsi la figure B.2 (b) montre naturellement une baisse de la résolution pour les deux méthodes qui est toutefois nettement plus rapide dans le cas de la moyenne glissante et se produit de façon constante. La méthode Savitzky-Golay semble n'affecter significativement la résolution du pic qu'à partir d'une fenêtre de 11 points à travers une évolution plus douce.

En conclusion, on notera que les deux méthodes de lissage permettent d'augmenter le rapport signal sur bruit SNR mais qu'en contre partie, elles provoquent une baisse de la résolution spectrale. Un lissage par la méthode Savitzky-Golay est plus doux que par la méthode de la moyenne glissante et permet de réduire le bruit blanc tout en conservant une résolution spectrale. La méthode Savitzky-Golay pour des fenêtres supérieures à 11 points semble être le meilleur compromis. La figure B.3 nous montre la comparaison des deux méthodes de lissage pour une fenêtre de 19 points. La méthode Savitzky-Golay réduit le bruit spectral tout en conservant un profil de pic correct, contrairement à la méthode de la moyenne glissante qui, bien que réduit d'avantage le bruit, affecte fortement le profil du pic en diminuant son intensité et en l'élargissant.

B.2 Correction de la ligne de base

Lors d'une acquisition d'un spectre Raman, il peut arriver que des phénomènes physiques autres puissent s'ajouter au phénomène Raman et modifier le spectre. Ainsi, la fluorescence d'un échantillon ou l'absorption d'un milieu peuvent agir sur la ligne de base

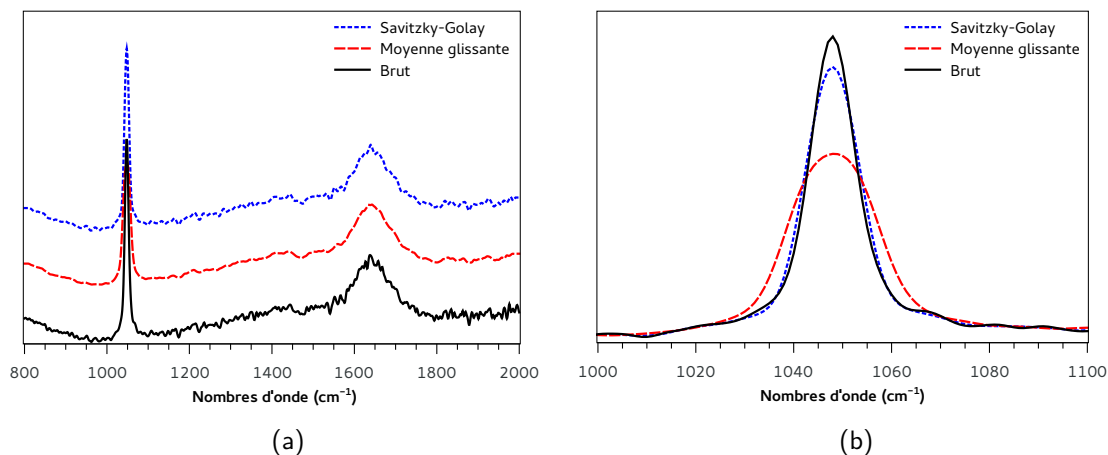


FIGURE B.3 – Comparaison des méthodes de lissage par moyenne glissante et Savitzky-Golay pour une fenêtre de 19 points.

en la déformant.

La première méthode pour corriger la ligne de base et la plus simple consiste à soustraire la valeur minimale d'intensité à tout le spectre de façon à décaler le spectre à 0. Il s'agit d'une correction d'offset. La deuxième consiste à estimer la ligne de base par un polynôme de degré n (généralement $n = 2$ ou 3) qui minimise le critère des moindres-carrés et à la soustraire ensuite. Une estimation linéaire ($n = 1$) est également possible mais pour un domaine spectral réduit (autour d'un pic par exemple).

Enfin, il existe d'autres méthodes plus développées comme la méthode SNIP (Statistics-sensitive Non-linear Iterative Peak-clipping) qui fait appel à une approche statistique sur les fluctuations pour estimer la ligne de base [89, 90].

Soit un spectre constitué de N intensités $I(i)$. L'algorithme SNIP consiste à calculer pas à pas, pour un indice donné i , les valeurs successives de chaque intensité $I_1(i)$, $I_2(i)$... $I_m(i)$ où m est un paramètre d'itération à choisir. Pour cela, la nouvelle valeur d'intensité $I_p(i)$ à l'étape p est obtenue à l'aide des intensités de l'étape $p - 1$ en choisissant la valeur minimale entre la moyenne des intensités $I_{p-1}(i - p)$ et $I_{p-1}(i + p)$ et l'intensité $I_{p-1}(i)$ (cf. figure B.4), soit :

$$I_p(i) = \min I_{p-1}(i), \frac{1}{2}[I_{p-1}(i + p) + I_{p-1}(i - p)] \quad (\text{B.1})$$

Les différents $I_p(i)$ ainsi calculés jusqu'à l'étape m forment la ligne de base.

La méthode SNIP donne la meilleure estimation de la ligne de base comme on peut le voir sur la figure B.5 et possède l'avantage de pouvoir ajuster avec plus de finesse la correction à travers le paramètre d'itération m . La ligne de base épouse mieux le

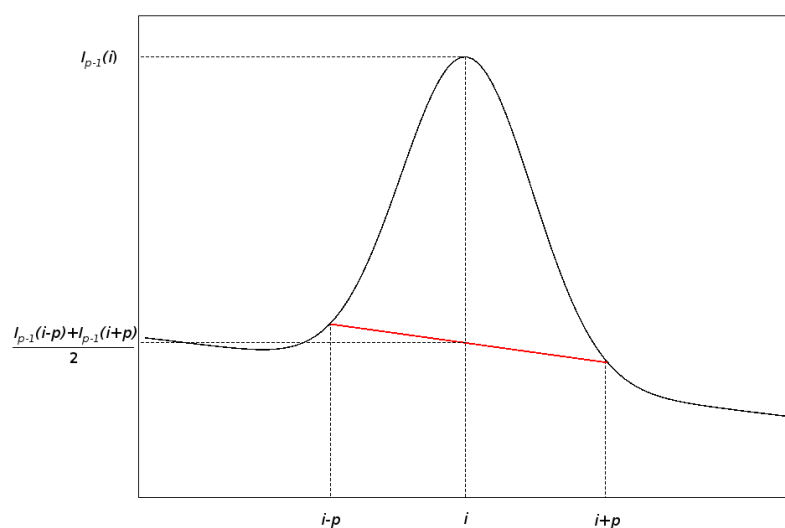


FIGURE B.4 – Illustration de l'algorithme SNIP sur un pic.

spectre, notamment sur les bords, à la différence des estimations par polynômes pour lesquelles on remarque un écart au début (pour $n = 2$) et à la fin (pour $n = 3$) de la plage spectrale. Néanmoins, une correction de la ligne de base par une droite (polynôme du premier degré) est également possible si on considère une petite gamme spectrale autour d'un pic par exemple.

B.3 Normalisation

L'intensité absolue Raman étant très difficile à exploiter, il est nécessaire de procéder à une opération de normalisation afin de pouvoir comparer plusieurs spectres Raman entre eux. La normalisation consiste à réduire les valeurs d'intensités à une même échelle pour mettre en évidence des différences ou des similitudes. En effet, plusieurs paramètres fluctuant peuvent générer des différences dans un jeu de spectres, qu'ils soient internes comme le temps d'acquisition ou la puissance laser par exemple, ou externes comme la température ambiante.

De nombreuses méthodes de normalisation existent dans la littérature possédant toutes leurs avantages et leurs inconvénients [91]. Ici sont présentées et comparées 3 méthodes différentes : la normalisation par l'intensité maximale du spectre, par une intensité dite de référence, et par SNV (Standard Normal Variate) considérée en réalité comme une correction multiplicative. Les 3 méthodes reposent sur le même principe qui consiste à transformer les valeurs des intensités du spectre en prenant une valeur de référence. Ainsi, la normalisation I_{max} consiste à diviser chaque intensité I_k du spectre

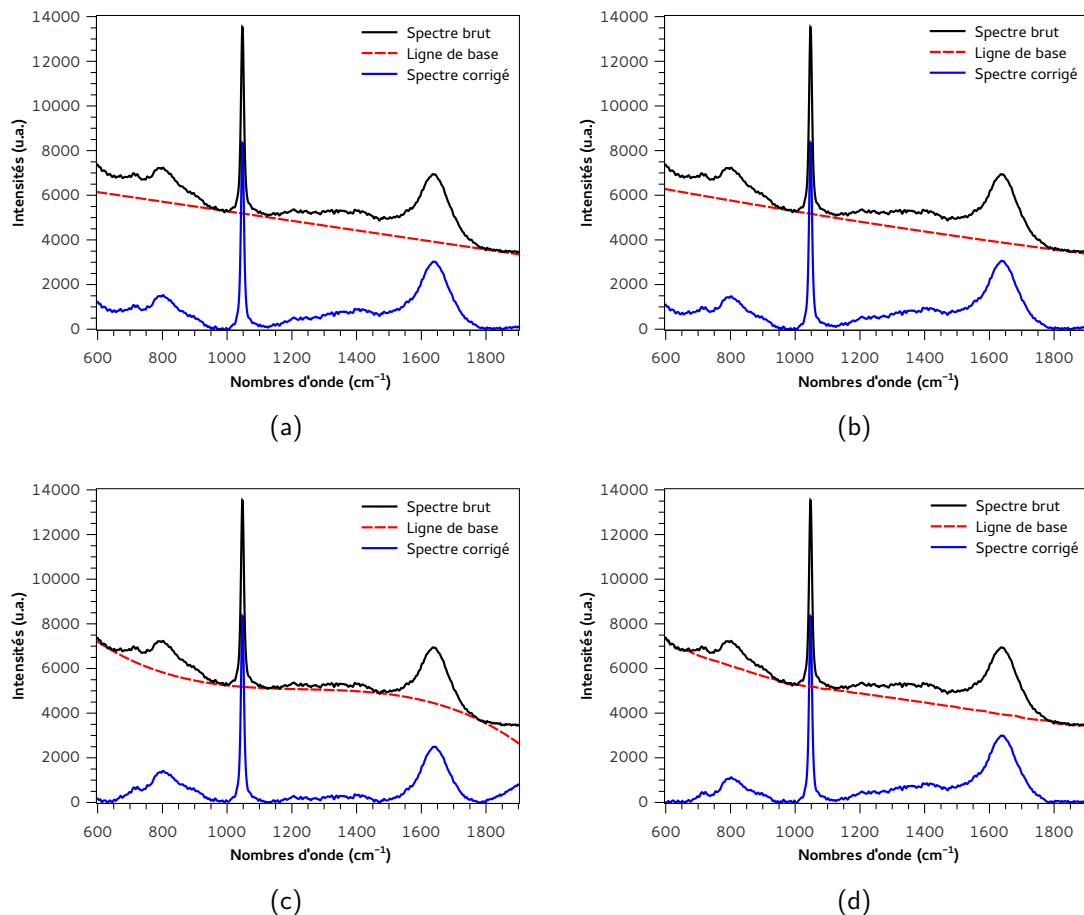


FIGURE B.5 – Exemples de correction de la ligne de base estimée par des polynômes de degrés 1, 2 et 3 et par la méthode SNIP appliquée à un spectre de NaNO_3 (100 mM).

par l'intensité maximale selon $I_k^{max} = I_k / I_{max}$. Tous les spectres auront leur intensités maximales égales à 1 comme le montre la figure B.6. On peut également choisir une intensité de référence I_{ref} différente de l'intensité maximale pour la normalisation de façon à obtenir $I_k^{ref} = I_k / I_{ref}$. Enfin, la normalisation SNV transforme les intensités en retirant la moyenne $\bar{I}$ des intensités et en divisant par l'écart-type σ_I . On aura alors $I_k^{SNV} = (I_k - \bar{I}) / \sigma_I$.

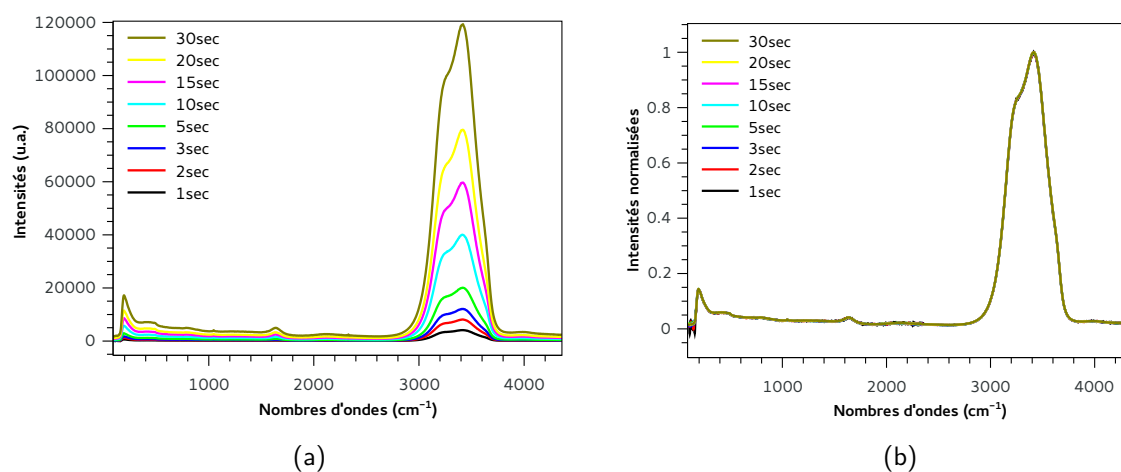


FIGURE B.6 – Spectres Raman enregistrés à plusieurs temps d'acquisition avant (a) et après (b) normalisation par I_{max} .

Annexe C

Méthodes statistiques

C.1 L'analyse en composantes principales ACP

Le principe de base de la chimiométrie repose sur la modélisation de données concrètes à la différence des modélisations déterministes. Ces données peuvent provenir de plans d'expériences ou de bases de données historiques. Dans ce travail nous nous intéresserons d'abord à l'analyse en composantes principales (ACP) qui permet d'établir des relations entre les données, de les grouper ou de les classer [92]. Cette étude a pour but d'appliquer cet outil statistique aux spectres Raman de solutions salines [46] afin d'aller plus loin dans l'identification des ions en solutions, en particulier dans le cas des halogénures.

C.1.1 Principe de l'ACP

Une donnée (ou un individu) peut être décrite par un ensemble de variables descriptives qui peuvent être redondantes voire même inutiles. L'analyse en composantes principales consiste essentiellement à transformer des variables liées entre elles en nouvelles variables décorrélatées et définies comme des combinaisons linéaires des variables originales. Ces nouvelles variables sont appelées "composantes principales" (PC pour "principal component"). L'avantage de cette méthode est de réduire considérablement le nombre de variables. Pour cela, la méthode recherche une nouvelle base orthogonale dont le premier axe correspond à la plus grande dispersion (ou variabilité) des données représentées dans le repère des variables d'origine XYZ (voir figure C.1). Elle passe par le milieu du nuage de points. Le second axe est choisi perpendiculairement au premier et correspond ainsi à la seconde plus grande variabilité des données. On peut construire comme cela une base hyper-dimensionnelle dans laquelle chaque axe correspond à une composante principale.

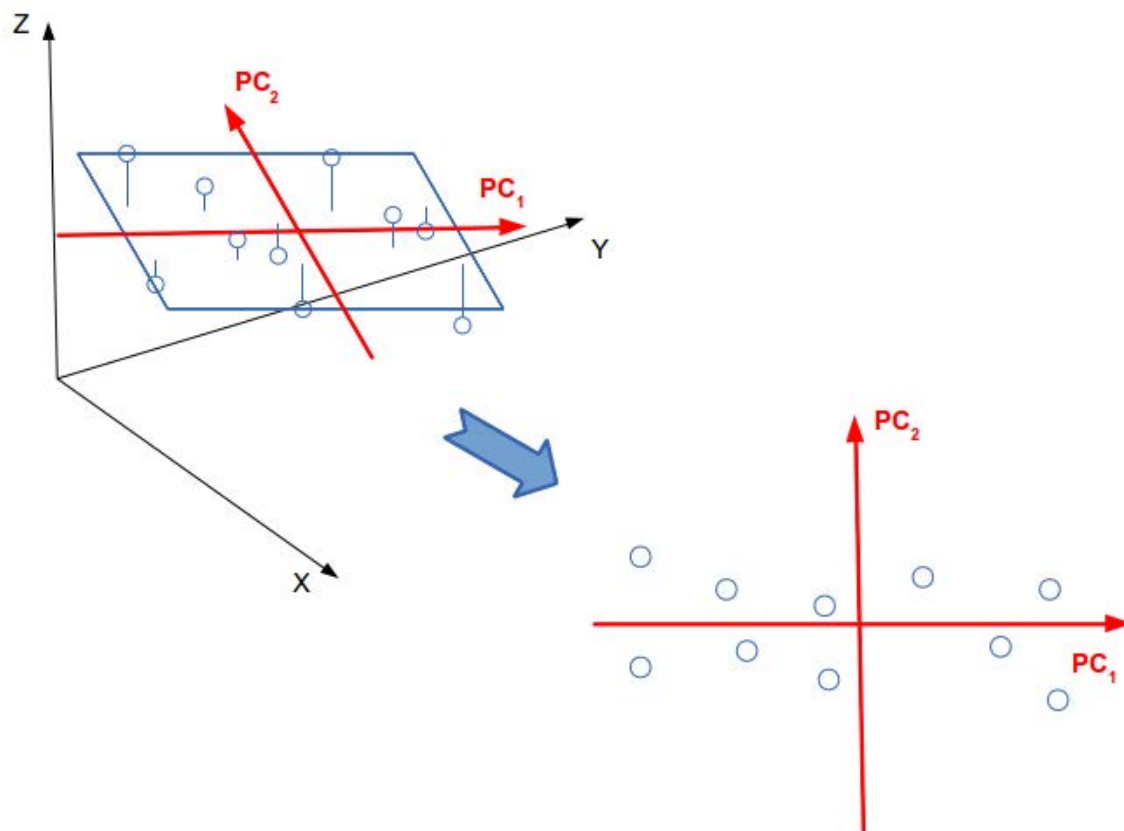


FIGURE C.1 – Changement de base selon la plus grande dispersion des données.

A noter que les données sont généralement centrées, c'est-à-dire qu'on soustrait à chaque donnée la moyenne de la série. Dans notre cas, un "spectre moyen" a été calculé puis soustrait à chaque spectre. Les données peuvent également être réduites en divisant chaque donnée par l'écart-type calculé sur la série de données. Cette opération donne une importance identique à chaque variable, qu'elle soit informative ou liée au bruit... Dans notre cas, toutes les variables étant mesurées dans la même unité, il est préférable de conserver leurs variances respectives et donc de ne pas réduire les données.

Les composantes principales sont rangées dans l'ordre de plus grande variabilité. Généralement, 5 ou 6 composantes principales permettent d'expliquer entièrement un jeu de données, les composantes suivantes étant liées au bruit. Il est alors commode de représenter le pourcentage de variance expliquée en fonction du nombre de composantes principales afin de visualiser celles qui expliquent le mieux les données et dans quelles proportions. Cette représentation est appelée "graphique des éboulis" ou "screeplot".

Les données sont ensuite projetées dans la nouvelle base formée par les PC (essentiellement PC_2 / PC_1) et leurs nouvelles coordonnées factorielles sont appelées "scores". Les poids des données initiales dans la construction des nouveaux axes sont appelées

"loadings".

Le graphique des scores ou "scores plot" permet ainsi de visualiser les similitudes ou les différences entre les individus selon chaque composante principale. L'ACP peut donc s'avérer être un très bon outil pour l'analyse de spectres en regroupant les spectres évoluant de la même manière selon un paramètre ou au contraire, en mettant en évidence des spectres différents ou atypiques, appelés ici "outliers".

Dans cette étude, les données qu'on analyse à travers l'ACP sont les n spectres Raman (individus) formés par k valeurs d'intensités qui seront contenus dans une matrice $\mathbf{X}$ de dimensions $(n \times k)$. Une ACP réalisée sur un nombre c de composantes principales donne comme résultat une matrice de scores $\mathbf{T}$ $(n \times c)$ contenant les différentes coordonnées selon chacune des composantes principales, et une matrice de loadings $\mathbf{P}$ $(k \times c)$ contenant les vecteurs propres. La matrice de spectres initiale $\mathbf{X}$ peut alors se décomposer à l'aide de $\mathbf{T}$ et de $\mathbf{P}$ selon $\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E}$ conformément à la figure C.2 où la matrice $\mathbf{E}$ $(n \times k)$ représente les résidus, c'est-à-dire la variance résiduelle de chaque individu non exprimée par projection sur les composantes principales.

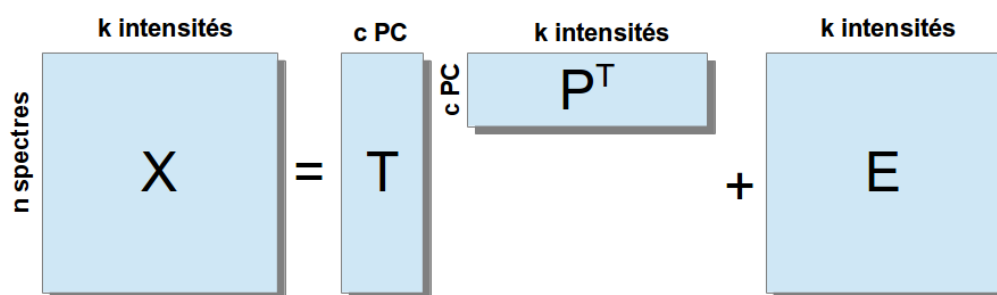


FIGURE C.2 – Décomposition des données en scores et loadings.

C.1.2 Un exemple simple

Pour mieux illustrer le principe de l'ACP appliquée aux spectres, prenons en exemple un jeu de 5 spectres simulés A, B, C, D et E et réalisons une ACP avec 3 composantes principales (voir figure C.3). Il en résulte alors la matrice $\mathbf{P}$ contenant les 3 composantes principales et en regardant le pourcentage de variance résiduelle de chaque composantes, il apparaît que PC_1 et PC_2 suffisent à expliquer les variations des spectres avec respectivement des variances expliquées égales à 58% et 42% environ (voir le graphique des éboulis donné figure C.4). Ainsi, d'après l'allure des composantes principales on peut en déduire que PC_1 correspond à un changement d'intensité globale du spectre, PC_2 représente les variations d'intensité relatives entre les deux bandes dans le spectre et

PC_3 , dont le pourcentage de variance est proche de 0, correspond au bruit.

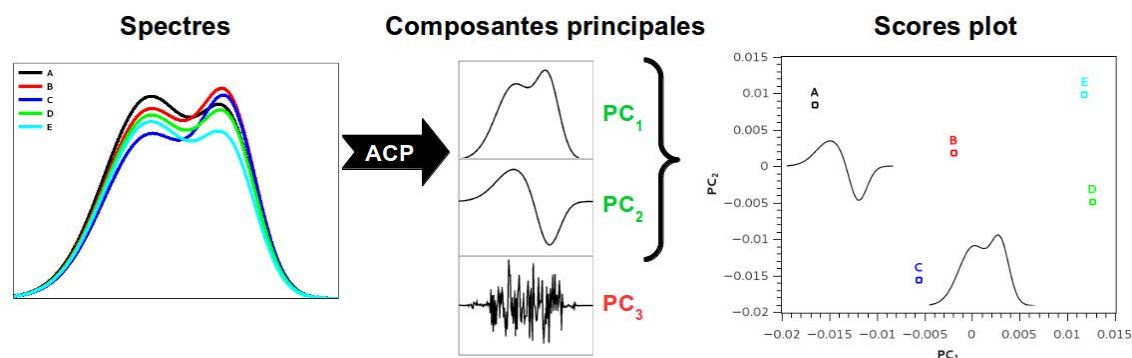


FIGURE C.3 – Exemple d'ACP appliquée à 5 spectres.

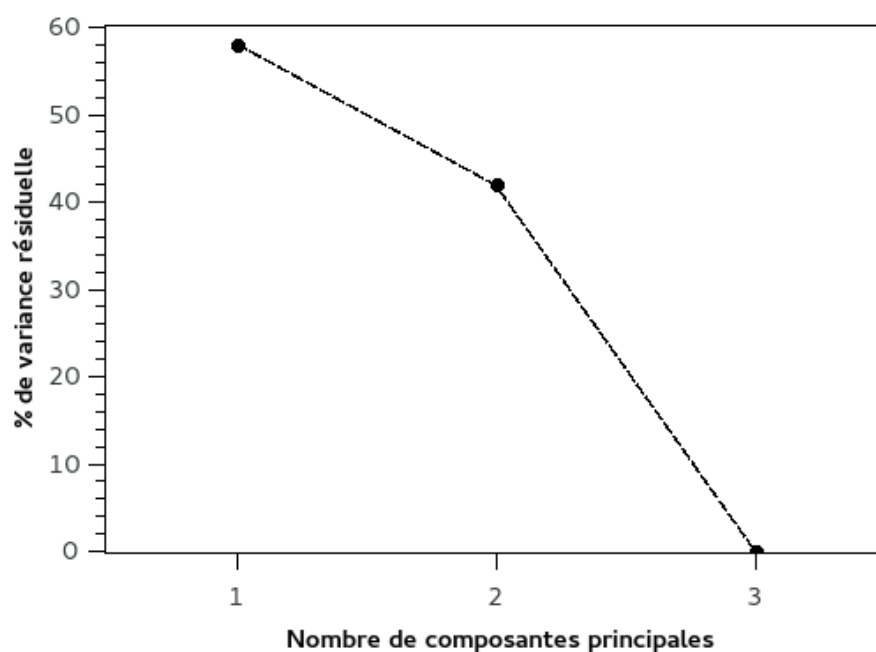


FIGURE C.4 – Screeplot ou graphique des éboulis.

La matrice **T** contenant les nouvelles coordonnées permet de tracer le graphique des scores donné également en figure C.3 en projetant les spectres dans l'espace PC_2 / PC_1 . En étudiant cette figure, on peut en déduire par exemple que la différence d'intensité entre les bandes représentée par PC_2 est plus marquée entre les spectres A et C qui sont éloignés l'un de l'autre selon cette composante qu'entre A et E. En effet, les spectres A et E possèdent le même ratio de bandes mais ont une intensité globale différente, d'où l'éloignement selon PC_1 cette fois-ci.

C.2 Les modèles de régression

L'analyse en composantes principales permet donc de donner des informations qualitatives sur les individus représentés dans notre cas par des spectres Raman. Ainsi, en étudiant l'espace des scores, il est possible de classer ou de trier les spectres, et donc les échantillons analysés, selon leurs similitudes et leurs différences. Or, il arrive bien souvent qu'on ait besoin en plus d'avoir une information quantitative sur l'échantillon afin d'en déduire un paramètre mesurable comme la température, la pression, le pH, la contrainte mécanique ou, dans notre cas, la concentration.

L'objectif des méthodes de régression est d'établir une relation, souvent linéaire, entre une ou plusieurs variables Y (les réponses) et un ensemble de variables prédictives X . On souhaite donc dans notre cas établir un modèle linéaire reliant les spectres contenus dans une matrice $\mathbf{X}$ et les réponses respectives contenues dans une matrice $\mathbf{Y}$. Pour cela, une solution consiste dans un premier temps à remplacer la matrice de données $\mathbf{X}$ (n spectres $\times$ k intensités) par une matrice $\mathbf{T}$ comprenant le même nombre d'individus (n) mais possédant un nombre de variables très inférieur à k (réduction de variables) de façon à obtenir une relation du type $\mathbf{T} = \mathbf{XW}$ où $\mathbf{W}$ est la matrice des coefficients définissant les combinaisons linéaires. La matrice $\mathbf{T}$ est donc une nouvelle matrice dont les colonnes contiennent les nouvelles variables obtenues par combinaison linéaire des variables d'origine. L'analyse en composante principale permet de réaliser cette opération et donne lieu à deux types de méthodes de régression qui diffèrent dans la façon d'obtenir la matrice $\mathbf{W}$.

C.2.1 La régression sur composantes principales PCR

Le principe de la régression sur composante principale est simple. À l'issue d'une analyse en composante principale, nous avons vu que nous pouvions projeter les individus dans un espace formé par les composantes principales (essentiellement les deux premières) selon leur variabilité. Ainsi, sous l'influence d'un paramètre (température, concentration etc.) les individus pourront se trouver organisés linéairement dans l'espace formé par les composantes principales suivant leurs coordonnées ou scores. Il est alors possible dans ce cas de procéder à une régression linéaire et d'obtenir ainsi un modèle permettant de prédire la valeur du paramètre grâce aux coordonnées issues d'une ACP réalisée sur un individu inconnu.

L'ACP décompose dans un premier temps la matrice des spectres selon $\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E}$ où la matrice $\mathbf{T}$ qui contient les scores permet d'établir dans un second temps un

modèle de régression pour prédire les réponses $\hat{y}$ de la forme :

$$\hat{y}_i = a_0 + a_1.t_{i1} + a_2.t_{i2} + \dots + a_c.t_{ic} \quad (\text{C.1})$$

avec $1 < i < n$ et où c est le nombre de composantes principales, a_c les coefficients de régressions et t_{ic} les éléments de $\mathbf{T}$.

La figure C.5 montre un exemple de PCR réalisée sur un jeu de spectres Raman de NaCl à différentes concentrations comprises entre 0 et 15 g/L. Le graphique des scores montre la répartition monotone des spectres en fonction de la concentration selon la première composante PC_1 . En effet, le seul paramètre qui varie dans le jeu de spectres est la concentration, tous les autres paramètres (température, conditions expérimentales) étant fixés. Cette répartition des scores selon PC_1 qui traduit la plus grande variabilité dans les spectres peut donc être associée à la concentration. Le modèle de régression devient alors très simple ($\hat{y}_i = a_0 + a_1.t_{i1}$) en ne considérant que la première composante comme le montre la figure C.5.

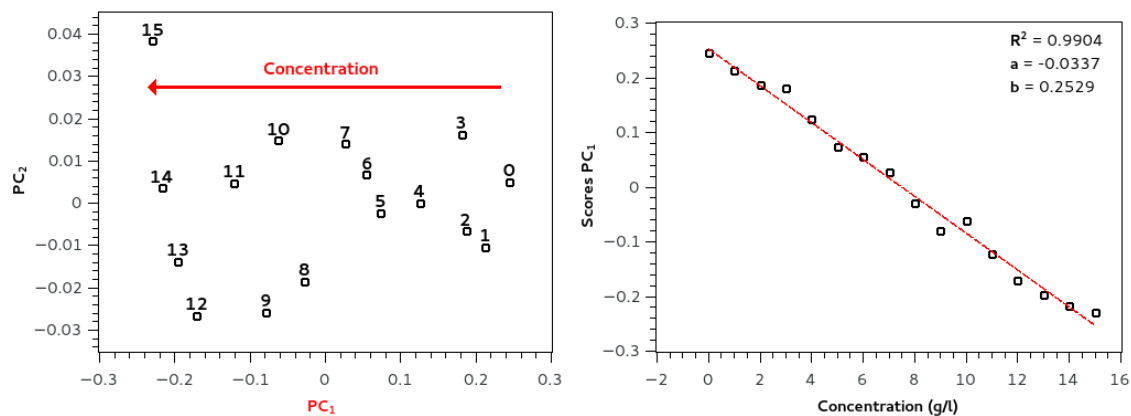


FIGURE C.5 – Exemple de régression sur composantes principales.

Cet exemple utilise les valeurs des scores de la première composante principale uniquement. La méthode PCR tient compte généralement des composantes suivantes qui pourraient éventuellement contenir de l'information, permettant ainsi d'obtenir un modèle de régression plus fiable et plus robuste (cf. equation C.1).

La méthode PCR utilise donc les premières composantes principales qui sont associés aux plus grandes variations. Or, ces premières composantes ne sont pas nécessairement corrélées au paramètre recherché et ne sont donc pas nécessairement les meilleures candidates pour un modèle. Pour remédier à cet aspect, un autre type de régression basée sur l'ACP a été développé : la régression PLS.

C.2.2 La régression aux moindres carrés partiels PLS

Le développement de la méthode de régression aux moindres carrés partiels ou méthode PLS (Partial Least Square) repose sur l'algorithme NIPALS (Non-linear Interactive PArTial Least Square) proposé par Herman Wold [93, 94], puis développé par son fils Svante Wold [12]. Son application a véritablement débuté dans les années 1980 [95, 96]. La méthode de régression PLS est depuis largement utilisée pour toutes sortes de mesures et dans de nombreux domaines tels que les industries chimiques, pétrolières et agroalimentaires.

La régression PLS présente plusieurs avantages par rapport à une régression linéaire classique. Le principal avantage est de pouvoir traiter des cas où le nombre d'individus est moins nombreux que le nombre de variables explicatives. Elle est donc particulièrement adaptée à notre étude puisqu'en spectrométrie on a très souvent un nombre de spectres (quelques dizaines ici) très inférieurs au nombre de variables (environ 4000 valeurs d'intensités). De plus, la régression PLS reste robuste même si les variables sont fortement corrélées entre elles (ce qui est le cas des intensités ici) contrairement à une régression linéaire classique. Enfin, la régression PLS basée sur l'algorithme NIPALS permet de traiter les cas où il y aurait des données manquantes.

La régression PLS est une technique quantitative de décomposition spectrale au même titre que la régression PCR mais qui se fait de manière légèrement différente. En effet, une PCR décompose dans un premier temps la matrice des spectres $\mathbf{X}$ en un ensemble de scores $\mathbf{T}$ et de vecteurs propres $\mathbf{P}$ avant de réaliser une régression dans une étape séparée. La régression PLS utilise quant à elle également l'information provenant des réponses Y (ici les concentrations) en même temps lors du processus de décomposition. La construction des composantes est optimisée pour que celles-ci soient les plus liées à la variable Y à prédire. Les variables X expliquant le mieux les Y seront de ce fait pondérées de manière plus forte.

Dans le cas de la régression PLS, les données X et Y sont centrées en retranchant leurs moyennes et réduites en les divisant par leurs écart-types. La méthode PLS est basée sur une double modélisation appelée "relations externes" : on a toujours la modélisation $\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E}$ comme pour une ACP mais également une décomposition des réponses selon $\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}^T + \mathbf{F}$ où $\mathbf{U}$ est la matrice des scores de $\mathbf{Y}$, $\mathbf{Q}$ la matrice des loadings et $\mathbf{F}$ une matrice de résidus.

Le principe de la méthode PLS consiste alors à minimiser la matrice de résidus $\mathbf{F}$ (comme toutes méthodes de régression) et à utiliser les scores $\mathbf{T}$ pour prédire les scores $\mathbf{U}$, qui serviront eux-même à prédire les réponses $\mathbf{Y}$. Pour cela, en plus des deux relations

externes précédentes, la méthode nécessite une relation interne entre les scores $\mathbf{T}$ et $\mathbf{U}$ permettant de garder une corrélation entre X et Y (cf. figure C.6). La méthode impose alors la relation $\mathbf{U} = \mathbf{TB}$ où $\mathbf{B}$ est une matrice de coefficients reliant les deux matrices de scores. La seconde relation externe devient alors $\mathbf{Y} = \mathbf{TBQ}^T + \mathbf{F}$ où il apparaît bien que les scores de $\mathbf{X}$ servent à prédire les réponses $\mathbf{Y}$.

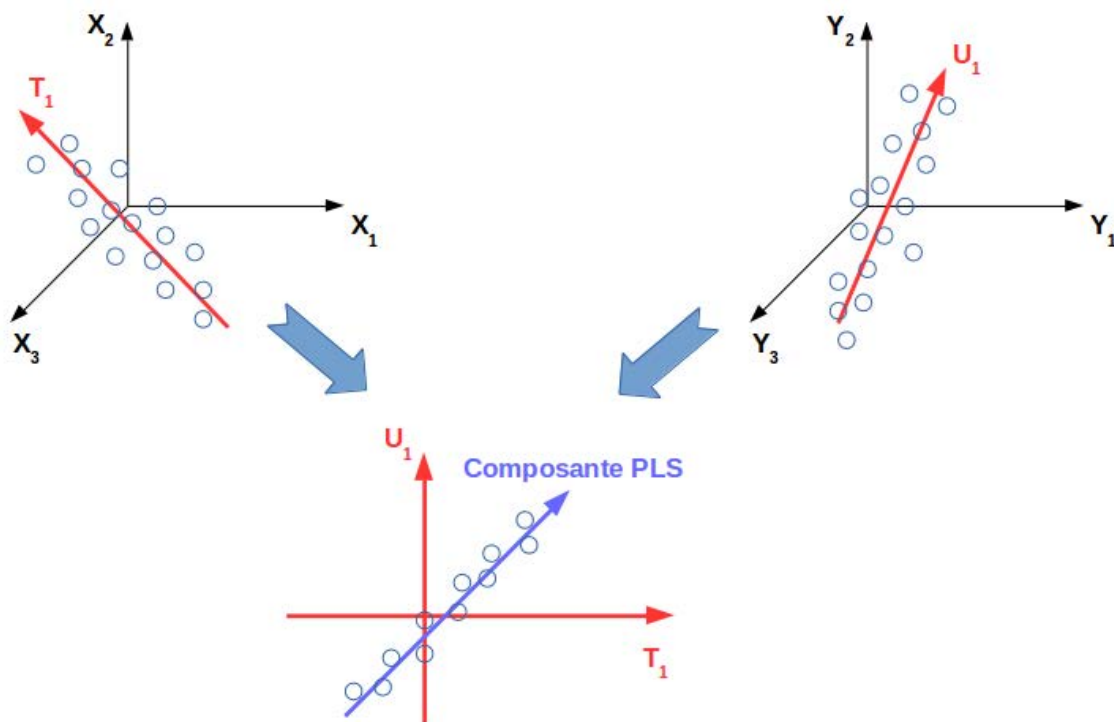


FIGURE C.6 – Principe de la régression PLS qui cherche à corrélérer les scores de X et de Y .

Dans le cas où on chercherait à prédire plusieurs variables à partir de la même matrice de données, on pourra employer la méthode de régression PLS2 dont le principe et les algorithmes restent très proche de ceux d'une PLS classique (ou PLS1).

Il existe plusieurs algorithmes pour réaliser une régressions PLS dont le principe général reste toutefois très semblable. La méthode standard et la plus utilisée est l'algorithme NIPALS qui connaît de nombreuses variantes selon qu'on choisisse de normaliser ou non certains vecteurs. L'autre méthode alternative est l'algorithme SIMPLS ("Straightforward Implementation of a statistically inspired Modification of the PLS method") [97] qui revient à une PLS1 pour une analyse univariée (une seule réponse à prédire), et qui est donc essentiellement utilisée en analyses multivariées.

C.3 Modèles de prédiction

Les méthodes de régressions basées sur les statistiques servent en général à établir des modèles de prédiction afin de connaître la valeur d'un paramètre à partir d'une série de données. Les méthodes de régression PCR et PLS sont basées comme on vient de le voir sur une ACP afin de réduire le nombre de données en composantes principales et de ne garder que celles utiles à la prédiction. Pour cela, une étape importante consiste à choisir le nombre de ces composantes principales qui serviront à créer le modèle de prédiction. Ce choix s'effectue par une étape de validation du modèle créé.

C.3.1 Création d'un modèle de prédiction

La création d'un modèle de prédiction par les méthodes statistiques nécessite d'avoir un nombre d'échantillons suffisamment important (idéalement > 30) et de connaître leurs valeurs réelles (ou du moins d'avoir de bonnes estimations que l'on considérera comme réelles). Il s'en suit alors une étape d'étalonnage dite de "calibration" permettant d'obtenir une valeur estimée $\hat{y}_i$ pour chaque échantillon de valeur réelle y_i . Le modèle de calibration $\hat{y} = f(y)$ permet alors d'obtenir la corrélation entre les valeurs issues du modèle de régression et les valeurs réelles des échantillons. Ce modèle est ajusté généralement par une droite après avoir appliqué une régression linéaire sur les données permettant de dégager 3 paramètres utilisés pour évaluer le modèle.

Le premier paramètre est le coefficient de régression linéaire R^2 qui correspond à la dispersion des prédictions selon une droite idéale donnée par :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{C.2})$$

où $\bar{y}$ est la moyenne des échantillons et n le nombre de points utilisés pour la régression. Plus ce coefficient est proche de 1, plus les points sont alignés le long de la droite et plus le choix de l'ajustement est justifié (ajustement linéaire ici). Bien que nécessaire pour évaluer la qualité d'une régression, ce paramètre n'est pas suffisant. En effet, le bon alignement des points ne suffit pas à obtenir un modèle de prédiction correct (voir figure C.7). De ce fait, on définit également un paramètre lié à l'erreur commise pendant la prédiction appelé $RMSE$ (Root Mean Square Error) qui évalue les différences entre les valeurs prédites par le modèle $\hat{y}_i$ et les valeurs réelles y_i . Le $RMSE$ a la même unité

que les valeurs à prédire et se calcule par :

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 1}} \quad (C.3)$$

Enfin le dernier paramètre utilisé est le *BIAS* ou "biais de mesure" qui permet d'évaluer s'il existe un décalage dans le modèle prédiction (toutes les valeurs prédites sont décalés d'une même certaine valeur). Ainsi, si le *BIAS* est positif on dit que le modèle est surestimé et s'il est négatif on parle de modèle sous-estimé. Le *BIAS* est donné par la formule :

$$BIAS = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)}{n} \quad (C.4)$$

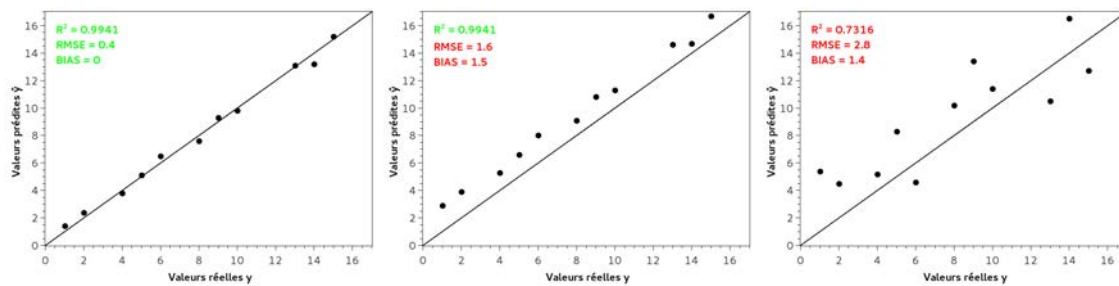


FIGURE C.7 – Exemple de modèles de prédiction pour des paramètres R^2 , $RMSE$ et $BIAS$ différents.

On cherchera donc à obtenir un modèle de calibration avec un R^2 proche de 1, un $RMSE$ le plus faible possible et un $BIAS$ nul.

C.3.2 Validation du modèle

Une étape importante dans la création d'un modèle de prédiction est la validation. Pour cela, deux méthodes existent afin de valider le modèle établi en phase de calibration.

La première méthode consiste à avoir un lot d'échantillon séparé pour la validation. Pour cela, on divise en deux jeux distincts le lot des N échantillons à notre disposition. Environ deux tiers sont utilisés à l'étape de calibration pour construire le modèle et le reste est utilisé à l'étape de validation pour prédire les valeurs grâce au modèle. La validation est également appréciée par le calcul de R^2 , $RMSE$ et $BIAS$.

L'avantage de cette méthode est qu'elle reflète la réalité (prédiction sur des échan-

tillons inconnus du modèle) mais nécessite un nombre important d'échantillons (uniquement deux tiers serviront à créer le modèle).

La seconde méthode est appelée "validation croisée" et considère l'ensemble des échantillons pour la validation. La méthode consiste à retirer un seul des N échantillons du lot, puis à construire le modèle de calibration sur les $N-1$ échantillons restant et à prédire la valeur de l'échantillon retiré grâce au modèle. On remet alors l'échantillon dans le lot et on en retire un autre pour procéder à la même opération jusqu'à ce que tous les échantillons ont été retirés une fois. Le choix des échantillons retirés peut se faire dans l'ordre un après l'autre (méthode "Leave-one-out") ou par segment. Cette méthode de validation croisée est très utilisée, surtout lorsque le nombre d'échantillons à disposition est faible.

Ces deux étapes de calibration et de validation dans la création d'un modèle se font de manière simultanée. Le choix du nombre de composantes principales à utiliser pour établir un modèle de prédiction peut se faire à l'aide du paramètre définissant l'erreur en validation $RMSEV$. L'erreur en calibration $RMSEC$ n'est, en effet, pas pertinent puisqu'elle diminue constamment en fonction du nombre de composantes principales, ce qui donne lieu à un phénomène de sur-apprentissage : plus le nombre de PC est important, plus on force le modèle à passer par les points de calibration qui sont non idéaux. Le $RMSEV$ quant à lui diminue d'abord avec le nombre de PC puis augmente à nouveau en passant par un minimum (voir figure C.8). C'est cette valeur optimale qu'on retiendra pour le choix du nombre de composantes principales à utiliser pour créer un modèle.

Une fois le modèle de prédiction créé et optimisé, il est commun de procéder à une étape supplémentaire de "validation externe". Cette étape, différente de la validation interne croisée opérée lors de la création du modèle, permet de tester le modèle sur des échantillons nouveaux, indépendants du lot utilisé pour la création du modèle. Ces échantillons ne doivent pas être totalement inconnus et représentatifs des futurs échantillons à prédire. Cette étape permet de tester réellement le modèle et de définir ses performances en termes d'erreur, de répétabilité, de reproductibilité etc.

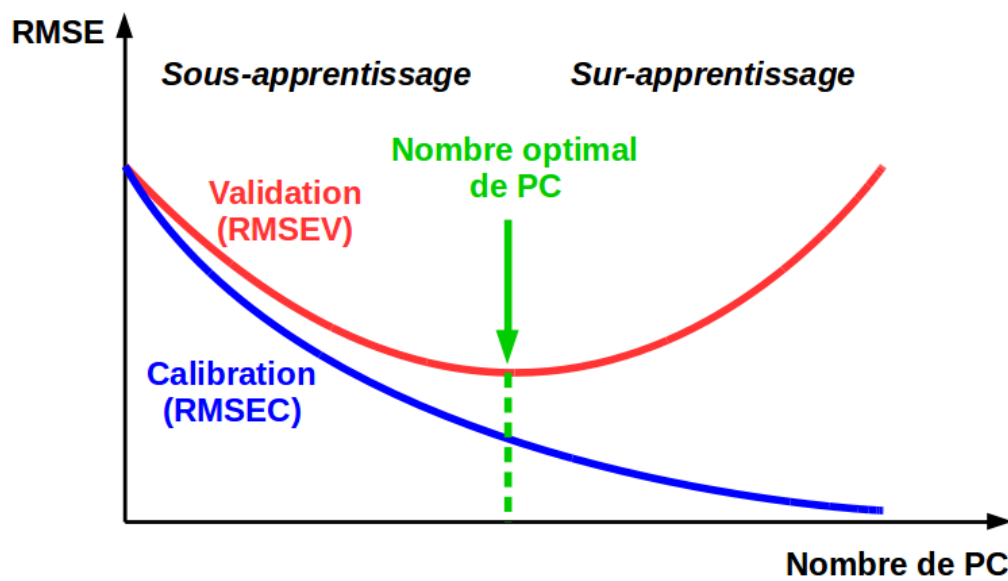


FIGURE C.8 – Évolution du RMSE en calibration et en validation permettant de choisir le nombre de composantes principales

Annexe D

Développements informatiques

D.1 Langage R

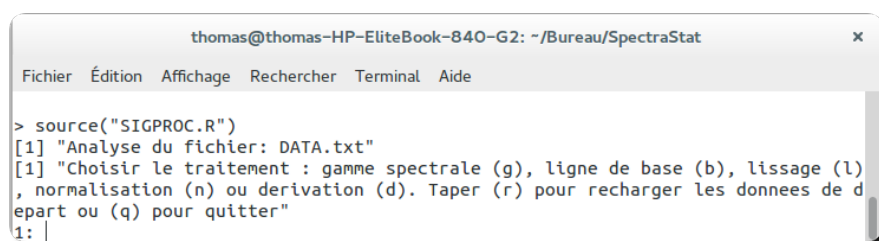
Les différents traitements du signal et statistiques des données appliqués sur les spectres Raman au cours de ce travail ont été réalisés sous environnement *R* [49]. *R* est à la fois un logiciel et un langage de programmation dérivé du langage *S* développé dans les années 1975 par John Chambers dont la première version fut distribuée par les laboratoires Bells en 1980. Ce logiciel de traitement statistique des données dispose d'une grande bibliothèque de fonctions statistiques qu'il est possible d'alimenter via un système de "paquets" téléchargeables gratuitement. *R* est un logiciel libre distribué selon les termes de la licence GNU GPL disponible sous GNU/Linux, Mac Os X, Windows, et bien d'autres OS. Il est très utilisé dans la communauté scientifique et universitaire et de plus en plus dans les entreprises au détriment du logiciel propriétaire de référence *SAS* (Statistical Analysis System).

Le logiciel *R* présente de nombreux avantages : il permet de gérer rapidement des volumes importants de données, il permet de créer ses propres fonctions ou algorithmes (*R* est un langage de programmation) et il permet de créer facilement des graphiques pour visualiser les données statistiques.

D.2 Traitements des spectres

Le premier programme développé dans ce travail a pour but d'appliquer simplement et rapidement des pré-traitements du signal à une série de spectres Raman. Pour cela, les spectres Raman doivent être contenus dans un unique fichier texte (.txt) et disposés en colonne (la première colonne représente les valeurs des nombres d'ondes, et les suivantes

les différentes intensités). Cela permet d'appliquer le même pré-traitement à un grand nombre de spectres en une seule opération. Ce programme a été réalisé sous *R* pour pouvoir intégrer par la suite des fonctions statistiques qui pourront être appliquées sur les spectres pré-traités. L'exécution du programme "SIGPROC.R" se fait via le terminal de commande comme le montre la figure D.1. Au lancement du programme, une fenêtre graphique apparaît permettant de visualiser l'ensemble des spectres contenus dans le fichier texte ainsi qu'une liste de pré-traitements dans le terminal : choix de la gamme spectrale (sélection de variables), correction de la ligne de base, lissage, normalisation et dérivation.



```
thomas@thomas-HP-EliteBook-840-G2: ~/Bureau/SpectraStat
Fichier Édition Affichage Rechercher Terminal Aide

> source("SIGPROC.R")
[1] "Analyse du fichier: DATA.txt"
[1] "Choisir le traitement : gamme spectrale (g), ligne de base (b), lissage (l)
, normalisation (n) ou dérivation (d). Taper (r) pour recharger les données de d
epart ou (q) pour quitter"
1: |
```

FIGURE D.1 – Programme SIGPROC.

Après avoir effectué le choix d'un pré-traitement, le programme demande des informations complémentaires à l'utilisateur selon la méthode souhaitée :

- (g) choix de la gamme spectrale : bornes de la gamme spectrale
- (b) correction de la ligne de base : par un offset, par un polynome dont l'ordre est à préciser, ou par la méthode statistique SNIP
- (l) lissage : par moyenne glissante ou par la méthode Savitzky-Golay en précisant le nombre de point
- (n) normalisation : par l'aire, par l'intensité maximale ou par la méthode SNV
- (d) dérivation : dérivée classique d'ordre à préciser ou par la méthode Savitzky-Golay d'ordre 1 ou 2.

À la fin d'un pré-traitement, la fenêtre graphique et les données sont mis à jour et exportés dans un dossier de sauvegarde. Le programme donne à nouveau le choix d'un pré-traitement dans le terminal, ce qui permet d'appliquer successivement et rapidement une série de pré-traitements.

La figure D.2 illustre un exemple d'application du programme SIGPROC sur une série de spectres Raman de solutions d'halogénures sur lesquels nous appliquons successivement une sélection de variable (choix d'une gamme spectrale correspondante à la bande OH-SB), une correction linéaire de la ligne de base de cette bande, et enfin une normalisation par l'intensité maximale. Après chaque pré-traitement, une nouvelle fenêtre

s'ouvre montrant le résultat sur la série de spectres comme le montre la figure D.3.

```

thomas@thomas-HP-EliteBook-840-G2: ~/Bureau/SpectraStat
Fichier  Edition  Affichage  Rechercher  Terminal  Aide
> source("SIGPROC.R")
[1] "Analyse du fichier: Halogenures.txt"
[1] "Choisir le traitement : gamme spectrale (g), ligne de base (b), lissage (l), normalisation (n) ou derivation (d). Taper
(r) pour recharger les donnees de depart ou (q) pour quitter"
1: g
Read 1 item
[1] "Changement de gamme spectrale"
[1] "Choisir la borne min :"
1: 2600
Read 1 item
[1] "Choisir la borne max :"
1: 3900
Read 1 item
[1] "Donnees exportees dans les dossiers /results et /figures - Fin du traitement"
[1] "Choisir le traitement : gamme spectrale (g), ligne de base (b), lissage (l), normalisation (n) ou derivation (d). Taper
(r) pour recharger les donnees de depart ou (q) pour quitter"
1: b
Read 1 item
[1] "Correction de la ligne de base"
[1] "Corriger la ligne de base par un offset (0), un polynome (1), la methode SNIP (2) ?"
1: 1
Read 1 item
[1] "Choisir l'ordre du polynome"
1: 1
Read 1 item
[1] "Donnees exportees dans les dossiers /results et /figures - Fin du traitement"
[1] "Choisir le traitement : gamme spectrale (g), ligne de base (b), lissage (l), normalisation (n) ou derivation (d). Taper
(r) pour recharger les donnees de depart ou (q) pour quitter"
1: n
Read 1 item
[1] "Normalisation des spectres"
[1] "Normaliser par l'aire du spectre (a), par l'intensite maximale (l) ou par standard normal variate (snv) ?"
1: l
Read 1 item
[1] "Donnees exportees dans les dossiers /results et /figures - Fin du traitement"
[1] "Choisir le traitement : gamme spectrale (g), ligne de base (b), lissage (l), normalisation (n) ou derivation (d). Taper
(r) pour recharger les donnees de depart ou (q) pour quitter"
1: q
Read 1 item
[1] "A bientot !"
>

```

FIGURE D.2 – Exemple d'application du programme SIGPROC.

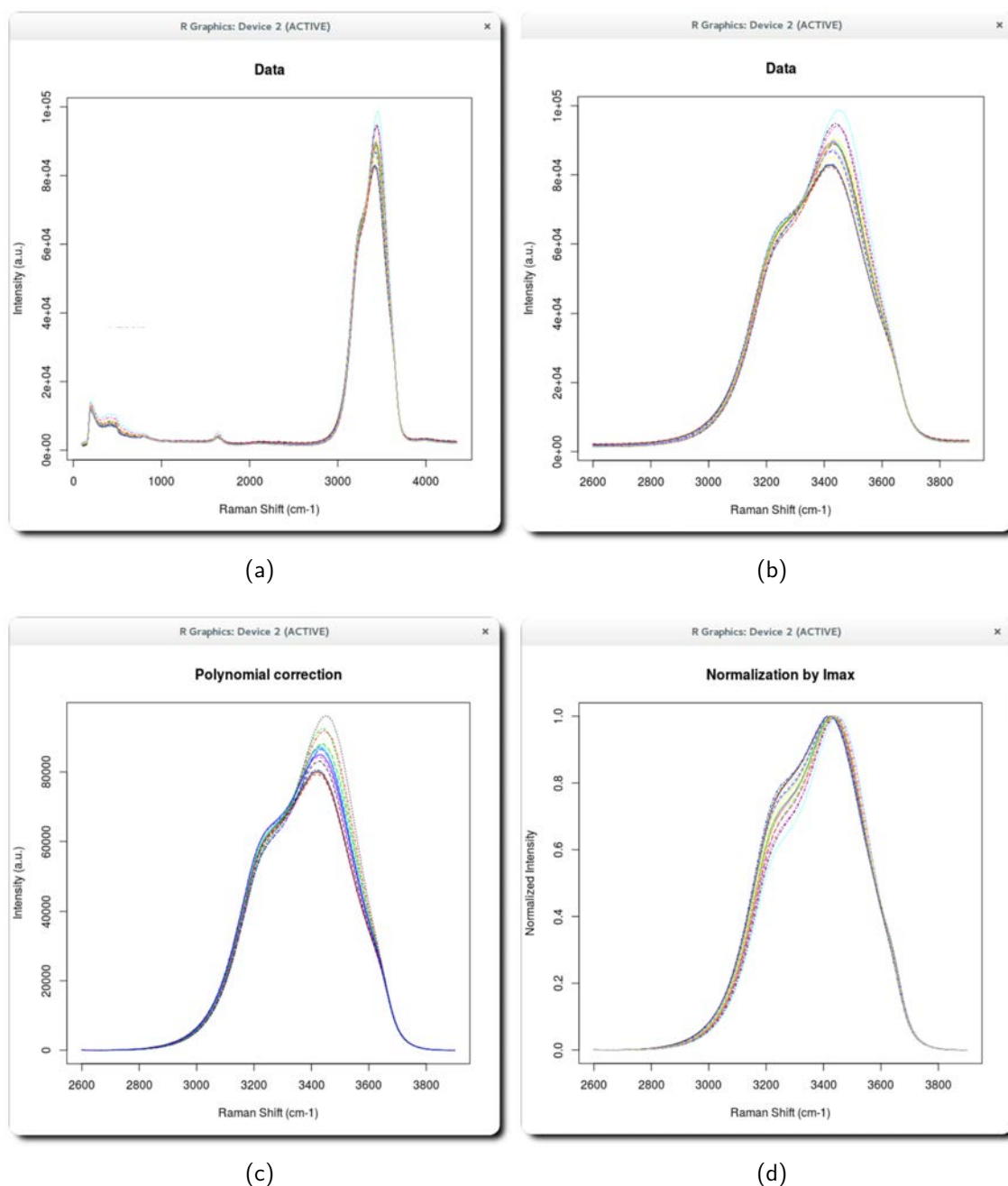


FIGURE D.3 – Exemple de pré-traitements sur une série de spectres d'halogénures : en (a) les spectres bruts, en (b) après sélection de la gamme spectrale, en (c) après correction de la ligne de base et en (d) après normalisation.

D.3 Analyses statistiques

Les programmes d'analyses statistiques développés dans ce travail permettent de réaliser des ACP et des régressions PLS sur les spectres pré-traités par le programme SIGPROC. Les méthodes d'analyses statistiques employées sont décrites dans l'annexe

B.

De la même manière que SIGPROC, les programmes "PCA.R" et "PLS.R" traitent une série de spectres contenus en colonne dans un fichier texte (.txt). Au lancement des programmes PCA et PLS, le nombre de composantes principales souhaitées pour l'analyse est demandée comme le montre la figure D.4.

```
thomas@thomas-HP-EliteBook-840-G2: ~/Bureau/SpectraStat
Fichier Édition Affichage Rechercher Terminal Aide
> source("PCA.R")
[1] "Analyse du fichier: Halogenures.txt"
[1] "Choisir le nombre de composantes principales (entier dans l'intervalle [2,13]) :"
1: 5
Read 1 item
> |
```

FIGURE D.4 – Programme PCA.

Le programme PCA affiche alors les composantes principales correspondantes, le graphique des éboulis (ou sreeplot), ainsi que les scores en fonction de toutes les dimensions (cf. figure D.5). Tous les résultats sont également exportés sous forme de figures et de données dans un dossier de sauvegarde.

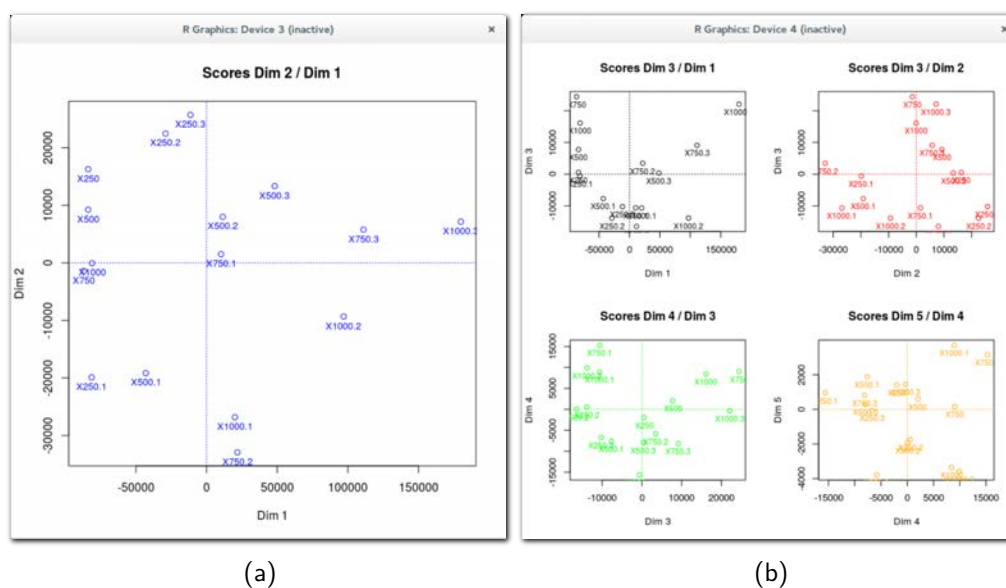


FIGURE D.5 – Exemple d'application du programme PCA sur une série de spectres d'halogénures avec le graphique des scores en (a) sur les deux premières composantes et en (b) sur les autres composantes.

Le programme PLS affiche également le graphique des scores sur les deux premières composantes, ainsi que le graphique des éboulis et détermine automatiquement le nombre de composantes optimal à utiliser pour la régression et éviter le sur-apprentissage du

modèle. Le programme affiche également les droites de régression en calibration et en validation croisée (cf. figure D.6). Les résultats correspondants (R^2 , $RMSE$ et $BIAS$) sont directement donnés dans le terminal comme le montre la figure D.7 et sont exportés une fois de plus sous forme de figures et de données dans un dossier de sauvegarde.

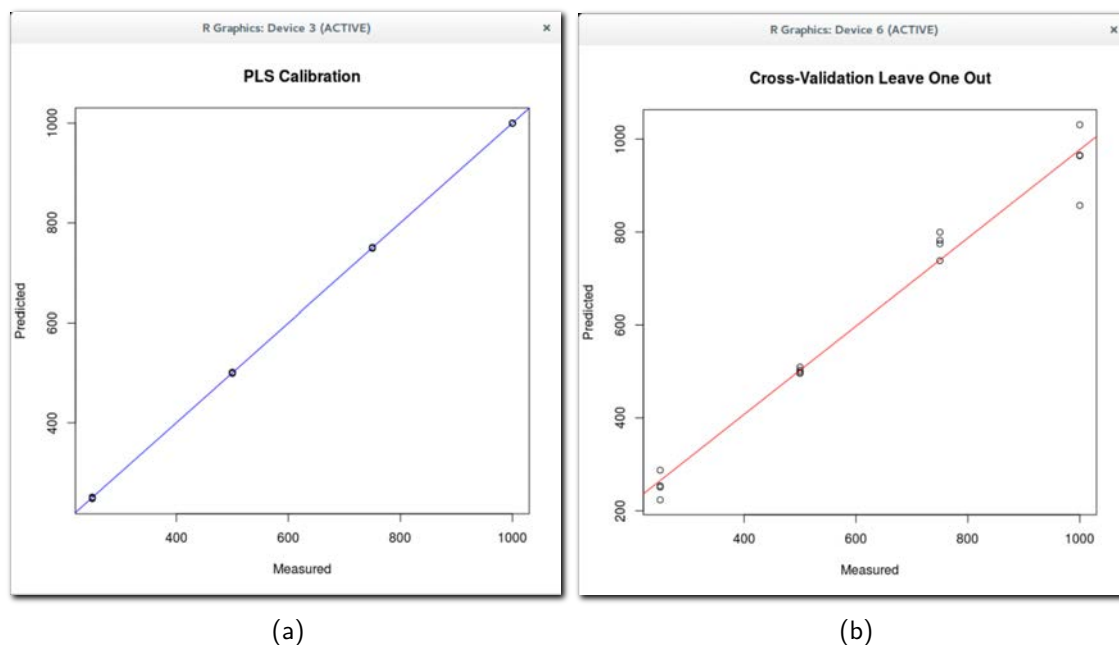


FIGURE D.6 – Exemple d'application du programme PLS sur une série de spectres d'halogénures avec en (a) la droite de régression en calibration et en (b) celle en validation croisée.

```

thomas@thomas-HP-EliteBook-840-G2: ~/Bureau/SpectraStat
Fichier Édition Affichage Rechercher Terminal Aide
> source("PLS.R")
[1] "Analyse du fichier: Halogenures.txt"
[1] "Nombre de composantes principales ?"
1: 8
Read 1 item
          R2      RMSEP      BIAS
Calibration 0.9999847  1.093167 -3.765876e-13
Validation  0.9757691 43.509102 -4.015398e+00
>

```

FIGURE D.7 – Programme PLS.

Bibliographie

- [1] M. Moskovits, "Surface-enhanced spectroscopy," Reviews of Modern Physics, vol. 57, no. 3, pp. 783–826, 1985.
- [2] R. Begley, A. Harvey, and R. Byer, "Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy," Applied Physics Letters, vol. 25, no. 387, pp. 387–390, 1974.
- [3] Directive98-83, "Directive Européenne n°98-83 du 3 novembre 1998 9883 ce du conseil relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine," 1998. <http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000521549>.
- [4] Directive13-39, "Directive n°2013/39/ue du 12/08/13 qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau," 2013. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2013:226:0001:0017:FR:PDF>.
- [5] R. Bhadekar, S. Pote, V. Tale, and B. Nirichan, "Developments in Analytical Methods for Detection of Pesticides in Environmental Samples," American Journal of Analytical Chemistry, vol. 2, pp. 1–15, 2011.
- [6] S. Berchmans, T. Issa, and P. Singh, "Determination of inorganic phosphate by electroanalytical methods : A review," Analytica Chimica Acta, vol. 729, pp. 7–20, 2012.
- [7] M. Sohail and R. D. Marco, "ELECTRODES | Ion-Selective Electrodes," Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, pp. 103–109, 2009.
- [8] S. Senra-Ferreiro, F. Pena-Pereira, I. Costas-Mora, V. Romero, I. Lavilla, and C. Bendicho, "Ion pair-based liquid-phase microextraction combined with cuvetless UV–vis micro-spectrophotometry as a miniaturized assay for monitoring ammonia in waters," Talanta, vol. 85, pp. 1448–1452, 2011.

- [9] D. Thomas, M. Rey, and P. Jackson, "Determination of inorganic cations and ammonium in environmental waters by ion chromatography with a high-capacity cation-exchange column," Journal of Chromatography A, vol. 956, pp. 181–186, 2002.
- [10] M. Giambra, "Application of ion chromatography to qualitative and quantitative determination of the main inorganic ionic components of samples from a production process of potassium sulphate," Analytica Chimica Acta, vol. 530, pp. 41–48, 2005.
- [11] H. Poulet and J.-P. Mathieu, Spectres de vibration et symétrie des cristaux. Gordon and Breach, 1970.
- [12] S. Wold, "Cross-validated estimation of the number of components in facto and principal components models," Technometrics, vol. 20, no. 4, pp. 397–405, 1978.
- [13] S. Wold, "Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it?," Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, vol. 30, pp. 109–115, 1995.
- [14] S. Wold and M. Sjöström, "Chemometrics, present and future success," Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, vol. 44, pp. 3–14, 1998.
- [15] C. Muehlethaler, G. Massonnet, and P. Esseiva, "The application of chemometrics on Infrared and Raman spectra as a tool for the forensic analysis of paints," Forensic Science International, vol. 209, pp. 173–182, 2011.
- [16] J. Laxalde, C. Ruckebusch, O. Devos, N. Caillol, F. Wahl, and L. Duponchel, "Characterisation of heavy oils using near-infrared spectroscopy : Optimisation of pre-processing methods and variable selection," Analytica Chimica Acta, vol. 705, pp. 227–234, 2011.
- [17] O. Svensson, M. Josefson, and F. Langkilde, "Reaction monitoring using Raman spectroscopy and chemometrics," Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, vol. 49, pp. 49–66, 1999.
- [18] S. André, L. S. Cristau, S. Gaillard, O. Devos, E. Calvosa, and L. Duponchel, "In-line and real-time prediction of recombinant antibody titer by in situ Raman spectroscopy," Analytica Chimica Acta, vol. 892, pp. 148–152, 2015.
- [19] L. Lyon, C. Keating, A. Fox, B. Baker, L. He, S. Nicewarner, S. Mulvaney, and M. Natan, "Raman Spectroscopy," Anal. Chem., vol. 70, pp. 341R–361R, 1998.

- [20] J. Galaup, "Spectroscopie Raman," Cours Mastère Optique et Photonique, Lasers et Applications, 2006.
- [21] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhayé, P. Dhamelincourt, and F. Fillaux, "Spectrométrie Raman," Techniques de l'Ingénieur, vol. P2-865, pp. 1–31.
- [22] G. Socrates, Infrared and Raman Characteristics Group Frequencies - Tables and Charts. John Wiley and Sons, third ed., 2001.
- [23] P. Colomban, "Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes," Techniques de l'Ingénieur, vol. 04, pp. RE 5 1–13, 2002.
- [24] D. Carey and G. Korenowski, "Measurement of the Raman spectrum of liquid water," Journal of Chemical Physics, vol. 108, no. 7, pp. 2669–2675, 1998.
- [25] J. Holzmann, R. Ludwig, A. Geiger, and D. Paschek, "Pressure and Salt Effects in Simulated Water : Two Sides of the Same Coin ?," Angewandte Chemie International Edition, vol. 46, pp. 8907–8911, 2007.
- [26] M. Becucci, S. Cavalieri, R. Eramo, L. Fini, and M. Materazzi, "Accuracy of remote sensing of water temperature by Raman spectroscopy," Applied Optics, vol. 38, no. 6, pp. 928–931, 1999.
- [27] S. Burikov, T. Dolenko, V. Fadeev, and A. Sugonyaev, "New Opportunities in the Determination of Inorganic Compounds in Water by the Method of Laser Raman Spectroscopy," Laser Physics, vol. 15, no. 8, pp. 1175–1179, 2005.
- [28] Q. Sun, "The single donator-single acceptor hydrogen bonding structure in water probed by Raman spectroscopy," The Journal of Chemical Physics, vol. 132, p. 054507, 2010.
- [29] J. Teixeira, "Quelle dynamique pour la liaison hydrogène ?," Dossier CNRS en ligne : Découvrir l'eau.
- [30] G. Walrafen, "Weak Raman bands from water," The Journal of Chemical Physics, vol. 59, no. 5, pp. 2646–2650, 1973.
- [31] Z. Wang, A. Pakoulev, Y. Pang, and D. Dlot, "Vibrational substructure in the OH stretching band of water," Chemical Physics Letters, vol. 378, pp. 281–288, 2003.
- [32] B. Kolesov, "Raman investigation of H₂O molecule and hydroxyl groups in the channels of hemimorphite," American Mineralogist, vol. 91, pp. 1355–1362, 2006.

- [33] X. Wang, W. Hu, and I.-M. Chou, "Raman spectroscopic characterization on the OH stretching bands in NaCl–Na₂CO₃–Na₂SO₄–CO₂–H₂O systems : Implications for the measurement of chloride concentrations in fluid inclusions," Journal of Geochemical Exploration, vol. 132, pp. 111–119, 2013.
- [34] M. Baumgartner and R. Bakker, "Raman spectroscopy of pure H₂O and NaCl–H₂O containing synthetic fluid inclusions in quartz—a study of polarization effects," Miner Petrol, vol. 95, pp. 1–15, 2009.
- [35] D. Leonard, B. Caputo, and F. Hoge, "Remote sensing of subsurface water temperature by raman scattering," Applied Optics, vol. 18, no. 11, pp. 1732–1745, 1979.
- [36] Q. Sun and C. Qin, "Raman oh stretching band of water as an internal standard to determine carbonate concentrations," Chemical Geology, vol. 283, pp. 274–278, 2011.
- [37] Q. Sun, "The Raman OH stretching bands of liquid water," Vibrational Spectroscopy, vol. 51, pp. 213–217, 2009.
- [38] K. Furic, I. Ciglenecki, and B. Cosovic, "Raman spectroscopic study of sodium chloride water solutions," Journal of Molecular Structure, vol. 550–551, pp. 225–234, 2000.
- [39] K. BenMabrouk, T. Kauffmann, H. Aroui, and M. Fontana, "Raman study of cation effect on sulfate vibration modes in solid state and in aqueous solutions," Journal of Raman Spectroscopy, vol. 44, no. 11, pp. 1603–1608, 2013.
- [40] R. Li, Z. Jianga, F. Chenb, H. Yanga, and Y. Guan, "Hydrogen bonded structure of water and aqueous solutions of sodium halides : a raman spectroscopic study," Journal of Molecular Structure, vol. 707, pp. 83–88, 2004.
- [41] I. Durickovic, M. Marchetti, R. Claverie, P. Bourson, J.-M. Chassot, and M. Fontana, "Experimental Study of NaCl Aqueous Solutions by Raman Spectroscopy : Towards a New Optical Sensor," Applied Spectroscopy, vol. 64, no. 8, 2010.
- [42] R. Claverie, M. Fontana, I. Durickovic, P. Bourson, M. Marchetti, and J.-M. Chassot, "Optical Sensor for Characterizing the Phase Transition in Salted Solutions," Sensors, vol. 10, pp. 3815–3823, 2010.

- [43] Q. Sun, L. Zhao, N. Li, and J. Liu, "Raman spectroscopic study for the determination of Cl⁻ concentration (molarity scale) in aqueous solutions : Application to fluid inclusions," Chemical Geology, vol. 272, pp. 55–61, 2010.
- [44] W. Rudolph and G. Hefer, "Quantitative analysis in alkaline aluminate solutions by Raman spectroscopy," Analytical Methods, vol. 1, pp. 132–138, 2009.
- [45] W. Rudolph and G. Irmer, "Analysis of ionic species in natural mineral waters studied by Raman spectroscopy," ICORS 2004 abstract, 2004.
- [46] W. Schumacher, M. Kühnert, P. Rösch, and J. Popp, "Identification and classification of organic and inorganic components of particulate matter via Raman spectroscopy and chemometric approaches," Journal of Raman Spectroscopy, vol. 42, pp. 383–392, 2011.
- [47] S. Burikov, T. Dolenko, V. Fadeev, and A. Sugonyaev, "Identification of Inorganic Salts and Determination of Their Concentrations in Aqueous Solutions Based on the Valence Raman Band of Water Using Artificial Neural Networks," Pattern Recognition and Image Analysis, vol. 17, no. 4, pp. 554–559, 2007.
- [48] S. Burikov, S. Dolenko, T. Dolenko, and I. Persiantsev, "Application of Artificial Neural Networks to Solve Problems of Identification and Determination of Concentration of Salts in Multi Component Water Solutions by Raman Spectra," Optical Memory and Neural Networks, vol. 19, no. 2, pp. 140–148, 2010.
- [49] RCoreTeam, "R : A language and environment for statistical computing," R Foundation for Statistical Computing, vol. 3-900051-07-0, 2012. [http ://www.R-project.org/](http://www.R-project.org/).
- [50] F. Rull and H. Ohtaki, "Raman spectral studies on ionic interaction in aqueous alkali sulfate solutions," Spectrochimica Acta Part A, vol. 53, pp. 643–653, 1997.
- [51] C. Zangmeister and J. Pemberton, "Raman Spectroscopy of the Reaction of Sodium Chloride with Nitric Acid : Sodium Nitrate Growth and Effect of Water Exposure," Journal of Physical Chemistry A, vol. 105, pp. 3788–3795, 2001.
- [52] K. Nakamoto in Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, J. Wiley and sons, 2009.

- [53] A. Ruas, P. Pochon, S. Hlushak, J.-P. Simonin, O. Bernard, and P. Moisy, "Speciation in aqueous solutions of nitric acid estimated within the binding mean spherical approximation (BiMSA)," *Procedia Chemistry*, vol. 7, pp. 374–379, 2012.
- [54] P. Jentzsch, B. Kampe, V. Ciobota, P. Rösch, and J. Popp, "Inorganic salts in atmospheric particulate matter : Raman spectroscopy as an analytical tool," *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 115, pp. 697–708, 2013.
- [55] ISO, Geneva, *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, 1995. ISBN 92-67-10188-9.
- [56] A. Rosengard, *Probabilités et statistiques en recherche scientifique*. Dunod, 1972.
- [57] M. Feinberg, "Validation interne des méthodes d'analyse," *Techniques de l'ingénieur*, pp. 224–228, 2001.
- [58] T. Lu and C. Chen, "Uncertainty evaluation of humidity sensors calibrated by saturated salt solutions," *Measurement*, vol. 40, pp. 591–599, 2007.
- [59] G. Krestov, "Inorganic salts in atmospheric particulate matter : Raman spectroscopy as an analytical tool," *Zh. Strukt. Khim.*, vol. 3, p. 137, 1962.
- [60] S. Burikov, T. Dolenko, P. Velikotnyi, A. Sugonyaev, and V. Fadeev, "The Effect of Hydration of Ions of Inorganic Salts on the Shape of the Raman Stretching Band of Water," *Optics and Spectroscopy*, vol. 98, no. 2, pp. 235–239, 2005.
- [61] W. Rudolph and G. Irmer, "Hydration of the calcium(II) ion in an aqueous solution of common anions (ClO_4^- , Cl^- , Br^- , and NO_3^-)," *Dalton Transactions*, vol. 42, pp. 3919–3935, 2013.
- [62] Y. Ebisuzaki, "Raman spectra of NH_4Cl and NH_4Br : Dependence of the librational and the internal modes of the NH_4^+ ion on volume and on nitrogen-halogen distance," *The journal of Chemical Physics*, vol. 61, pp. 3170–3180, 1974.
- [63] L. Couture and J.-P. Mathieu, "Spectres de Raman du chlorure et du bromure d'ammonium," *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A*, vol. 28, no. 5, pp. 401–408, 1948.
- [64] A. Heynst, "The effect of pressure on the Raman spectrum of NH_4Cl ," *J. Phys. Chem Solids*, vol. 41, pp. 769–776, 1980.

- [65] C. Wang and R. Wright, "Raman scattering study of the disorder-order phase transition in NH_4Cl . ii," The journal of Chemical Physics, vol. 58, pp. 1411–1419, 1973.
- [66] L. Fredrickson and J. Decius, "The Raman spectrum of the ordered phase of NH_4Cl and ND_4Cl : Dipole and polarizability derivatives," The journal of Chemical Physics, vol. 66, pp. 2297–2305, 1977.
- [67] J. Lundeen and R. Tobias, "Evidence for ion pairing and solvation from Raman spectra of solutions of ammonium, silver, potassium, sodium, and calcium nitrates in liquid ammonia," J. Chem. Phys., vol. 63, no. 2, pp. 924–934, 1975.
- [68] T. Bocklitz, A. Walter, K. Hartmann, P. Rösch, and J. Popp, "How to pre-process Raman spectra for reliable and stable models?," Analytica Chimica Acta, vol. 704, pp. 47–56, 2011.
- [69] P. Heraud, B. Wood, J. Beardall, and D. McNaughton, "Effects of pre-processing of Raman spectra on in vivo classification of nutrient status of microalgal cells," Journal of Chemometrics, vol. 20, pp. 193–197, 2006.
- [70] J. Palacky, P. Mojzes, and J. Bok, "SVD-based method for intensity normalization, background correction and solvent subtraction in Raman spectroscopy exploiting the properties of water stretching vibrations," Journal of Raman Spectroscopy, vol. 42, pp. 1528–1539, 2011.
- [71] M. Kabir, E. Daly, and F. Maggi, "A review of ion and metal pollutants in urban green water infrastructures," Science of the Total Environment, vol. 470-471, pp. 695–706, 2014.
- [72] T. Kulakovskaya, V. Vagabov, and I. Kulaev, "Inorganic polyphosphate in industry, agriculture and medicine : Modern state and outlook," Process Biochemistry, vol. 47, pp. 1–10, 2012.
- [73] K. Mostofa, C.-Q. Liu, D. Vione, K. Gao, and H. Ogawa, "Sources, factors, mechanisms and possible solutions to pollutants in marine ecosystems," Environmental Pollution, vol. 182, pp. 461–478, 2013.
- [74] J. Dorea, "Persistent, bioaccumulative and toxic substances in fish : Human health considerations," Science of the Total Environment, vol. 400, pp. 93–114, 2008.

- [75] L. Rajasooriyar, E. Boelee, M. Prado, and K. Hiscock, "Mapping the potential human health implications of groundwater pollution in southern sri lanka," Water resources and rural development, vol. 1-2, pp. 27–42, 2013.
- [76] M. Larsson and A. Granstedt, "Sustainable governance of the agriculture and the Baltic Sea — Agricultural reforms, food production and curbed eutrophication," Ecological Economics, vol. 69, pp. 1943–1951, 2010.
- [77] Z. Móznér, A. Tabi, and M. Csutora, "Modifying the yield factor based on more efficient use of fertilizer—The environmental impacts of intensive and extensive agricultural practices," Ecological Indicators, vol. 16, pp. 58–66, 2012.
- [78] G. S. Bijay-Singh, Yadvinder-Singh, "Fertilizer-N use efficiency and nitrate pollution of groundwater in developing countries," Journal of Contaminant Hydrology, vol. 20, pp. 167–184, 1995.
- [79] N. Trujillo-Tapia, C. C. Mondragon, M. Vasquez-Murrieta, O. V. Cleemput, and L. Dendooven, "Inorganic N dynamics and N₂O production from tannery effluents irrigated soil under different water regimes and fertilizer application rates : A laboratory study," Applied Soil Ecology, vol. 38, pp. 279–288, 2008.
- [80] K. Wang, Z. Zhang, Y. Zhu, G. Wang, D. Shi, and P. Christie, "Surface water phosphorus dynamics in rice fields receiving fertiliser and manure phosphorus," Chemosphere, vol. 42, pp. 209–214, 2001.
- [81] L. von Gunten, M. Grosjean, U. Eggenberger, P. Grob, R. Urrutia, and A. Morales, "Pollution and eutrophication history ad 1800–2005 as recorded in sediments from five lakes in Central Chile," Global and Planetary Change, vol. 68, pp. 198–208, 2009.
- [82] L. Monteagudo, J. Moreno, and F. Picazo, "River eutrophication : Irrigated vs. non-irrigated agriculture through different spatial scales," Water Research, vol. 46, pp. 2759–2771, 2012.
- [83] X. Shi, K. Fortune, R. Smithlin, M. Akin, and L. Fay, "Exploring the performance and corrosivity of chloride deicer solutions : Laboratory investigation and quantitative modeling," Cold Regions Science and Technology, vol. 86, pp. 36–44, 2013.
- [84] H. Dai, K. Zhang, X. Xu, and H. Yu, "Evaluation on the Effects of Deicing Chemicals on Soil and Water Environment," Procedia Environmental Sciences, vol. 13, pp. 2122–2130, 2012.

- [85] J. Camargo and A. Alonso, "Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems : A global assessment," Environment International, vol. 32, pp. 831–849, 2006.
- [86] J. Camargo, A. Alonso, and A. Salamanca, "Nitrate toxicity to aquatic animals : a review with new data for freshwater invertebrates," Chemosphere, vol. 58, pp. 1255–1267, 2005.
- [87] M. Diaz, I. Darnhofer, C. Darrot, and J.-E. Beuret, "Green tides in Brittany : What can we learn about niche–regime interactions?," Environmental Innovation and Societal Transitions, vol. 8, pp. 62–75, 2013.
- [88] C. Vaiphasa, "Consideration of smoothing techniques for hyperspectral remote sensing," Journal of Photogrammetry and Remote Sensing, vol. 60, pp. 91–99, 2006.
- [89] C. Ryan, E. Clayton, W. Griffin, S. Sie, and D. Cousens, "SNIP, a statistics-sensitive background treatment for the quantitative analysis of pixe spectra in geoscience applications," Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, vol. 34, pp. 396–402, 1988.
- [90] M. Morhac, J. Kliman, V. Matousek, M. Veselsky, and I. Turzo, "Background elimination methods for multidimensional coincidence gamma-ray spectra," Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, vol. 401, pp. 113–132, 1997.
- [91] P. Lasch, "Spectral pre-processing for biomedical vibrational spectroscopy and microspectroscopic imaging," Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, vol. 17, pp. 100–114, 2012.
- [92] H.-C. Kim, D. Kim, and S. Bang, "An efficient model order selection for PCA mixture model," Pattern Recognition Letters, vol. 24, pp. 1385–1393, 2003.
- [93] H. Wold, "Nonlinear estimation by iterative least squares procedures," Research Papers in Statistics, pp. 411–444, 1966.
- [94] H. Wold, "Estimation of principal components and related models by iterative least squares," Mutlivariate Analysis, pp. 391–420, 1966.
- [95] W. Linberg, J.-A. Persson, and S. Wold, "Partial least-squares method for spectrofluorimetric analysis of mixtures of humic acid and lignin sulfonate," Analytical Chemistry, vol. 55, pp. 643–648, 1983.

- [96] M. Sjostrom and S. Wold, "A multivariate calibration problem in analytical chemistry solved by partial least-squares models in latent variables," Analytica Chimica Acta, vol. 150, pp. 61–70, 1983.
- [97] S. Jong, "SIMPLS : An alternative approach to partial least squares regression," Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, vol. 18, no. 3, pp. 251–263, 1993.

Publications et conférences

Articles à comités de lecture

- ▶ **T.H. Kauffmann** and M.D. Fontana, "Inorganic salts diluted in water probed by Raman spectrometry : Data processing and performance evaluation", *Sensors and Actuators B : Chemical* 209 (2015) 154-161 doi :10.1016/j.snb.2014.11.108.
- ▶ K. Ben Mabrouk, **T.H. Kauffmann**, H. Aroui and M.D. Fontana, "Raman study of cation effect on sulfate vibration modes in solid state and in aqueous solutions", *Journal of Raman Spectroscopy* 44 (11) (2013) 1603-1608 doi :10.1002/jrs.4374.
- ▶ **T.H. Kauffmann** and M.D. Fontana, "Optical sensor of salt concentration : uncertainty evaluation", *Sensors and Actuators B : Chemical* 161 (2012) 21-27 doi :10.1016/j.snb.2011.11.014.

Chapitre d'ouvrage scientifique

- ▶ M.D. Fontana, K. Ben Mabrouk and **T.H. Kauffmann**, "Raman spectroscopic sensors for inorganic salts", RSC Books, *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds : Techniques, Materials and Applications* 44 (2013) 40-67 ISBN :978-1-84973-579-7 doi :10.1039/9781849737791-00040.

Actes de conférences

- ▶ **T.H. Kauffmann** and M.D. Fontana, "Simultaneous quantification of ionic solutions by Raman spectrometry and chemometric analysis", *IMEKO XXI World Congress - Full papers* 1 (2015), 1782-1786, ISBN :978-80-01-05793-3.
- ▶ **T.H. Kauffmann**, K. Ben Mabrouk and M.D. Fontana, "Raman probe for the simultaneous measurement of anion concentration in mixtures of salt solutions", *IEEE Sensors 2013 proceedings* (2013) 978-1-4673-4642-9/13 671-674.

- K. Ben Mabrouk, **T.H. Kauffmann** and M.D. Fontana, "Abilities of Raman sensor to probe pollutants in water", *Journal of Physics : Conference Series* 450 (2013) 012014.
- **T. Kauffmann**, K. Ben Mabrouk and M.D. Fontana, "Optical Raman probe of chlorine determination in waste water", *EOSAM 2012 proceeding* 5845 ISBN :97 8-3-9815022-4-4.
- K. Ben Mabrouk, **T. Kauffmann**, M. Marchetti and M.D. Fontana, "Simultaneous detection of sulfates, nitrates and phosphates diluted in water by Raman spectroscopy", *EOSAM 2012 proceeding* 5873 ISBN :97 8-3-9815022-4-4.

Conférences internationales

- **T.H. Kauffmann** and M.D. Fontana, "Simultaneous quantification of ionic solutions by Raman spectrometry and chemometric analysis", *IMEKO XXI World Congress*, Prague (République tchèque), 30 août au 04 septembre 2015.
- K. Ben Mabrouk, **T.H. Kauffmann** and M.D. Fontana, "Raman probe of chemical species diluted in water : technique reliability and estimation of uncertainty", *IMEKO 2014*, Madère (Portugal), 03 au 05 septembre 2014.
- **T.H. Kauffmann**, K. Ben Mabrouk, H. Aroui and M.D. Fontana, "Determination of anion concentration in mixtures solutions by Raman spectrometry and chemometric methods", *ICSA 2014*, Hammamet (Tunisie), 02 au 04 mai 2014.
- **T.H. Kauffmann**, K. Ben Mabrouk and M.D. Fontana, "Raman probe for the simultaneous measurement of anion concentration in mixtures of salt solutions", *IEEE Sensors 2013*, Baltimore (États-Unis), 04 au 06 novembre 2013.
- **T. Kauffmann**, K. Ben Mabrouk and M.D. Fontana, "Optical Raman probe of chlorine determination in waste water", *EOSAM 2012*, Aberdeen (Écosse, Royaume-Uni), 25 au 28 septembre 2012.
- K. Ben Mabrouk, **T. Kauffmann**, M. Marchetti and M.D. Fontana, "Simultaneous detection of sulfates, nitrates and phosphates diluted in water by Raman spectroscopy", *EOSAM 2012*, Aberdeen (Écosse, Royaume-Uni), 25 au 28 septembre 2012.

- ▶ M.D. Fontana, K. Ben Mabrouk, **T. Kauffmann** and M. Marchetti, "Detection of pollutants dissolved in water by Raman spectrometry prob"", *IMEKO XX*, Busan (République de Corée), 09 au 14 septembre 2012.
- ▶ K. Ben Mabrouk, **T. Kauffmann**, M. Fontana and M. Marchetti, "Abilities of Raman spectroscopy to detect salts diluted in water", *WASET 2012*, Venise (Italie), 11 au 13 avril 2012.