

# SPECTROSCOPIE IR

## en transmission et réflexion

### **ÉCOLE TECHNIQUE SUPÉRIEURE DU LABORATOIRE**

95, rue du Dessous des Berges, 75013 PARIS

<http://ligodin.free.fr>

[godin.lionel@orange.fr](mailto:godin.lionel@orange.fr)

Licence des Industries Pharmaceutiques, Cosmétologiques,  
et de Santé : gestion, production et valorisation.

Option CDA - Année 2024/2025



# SOMMAIRE

- 1) La spectrométrie par transmission dans le MIR
  - 1.1 Méthode d'échantillonnage des gaz
  - 1.2 Les solutions
  - 1.3 Les liquides
  - 1.4 Les solides

- 2) La spectrométrie par réflexion dans le MIR
  - 2.1 La réflexion spéculaire
  - 2.2 La réflexion diffuse
  - 2.3 La réflexion totale atténuée
    - 2.3.1 Principe de la méthode
    - 2.3.2 Appareillage
    - 2.3.3 Spectres de réflexion totale atténuée

- 3) Exploitation des données

- 3.1 Analyse qualitative

- 3.1.1 Fréquence des groupements fonctionnels
- 3.1.2 Région de l'empreinte digitale
- 3.1.3 Système de recherche par ordinateur

- 3.2 Absorptions caractéristiques des groupes dans les molécules organiques : cf TD analyse spectrale

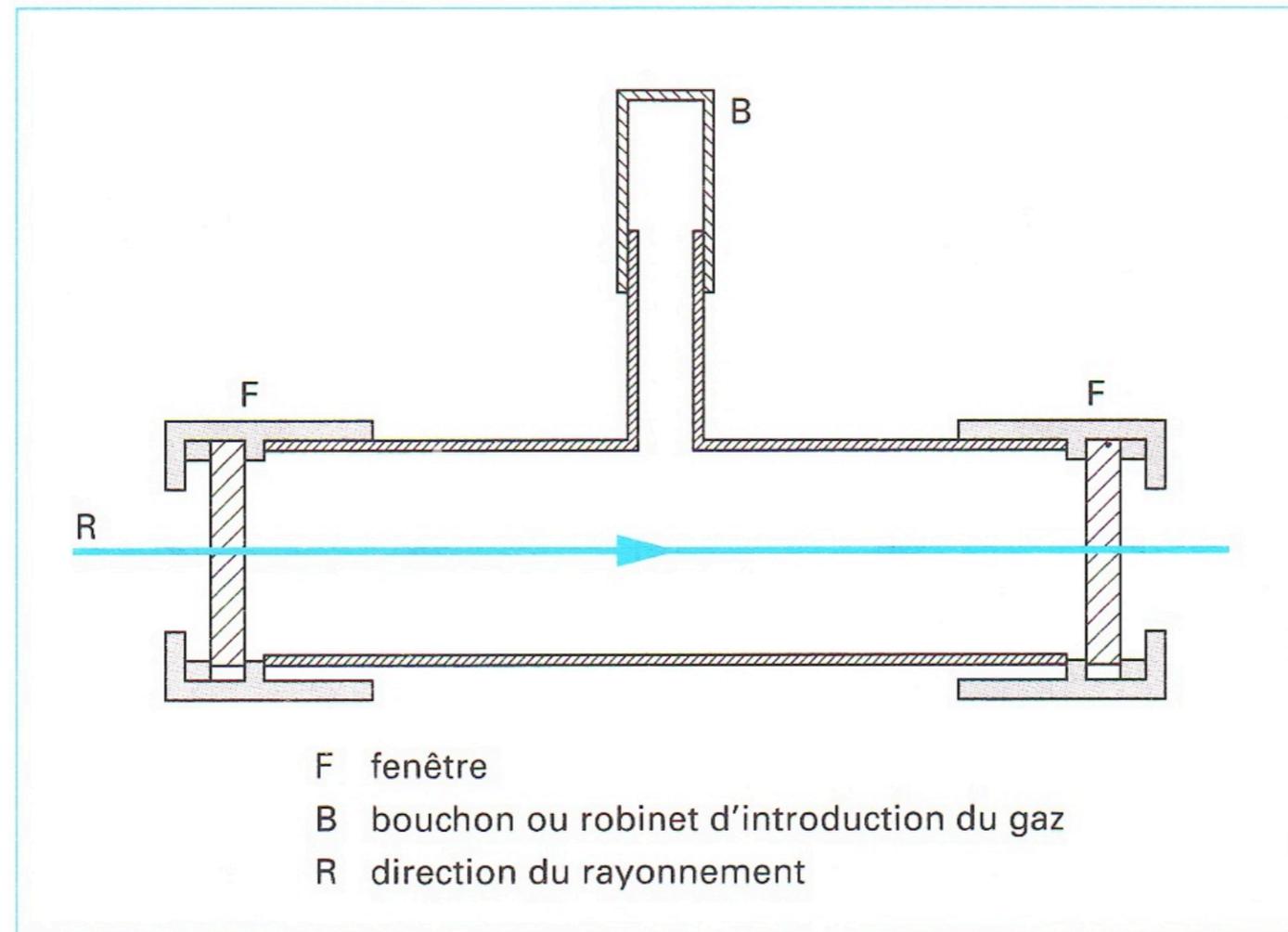
- 3.3 Analyse quantitative

- 3.3.1 Loi de Beer-Lambert
- 3.3.2 Écarts à la loi de Beer-Lambert
- 3.3.3 Mesures d'absorbance
- 3.3.4 Analyses monocomposant et multicomposant
- 3.3.5 Inconvénients et limites des méthodes quantitatives dans l'IR

- La spectrométrie IR moderne est un outil polyvalent permettant l'analyse qualitative et quantitative de nombreuses espèces moléculaires. Les applications de la spectrométrie IR se classent en 3 grandes catégories basées sur les 3 régions spectrales de l'IR.
- La région la plus utilisée est le MIR (400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) où l'on utilise les spectres en transmission et en réflexion dans des buts d'analyse qualitative et quantitative.
- Le PIR (4000 à 12800  $\text{cm}^{-1}$ ), est aussi très utilisé pour l'analyse qualitative et quantitative de certaines espèces : l'eau, le  $\text{CO}_2$ , le soufre, les hydrocarbures de faible masse moléculaire, les molécules contenant un groupement fonctionnel amine, ainsi que beaucoup d'autres molécules que l'on rencontre dans l'industrie agroalimentaire.
- Le domaine du LIR (10 à 400  $\text{cm}^{-1}$ ) a été initialement exploité pour déterminer les structures d'espèces inorganiques et d'espèces organo-métalliques.

# 1) La spectrométrie par transmission dans le MIR

## 1.1 Méthode d'échantillonnage des gaz



**Cellule d'échantillonnage de gaz**

▀ Les fenêtres laissant passer le faisceau sont composées de 2 faces transparentes aux IR. Exemple :

**Tableau 2 – Propriétés de quelques matériaux utilisés en infrarouge comme fenêtres**

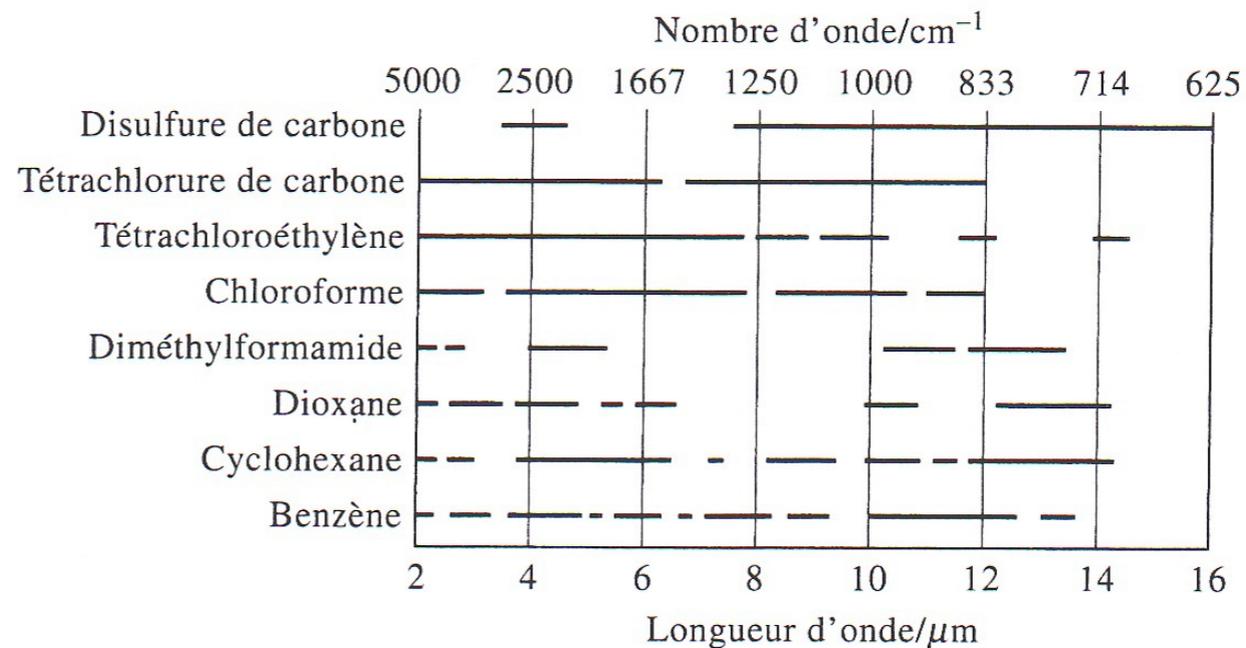
Matériel	Formule	Domaine spectral ( $\text{cm}^{-1}$ )	Indice de réfraction à $2\,000\text{ cm}^{-1}$	Remarque
Silice fondue	$\text{SiO}_2$	33 000 à 3 000	1,46	
Fluorure de magnésium	$\text{CaF}_2$	77 000 à 1 200	1,40	
Sulfure de zinc	$\text{ZnS}$	50 000 à 770	2,25	
Chlorure de sodium	$\text{NaCl}$	40 000 à 650	1,52	Hygroscopique
Germanium	$\text{Ge}$	5 000 à 550	4,01	Très fragile
Séléniure de zinc	$\text{ZnSe}$	20 000 à 500	2,43	
Chlorure d'argent	$\text{AgCl}$	10 000 à 400	2,00	Photosensible
Chlorure de potassium	$\text{KCl}$	33 000 à 400	1,47	Hygroscopique
Bromure de potassium	$\text{KBr}$	43 000 à 400	1,54	Hygroscopique
Bromure d'argent	$\text{AgBr}$	22 000 à 300	2,30	Photosensible
KRS-5	$\text{TlBr-TlI}$	17 000 à 250	2,38	Poison
Iodure de césium	$\text{CsI}$	42 000 à 200	1,74	Mou, très hygroscopique
Silicium	$\text{Si}$	8 300 à 300 (discontinu)	3,42	Réflexions importantes

## 1.2 Les solutions

La mesure du spectre IR de substances en solution, comme on le fait dans l'UV/Visible, est une méthode commode à condition, cependant, de pouvoir être mise en oeuvre : elle dépend de la disponibilité de solvants transparents dans l'IR.

### 1) Solvants :

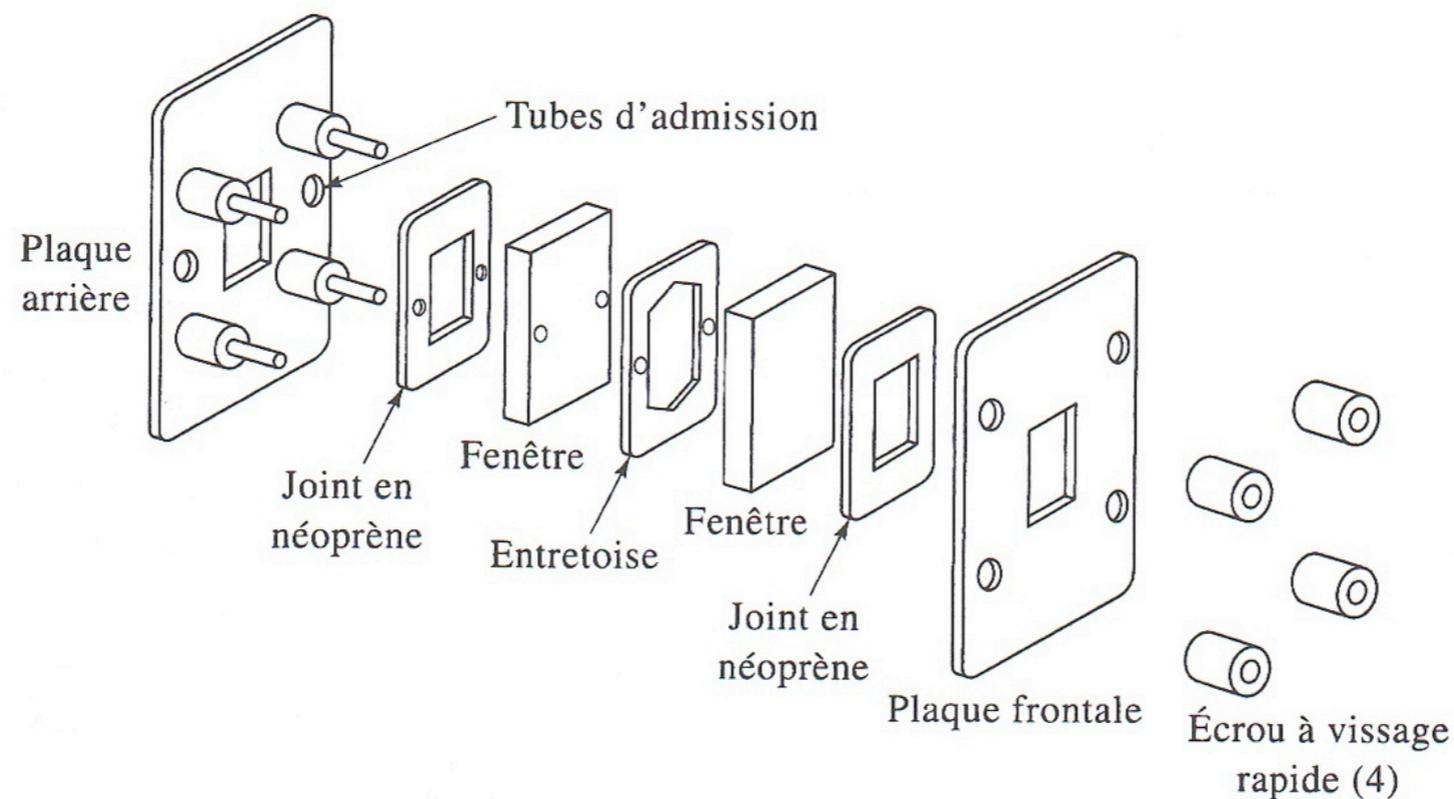
Le document ci-contre énumère les solvants les plus couramment utilisés dans l'étude des composés organiques dans l'IR.



Solvants utilisés en spectroscopie infrarouge. Les lignes horizontales indiquent le domaine d'utilisation.

## 2) Cellules :

En raison de l'absorption des solvants dans l'IR, les cellules sont beaucoup moins épaisses (de 0,01 à 1 mm) que celles utilisées dans l'UV/Visible. Cette longueur du trajet optique exige que la cc de l'espèce étudiée soit comprise entre 0,1 % et 10 %.



Vue éclatée d'une cellule infrarouge démontable utilisée pour les échantillons liquides. Des entretoises en Teflon dont l'épaisseur varie entre 0,015 et 1 mm sont disponibles. (*Document de Perkin-Elmer, Norwalk, CT.*)

■ Les cellules peuvent être remplies ou vidées à l'aide de seringues hypodermiques.

■ Les fenêtres les plus utilisées sont en NaCl ou KBr, bien que leur surface ait tendance à se dépolir par absorption d'eau, même lorsqu'elles sont manipulées avec le plus grand soin.

### 3) Détermination de l'épaisseur $b$ de cellules minces :

■ Le diagramme des maxima et minima conduit aux franges d'interférence. Les maxima apparaissent lorsque le rayon réfléchi par les 2 surfaces internes a parcouru une distance égale à un multiple entier  $N$  de la l.o du rayonnement.

▀ Les interférences constructives se produisent chaque fois que :  $2b = N\lambda$

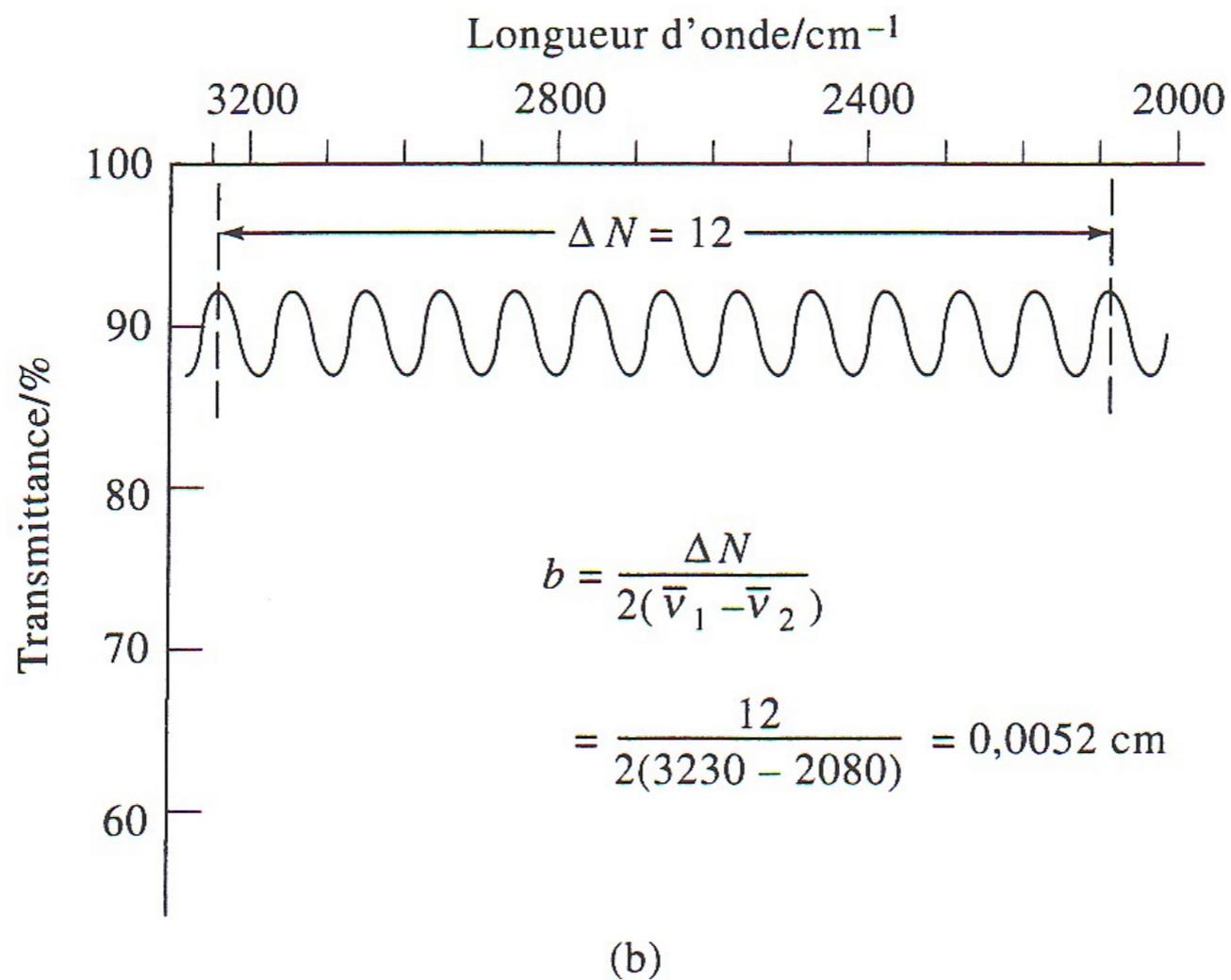
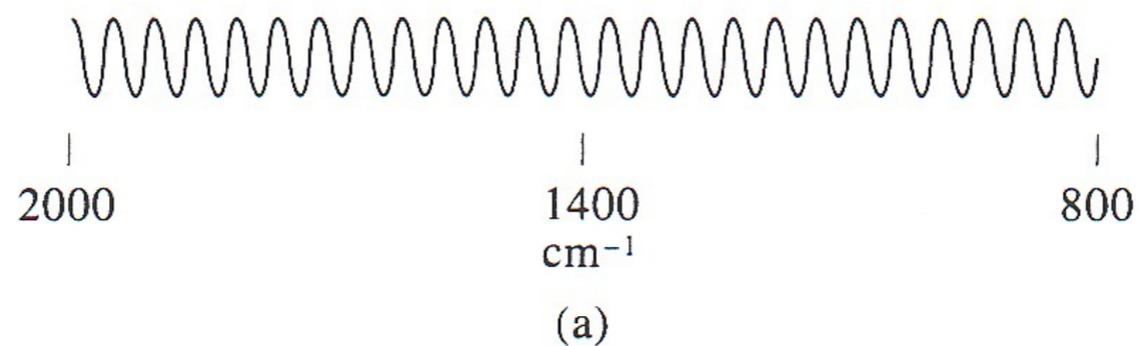
On peut compter le nombre de franges d'interférences  $N$  entre 2 l.o connues  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  :

$$\Delta N = \frac{2b}{\lambda_1} - \frac{2b}{\lambda_2} = 2b\bar{\nu}_1 - 2b\bar{\nu}_2$$

soit :

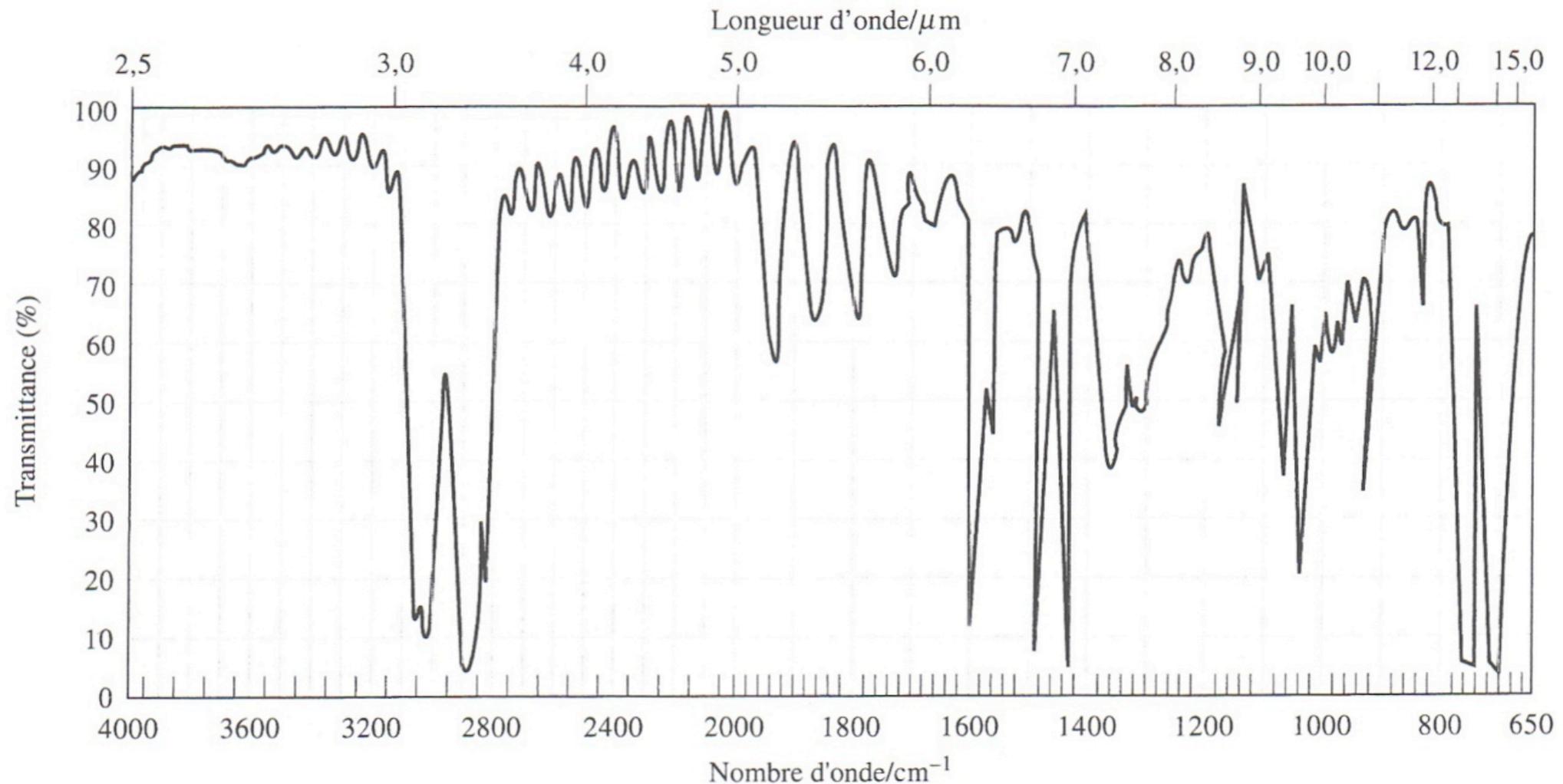
$$b = \frac{\Delta N}{2(\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2)}$$

Remarque : en général, on distingue pas de franges d'interférences lorsque la cellule est remplie de liquide parce que l'indice de réfraction de la plupart des liquides diffère peu de celui du matériau de la fenêtre (sauf pour le Si), il en résulte une  $\blacktriangleright$  importante de la réflexion.



(a) Enregistrement d'un spectre de cellule vide dans un appareil à simple faisceau. (b) Illustration du calcul de la longueur du trajet optique  $b$ .

- ▀ L'examen du spectre de PS met en évidence l'existence de franges d'interférence entre 2800 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ .



Spectre d'absorption infrarouge d'un film mince de polystyrène. Le spectre a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge moderne. Notez que l'échelle des abscisses change à 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

- ▀ Le film mince de PS a un indice de réfraction très différent de celui de l'air. Par conséquent, la réflexion aux deux interfaces de la feuille de PS est importante.
- ▀ On utilise l'expression de  $b$  pour déterminer l'épaisseur du film de PS.

## 1.3 Les liquides

- Quand on dispose de peu d'échantillon liquide ou en l'absence de solvant approprié, il est courant de mesurer le spectre du liquide pur. Dans ce cas, le film doit être suffisamment mince pour obtenir un spectre satisfaisant.
- On presse une goutte de liquide déshydraté entre 2 fenêtres; on obtient ainsi une couche dont l'épaisseur est égale ou inférieure à 0,01 mm. Les 2 fenêtres "collées" par capillarité sont ensuite placées dans le faisceau. Il est clair que cette méthode est peu reproductible.
- Les spectres obtenus conviennent néanmoins aux études qualitatives.

Remarque : les liquides, même déshydratés, peuvent contenir suffisamment d'eau pour dépolir les fenêtres de sel qui doivent être repolies à intervalles réguliers. Pour des analyses quantitatives, on peut utiliser des cellules d'épaisseur variable, permettant de procéder à un étalonnage en cc.

## 1.4 Les solides

- La plupart des composés organiques présentent de nombreuses bandes d'absorption dans le MIR. Dès lors, il est souvent impossible de trouver un solvant qui n'interfère pas et l'on est donc souvent amené à disperser le solide dans une matrice solide ou liquide pour en mesurer le spectre.
- L'utilisation de cette technique implique le broyage du solide jusqu'à l'obtention de particules dont les dimensions sont inférieures à la l.o du rayonnement utilisé afin d'éviter les effets de diffusion du rayonnement.

## 1) Les pastilles

- Une technique courante de manipulation d'échantillons solides consiste à les disperser dans une pastille solide de KBr ou d'autres halogénures alcalins. Ces derniers possèdent la propriété de fluer à froid (se déformer, se dilater) lorsqu'on les soumet à une pression suffisante après les avoir réduits en poudre fine; ils acquièrent alors un aspect de verre transparent ou, au moins, translucide.
- Pour utiliser cette technique, on mélange de 0,25 à 1 % de l'échantillon finement broyé avec une certaine quantité (de 100 à 300 mg) de poudre sèche de KBr.
- Le mélange peut être effectué dans un mortier à l'aide d'un pilon ou mieux, dans un petit broyeur à boules. Le mélange est alors pressé dans un moule spécial sous une pression de 5 à 8 t/cm<sup>2</sup> (environ 5 à 8.10<sup>4</sup> Pa)
- Les résultats sont meilleurs lorsque cette opération est réalisée sous vide, car cela a pour effet d'éliminer l'air emprisonné. On place alors la pastille dans le faisceau pour en relever le spectre.

## 2) Dispersion dans une huile de paraffine

- ▀ On peut disperser l'échantillon dans une huile minérale ou un hydrocarbure fluoré. Pour ce faire, on broie 2 à 5 mg de l'échantillon en présence d'une huile de paraffine (Nujol).
- ▀ En cas d'interférence de l'hydrocarbure, on peut utiliser un polymère halogéné, le Fluorolube. Dans les 2 cas, le mélange est examiné sous la forme d'un film entre 2 fenêtres KBr.

## 2) La spectrométrie par réflexion dans le MIR

- ▀ La spectroscopie IR par réflexion a de nombreuses applications et plus particulièrement dans le domaine des échantillons solides difficiles à manipuler, tel que les films de polymère, les fibres, les caoutchoucs, les aliments et les produits agricoles, et bien d'autres encore.

- ▀ Les spectres de réflexion dans le MIR, bien qu'ils ne soient pas identiques aux spectres d'absorption correspondants, leur sont toutefois semblables et fournissent les mêmes types d'informations. Les spectres de réflexion peuvent être utilisés en analyse qualitative et quantitative. La plupart des fabricants proposent des accessoires qui permettent de les mesurer facilement.
- ▀ Il existe 3 types de phénomènes de réflexion d'un rayonnement :

- 1) La réflexion spéculaire;
- 2) La réflexion diffuse;
- 3) La réflexion totale atténuée;

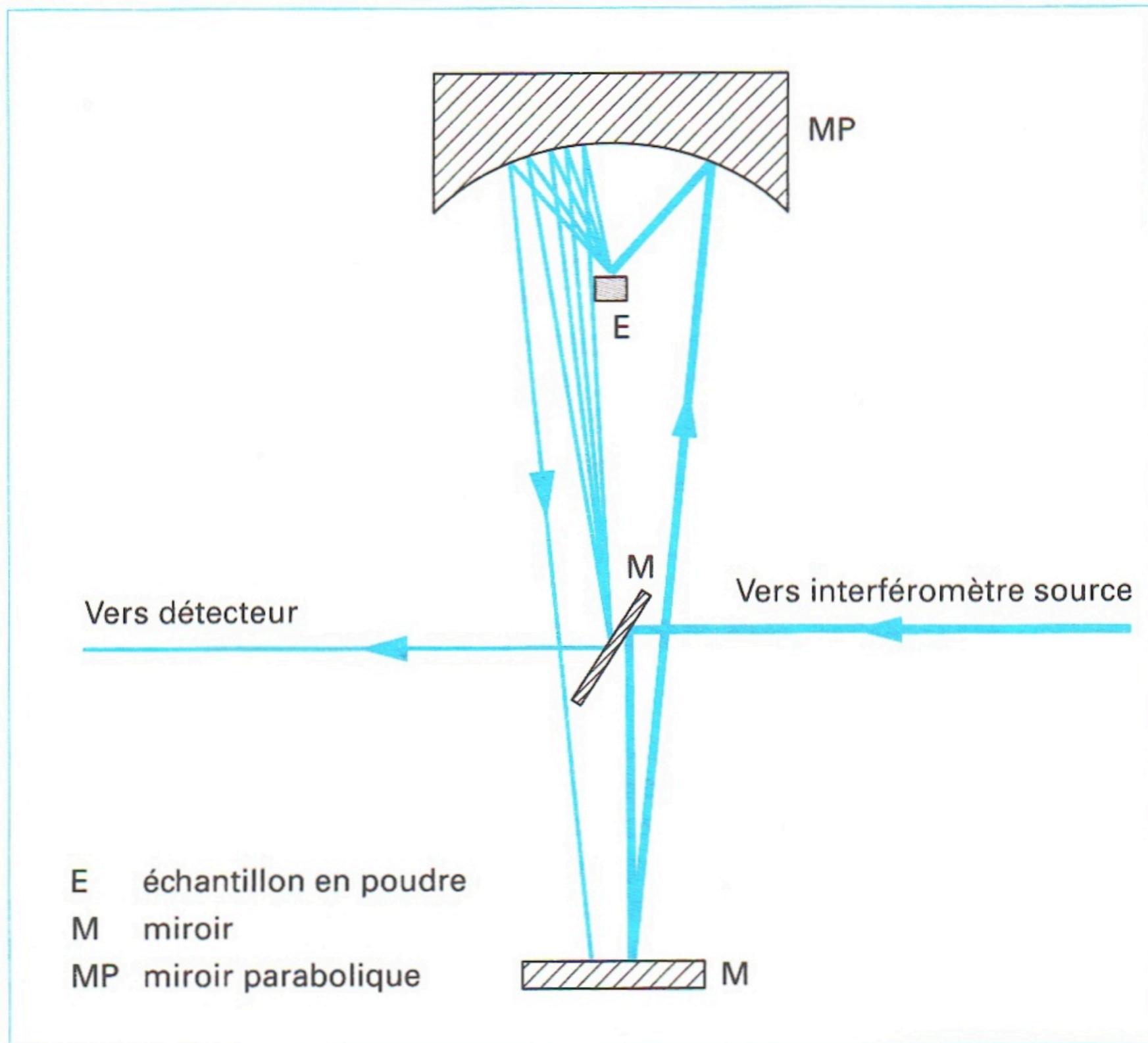
## 2.1 La réflexion spéculaire

- ▀ La réflexion spéculaire se produit lorsque la surface du milieu réfléchissant est plane et polie. Dans ce cas, l'angle de réflexion du rayon est égal à l'angle d'incidence.

C'est une technique peu employée.

## 2.2 La réflexion diffuse

- La spectrométrie IRTF par réflexion diffuse (DRIFTS, diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectrometry) est une méthode efficace qui permet d'obtenir directement le spectre IR d'un échantillon rugueux ou sous forme de poudre.
- La réflexion diffuse est un phénomène complexe qui se produit lorsque par exemple un rayonnement frappe la surface d'une poudre finement divisé. Dans ce type d'échantillon une réflexion spéculaire se produit à chaque surface plane.
- Cependant, puisque ces surfaces sont nombreuses et que leur orientation est aléatoire, le rayonnement est réfléchi dans toutes les directions. Globalement, l'intensité réfléchie est pratiquement indépendante de l'angle d'observation.



**Schéma de principe d'un accessoire de réflexion diffuse**

■ Dans le cas d'un mélange pulvérulent, qqs milligrammes sont mélangés à du KBr sec finement broyé, et le spectre de réflexion diffuse est enregistré par référence au spectre de réflexion diffuse du KBr pur, préalablement enregistré dans les mêmes conditions.

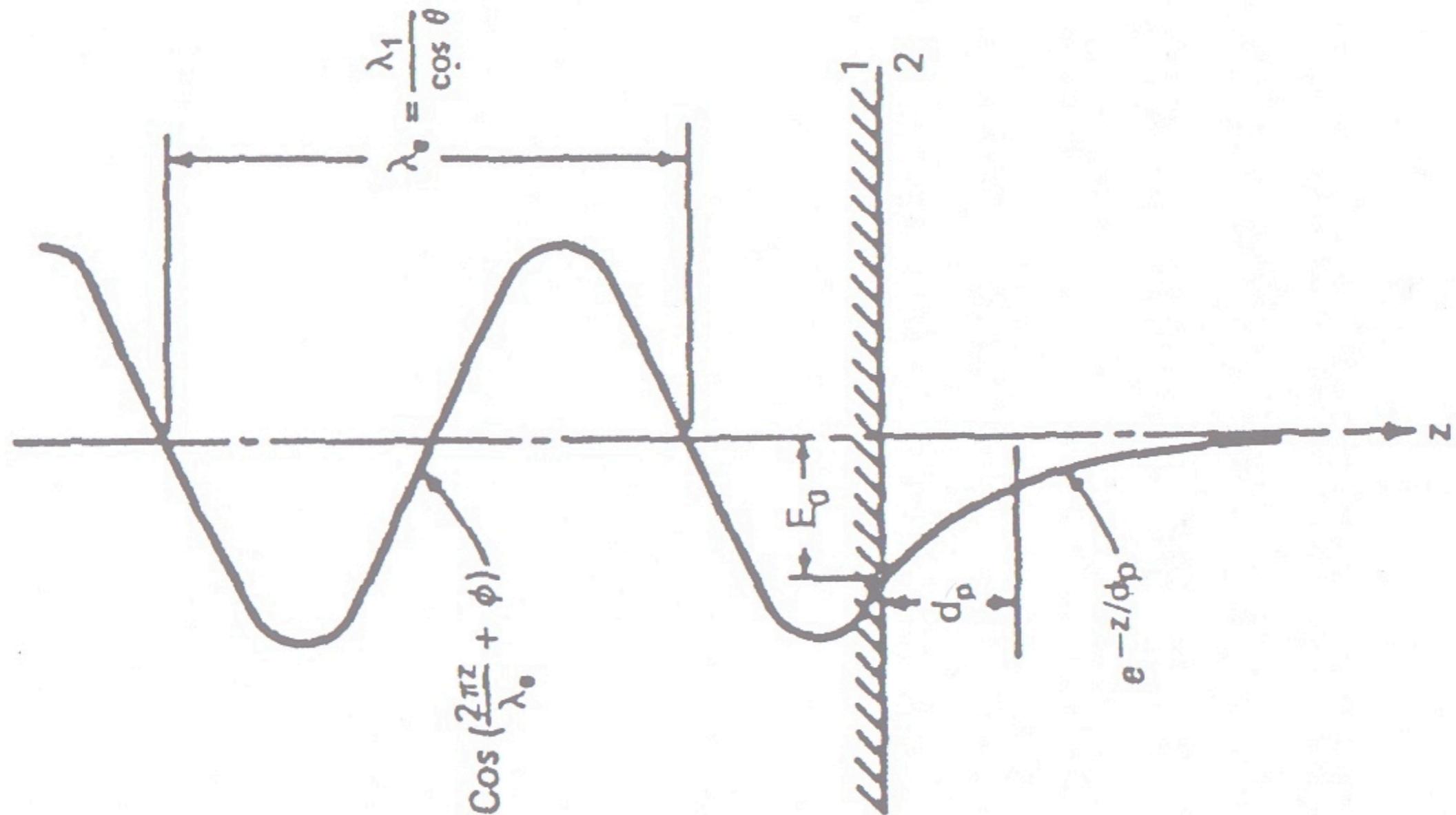
Elle est à l'heure actuelle surtout employée dans le domaine du PIR grâce à l'utilisation de sphère d'intégration.

## 2.3 La réflexion totale atténuée (ATR)

■ C'est une technique qui permet d'obtenir le spectre IR d'échantillons difficiles à manipuler tels que des solides à faible solubilité, des films, des pâtes, des adhésifs, des poudres et des solutions aqueuses.

### 2.3.1 Principe de la méthode

- Quand un rayonnement passe d'un milieu plus réfringent vers un milieu moins réfringent, l'intensité de l'onde réfléchie  $\nearrow$  lorsque l'angle d'incidence  $\nearrow$ . Au-delà d'un certain angle critique, **la réflexion est totale**. On a montré en théorie et expérimentalement qu'au cours du phénomène de réflexion, le rayonnement pénètre légèrement dans le milieu moins dense avant que la réflexion ne se produise.
- La profondeur de pénétration qui peut varier entre une fraction de la l.o et plusieurs fois la l.o dépend de l'indice de réfraction des deux milieux en présence, de l'angle d'incidence et de la l.o.



- Ce rayonnement est appelé **onde évanescente**. On observe une atténuation du faisceau aux l.o des pics d'absorption. Ce phénomène est connu sous le nom de **réflexion totale atténuée (ATR, Attenuated Total Reflexion)**.

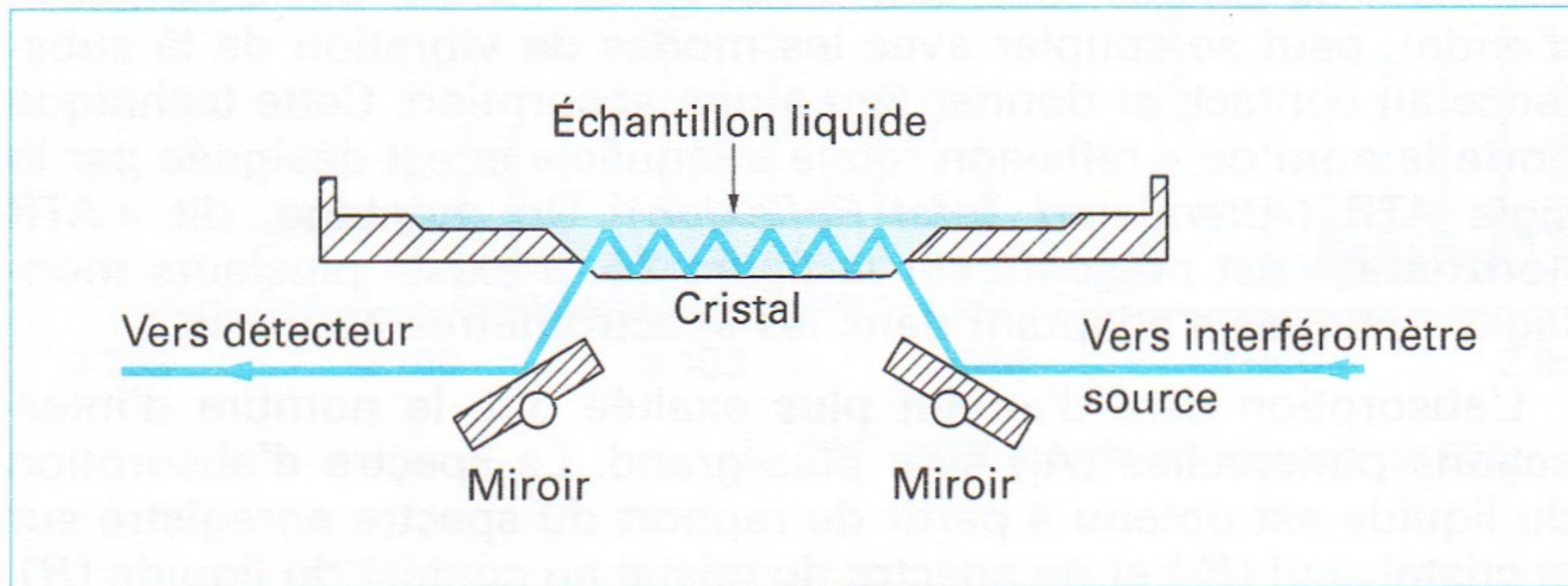
- La profondeur de pénétration  $d_p$  peut être définie comme la profondeur atteinte pour la mi-valeur de l'amplitude de l'onde évanescente :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \cdot n_1 \sqrt{(\sin^2 \theta - n_{2/1}^2)}}$$

- La profondeur de pénétration  $\nearrow$  très rapidement lorsque l'angle d'incidence se rapproche de l'angle critique.
- Elle  $\nearrow$  également avec l' $\nearrow$  de la l.o, ce qui a pour effet de montrer des bandes plus faibles qu'elles ne devraient être, vers les faibles l.o. Cependant ce phénomène n'est vrai que pour des échantillons épais ( $e > d_p$ ), mais ne s'applique plus pour des échantillons minces ( $e < d_p$ ).
- La profondeur  $d_p$  est aussi dépendante de l'indice relatif  $n_{2/1}$ . Par conséquent, elle sera améliorée avec un milieu d'incidence de réfraction élevé par rapport à celui du milieu extérieur.

## 2.3.2 Appareillage

La figure représente le schéma d'un accessoire ATR multiréflexion :



**Accessoire de réflexion totale atténuée**

- L'échantillon (ici un liquide) est placé sur la face opposée d'un matériau transparent cristallin d'indice de réfraction élevée ( $N > 2,4$ ). On utilise svt un cristal mixte de bromure et d'iodure de thallium (KRS-5) ou encore des cristaux de Ge, ZnSe ou diamant.

### 2.3.3 Spectres de réflexion totale atténuée

- ▣ Les spectres ATR sont semblables, mais non identiques aux spectres classiques d'absorption. En général, on observe les mêmes bandes, dont les hauteurs relatives sont toutefois différentes. Les absorbances dépendent de l'angle d'incidence, de l'indice de réfraction de l'efficacité de recouvrement du cristal et de la l.o.
- ▣ La profondeur de pénétration  $d_p$  est une fonction ↗ de la l.o. Par conséquent, on observe une ↘ de  $d_p$  quand le nombre d'onde ↗. Cela se traduit par une ↘ relative des bandes d'absorption pour un spectre ATR quand le nombre d'onde ↗.
- ▣ La plupart des spectro. IRTF sont équipés d'un **programme de correction MIR** qui permet de compenser ce phénomène et de donner un aspect très proche de ceux obtenus par transmission.

# 3) Exploitation des données

## 3.1 Analyse qualitative

- ▀ L'identification de composés organiques par spectro IR a débuté à la fin des années 1950 avec l'apparition des premiers spectromètres commerciaux.
- ▀ L'identification d'un composé organique à partir d'un spectre MIR nécessite 2 étapes.
- ▀ La première consiste à déterminer la nature des groupements fonctionnels dont la présence est la plus vraisemblable en examinant le **domaine de fréquence des groupements fonctionnels**, qui s'étend à peu près de **4000 à 1300  $\text{cm}^{-1}$** .
- ▀ La 2<sup>ème</sup> étape met en oeuvre la comparaison détaillée du spectre de l'inconnu avec le spectre de composés purs qui contiennent les groupements fonctionnels trouvés dans la première étape. ✓

### 3.1.1 Fréquences des groupements fonctionnels

- On rappelle que la fréquence peut être calculée à partir de la masse des atomes et des constantes de force de liaison. Ces fréquences sont rarement absolues, car elles dépendent des interactions entre les différents modes de vibration des atomes de la molécule.
- Mais, il est vrai que ces interactions sont souvent faibles, si bien que l'on peut assigner à chaque groupement fonctionnel un domaine de fréquence dans lequel la probabilité de présence du pic d'absorption correspondant est très élevée.
- Bien que la plupart des fréquences de groupement soient situées dans le domaine de 4000 à 1300  $\text{cm}^{-1}$ , certaines d'entre elles se trouvent dans la région de l'empreinte digitale : C-O-C (entre 1000 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ ); C-Cl (entre 700 et 800  $\text{cm}^{-1}$ )

### Fréquences des principaux groupements organiques

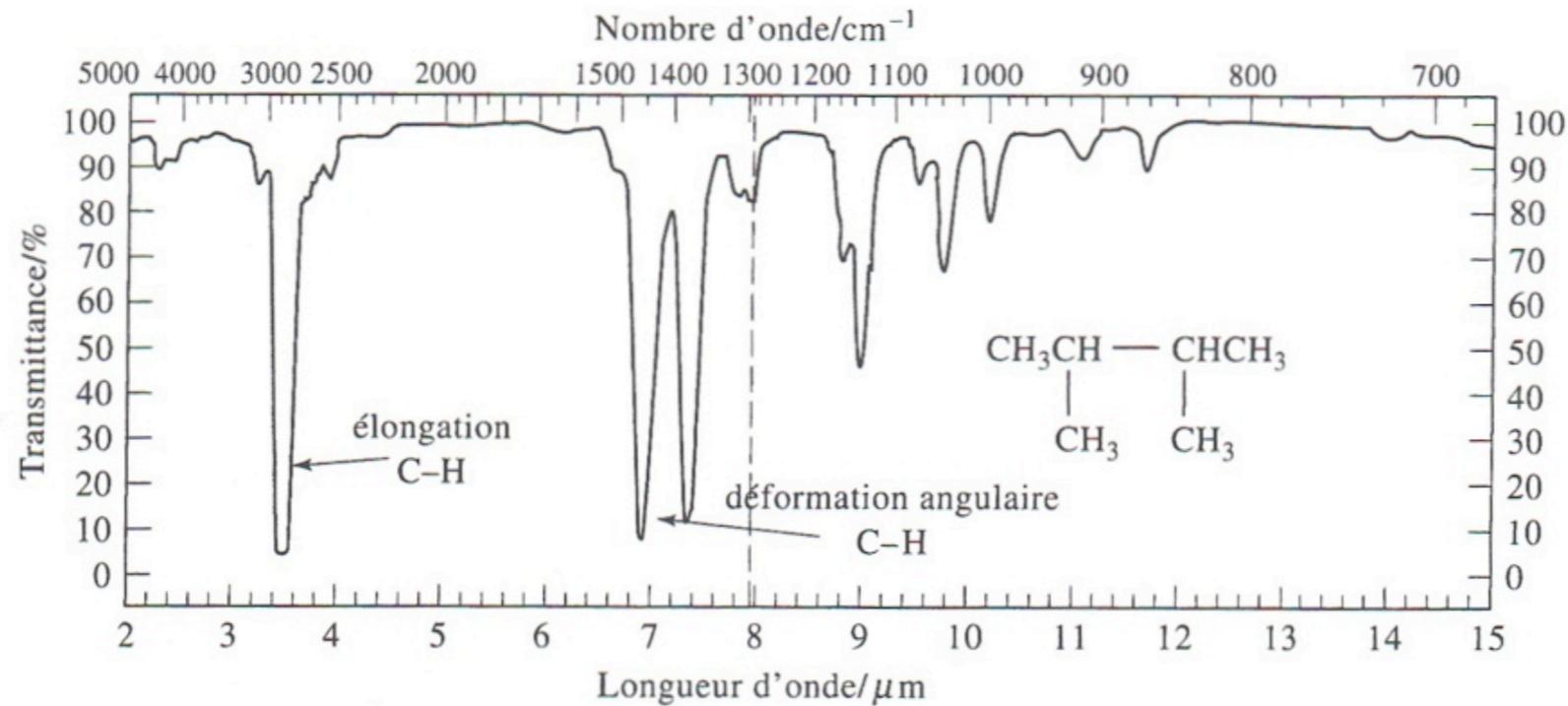
Liaison	Type de composé	Domaine de nombre d'onde/cm <sup>-1</sup>	Intensité
C—H	Alcanes	2850-2970	Forte
		1340-1470	Forte
C—H	Alcènes $\left( \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \right)$	3010-3095	Moyenne
		675-995	Forte
C—H	Alcynes (—C≡C—H)	3300	Forte
C—H	Noyaux aromatiques	3010-3100	Moyenne
		690-900	Forte
O—H	Alcools monomères, phénols.	3590-3650	Variable
	Alcools à liaisons d'hydrogène, phénols.	3200-3600	Variable
	Acides carboxyliques monomères.	3500-3650	Moyenne
	Acides carboxyliques à liaisons d'hydrogène	2500-2700	Étendue
N—H	Amines, amides	3300-3500	Moyenne
C=C	Alcènes	1610-1680	Variable
C=C	Noyaux aromatiques	1500-1600	Variable
C≡C	Alcynes	2100-2260	Variable
C—N	Amines, amides	1180-1360	Forte
C≡N	Nitriles	2210-2280	Forte
C—O	Alcools, éthers, acides carboxyliques, esters	1050-1300	Forte
C=O	Aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, esters	1690-1760	Forte
NO <sub>2</sub>	Composés nitrés	1500-1570	Forte
		1300-1370	Forte

- À partir des fréquences de groupement et des tables, il est possible de se faire une idée valable de la nature des groupements fonctionnels présents dans la molécule ou absents de celle-ci. Il est cependant impossible d'identifier avec certitude l'ensemble des bandes présentes et la nature de la molécule. En fait, cette analyse constitue le point de départ de la procédure d'identification.
- De nombreuses questions soulevées lors de l'interprétation du spectre IR peuvent trouver réponse dans les spectres de masse ou RMN.
- En retour, ces spectres peuvent suggérer d'autres pistes pour le spectre IR.

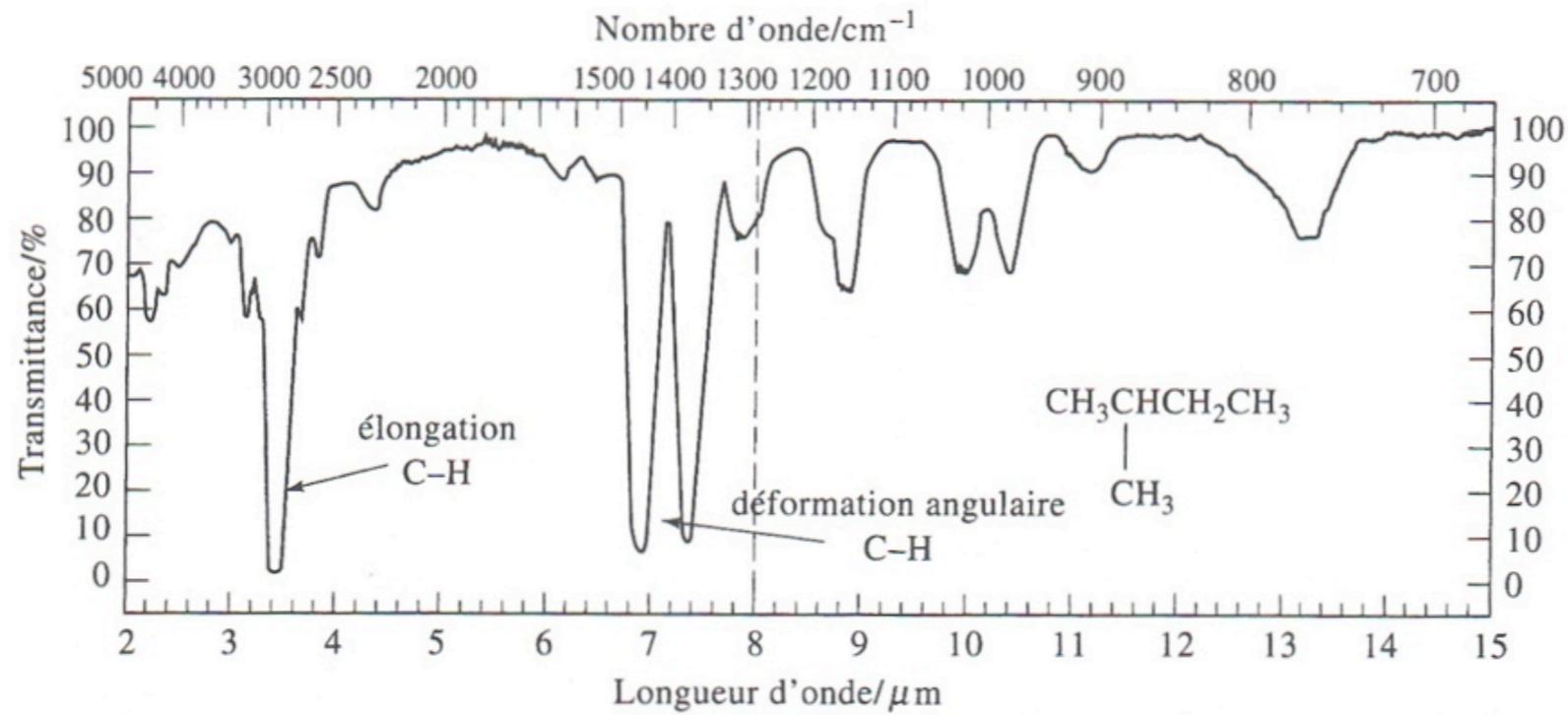
### 3.1.2 Région de l'empreinte digitale

- Dans cette région, de petites différences de structure ou de composition d'une molécule provoquent des modifications importantes de la distribution des pics d'absorption.
- En conséquence, la superposition de 2 spectres dans ce domaine, ainsi que dans les autres, constitue une preuve solide de l'identité des 2 molécules qui leur ont donné naissance.

L'interprétation exacte des spectres dans cette région est rarement possible en raison de leur complexité; toutefois, c'est précisément cette complexité, qui conduit à un spectre unique pour chaque molécule et rend cette région particulièrement utile pour l'identification des composés.



(a)



← Domaine des fréquences de groupements      Domaine des empreintes digitales →  
 (b)

Domaine des fréquences de certaines liaisons et des empreintes digitales dans un spectre dans l'infrarouge moyen.

- ▀ Les spectres précédents illustrent le caractère unique des spectres IR, plus particulièrement dans la région des empreintes digitales.
- ▀ Bien que les 2 molécules ne diffèrent que par la présence d'un groupement méthyle, leurs spectres respectifs dans la région des empreintes digitales sont tout à fait différents.

### 3.1.3 Système de recherche par ordinateur

- ▀ Tous les fabricants d'appareils IR proposent des systèmes de recherche par ordinateur qui aident à l'identification des composés à partir des données spectrales dans l'IR.
- ▀ Les positions et les hauteurs relatives des pics présents dans le spectre de l'analyte sont stockées dans la mémoire; ces données sont alors comparées à celles des composés purs stockées dans une banque de données. En fin d'opération, l'ordinateur fournit une liste des composés dont les spectres sont voisins de celui de l'analyte.

## 3.2 Absorptions caractéristiques des groupes dans les molécules organiques

Cf TD d'analyse spectrale.

## 3.3 Analyse quantitative

Elle consiste à quantifier la présence d'un composé à partir de son spectre.

### 3.3.1 Loi de Beer-Lambert

▀ Cette loi fournit une relation entre l'absorbance d'un échantillon homogène dilué contenu dans une cellule d'épaisseur  $b$  et sa concentration :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot b \cdot C$$

### 3.3.2 Écarts à la loi de Beer-Lambert

▀ Dans l'IR, les écarts à la loi de Beer sont plus fréquents que dans l'UV/Visible car les spectres sont plus complexes et les bandes d'absorption dans l'IR sont relativement étroites.

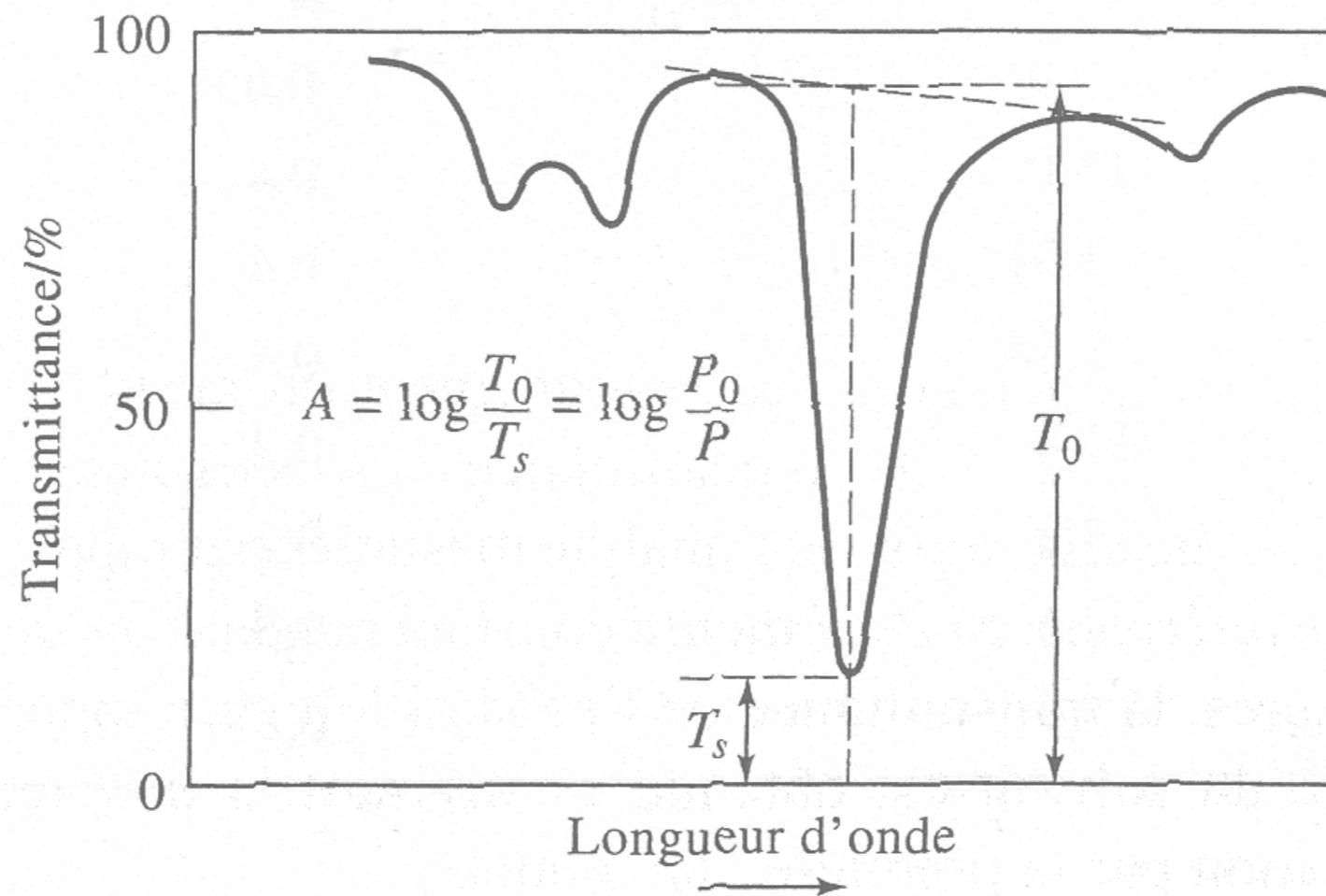
### 3.3.3 Mesures d'absorbance

En IR, il est difficile de disposer de cellules aux caractéristiques identiques.

- ☞ Le trajet optique des cellules utilisées étant très court, il est, très difficile de disposer de cellules de même longueur.
  - ☞ Les fenêtres des cellules utilisées étant facilement attaquées par les polluants de l'atmosphère et par les solvants, leur transmittance intrinsèque peut se modifier continuellement d'une mesure à l'autre.
- On compare alors simplement l'intensité du rayonnement ayant traversé la cellule à celui du faisceau de référence ne contenant pas de cellule.

☞ Méthode de la **ligne de base** :

Elle est basée sur l'hypothèse que la transmittance du solvant est constante ou varie linéairement entre les 2 épaulements du pic d'absorption.



Détermination de l'absorbance par la  
méthode de la ligne de base.

### 3.3.4 Analyses mono et multicomposant

#### ■ Analyse monocomposant :

L'absorbance d'un échantillon dilué pour une l.o donnée  $\lambda$ , est proportionnelle à sa concentration C :

$$A = a.C$$

En pratique, souvent, la ligne de base des spectres n'est pas parfaitement horizontale et de valeur nulle. Dans ce cas, on utilise plutôt un modèle affine :

$$A = a.C + b$$

Si le rapport S/N est suffisamment élevé, on pourra également effectuer des corrélations entre les dérivées d'ordre 1 ou 2 des spectres et les concentrations. Après un étalonnage préalable avec des solutions de titre connu, il est donc possible de déterminer la concentration d'un échantillon à partir de son absorbance.

## ▀ Analyse multicomposant :

Si l'échantillon à analyser est un mélange de plusieurs constituants ( $n$  constituants) et s'il n'y a pas, pour chaque espèce, des points du spectre où seule une espèce unique absorbe, en admettant l'additivité des absorbances pour chacune des l.o (hypothèse d'un mélange très dilué), on aboutit à un système d'équations linéaires :

$$\begin{cases} A_1 = \varepsilon_{11}.b.C_1 + \varepsilon_{12}.b.C_2 + \dots + \varepsilon_{1n}.b.C_n \\ A_2 = \varepsilon_{21}.b.C_1 + \varepsilon_{22}.b.C_2 + \dots + \varepsilon_{2n}.b.C_n \\ \vdots \\ A_p = \varepsilon_{p1}.b.C_1 + \varepsilon_{p2}.b.C_2 + \dots + \varepsilon_{pn}.b.C_n \end{cases}$$

Où  $A_p$  est l'absorbance du mélange au nombre d'onde  $p$  ( $p > n$ )

$\varepsilon_{pn}$  est le coefficient d'absorption molaire du soluté  $n$  au nombre d'onde  $p$ ,

$C_n$  est la concentration du soluté  $n$ ,  $b$  est l'épaisseur.

☞ L'objectif est de déterminer les concentrations  $C_n$ . Il existe plusieurs méthodes de calcul numérique.

Citons :

- la **calibration directe** où les coefficients  $\varepsilon$  ont été déterminés à partir des spectres des constituants purs ;
  - la **calibration indirecte** où les coefficients  $\varepsilon$  ont été déterminés à partir des spectres d'étalons comportant tous les constituants ;
  - l'**analyse en composants principaux** utilisant des étalons mais comportant une étape de compression statistique;
  - la **régression par moindres carrés partiels** utilisant également des étalons, mais comportant deux étapes de compression statistique;
- Cette dernière méthode, dite **PLS** (pour "**Partial Least Squares**") est actuellement la plus utilisée.

### 3.3.5 Inconvénients et limites des méthodes quantitatives dans l'IR

- ☞ On peut citer les écarts fréquents à la loi de Beer, ainsi que la complexité des spectres qui ➔ la probabilité de recouvrement des pics d'absorption.
- ☞ L'utilisation de cellules de très faible épaisseur, nécessaire dans de nombreuses analyses, est difficile et peut conduire à des erreurs importantes.
- ☞ Pour l'ensemble de ces raisons, les erreurs analytiques associées à l'analyse quantitative dans l'IR sont la plupart du temps beaucoup plus importantes que dans l'UV/Visible et ceci, en dépit du soin et des efforts considérables que l'on peut être amené à consentir.