

---

# La cartographie issue de la spectroscopie infrarouge, un nouvel outil de suivi pour la durabilité des matériaux cimentaires

**Bonnal Thomas<sup>1</sup>\*, Prud'homme Elodie<sup>1</sup>, Foray Geneviève<sup>1</sup>, Tadier Solène<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup> Université de Lyon, INSA-Lyon, Laboratoire MATEIS*

*Adresse : Bâtiment B. Pascal, 5 étage 7, Avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne cedex, France.*

*\* thomas.bonnal@insa-lyon.fr*

---

*RÉSUMÉ. L'utilisation couplée de techniques d'imagerie (MEB, Tomographie) et de caractérisation chimique globale (DRX, ATD) s'impose depuis de nombreuses années dans l'obtention d'informations quant à l'étude des processus de dégradation des matériaux de construction. L'objectif de cette étude est d'obtenir des informations quantitatives locales à l'aide d'un microscope infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les aspects théoriques et expérimentaux à la base de la cartographie chimique par microscopie infrarouge sont détaillés en s'appuyant sur un matériau modèle (composite ciment polymère avec inclusions). Les principaux modes d'acquisition s'appliquant aux matériaux organo-minéraux, ainsi que le traitement des spectres et les méthodes de déconvolution spectrale sont abordés. Enfin, il est montré qu'en utilisant conjointement des considérations statistiques (algorithme SIMPLISMA) et une résolution itérative pénalisée (Alternative Least Square), issues d'un code développé au laboratoire, il est possible d'obtenir la distribution spatiale des concentrations relatives de chacun des composants.*

*ABSTRACT. The combined use of imaging techniques (SEM, CT) and overall chemical characterization (XRD, DTA) more and more becomes a standard to study building materials formulation and degradation. The objective of this study is to obtain local quantitative information using a Fourier Transform InfraRed Microscope (FTIRM). Experimental and theoretical aspects of the chemical mapping are detailed, and illustrated by a study on a model material (composite made of limestone filler cement and polymer butyl acrylate-styrene). Main methods of acquisition dedicated to an organo-mineral material, post-processing and spectral deconvolution methods are discussed. Finally, following a homemade code, it is shown that using statistical considerations (SIMPLISMA algorithm), together with iterative penalized resolution (Alternative Least Square) successfully leads to obtain spatial distribution of relatives concentrations of each component.*

*MOTS-CLÉS : Microscope infrarouge à transformée de Fourier, Résolution de problèmes multivariés, Imagerie chimique, Analyse par projection orthogonale, Résolution par moindre carré itérative*

*KEYWORDS: Fourier-transform Infrared Microscope, Multivariate Curve resolution, Chemical imaging, Orthogonal Projection analysis, Alternative least square.*

---

L'optimisation de l'élaboration des matériaux de construction passe par une compréhension plus fine de leurs processus de dégradation. Une caractérisation spatiale au voisinage des interfaces est alors nécessaire, mais les techniques le permettant ne sont pas nombreuses : microscope électronique à balayage (MEB) environnemental [HAR 13], tomographie [GAS 12] et diffraction des rayons X (DRX) [HES 11][KLA 13]. Le MEB environnemental [HAR 13] couplé à un détecteur « EDS » conduit à une analyse élémentaire de la surface. L'application à des matériaux multiphasiques, de compositions élémentaires proches, ne permet pas de déconvoluer la participation de chacun des composants.

En constante évolution depuis une vingtaine d'années, les techniques de spectroscopie (Raman et infrarouge) sont une alternative importante dans la caractérisation de surface. Depuis les premiers appareils de microspectroscopie [LEW 95], utilisant l'infrarouge à transformée de Fourier, la cartographie chimique s'est énormément développée, notamment dans l'étude des matériaux organiques.

Leur utilisation dans le domaine des matériaux de construction, de cristallinité parfois faible, se prêtant difficilement aux autres méthodes d'analyses, ouvre de nouvelles perspectives. La spectroscopie infrarouge permet d'une part l'identification et la quantification de leurs composants et d'autre part de suivre leur évolution, par exemple lors du vieillissement. Les applications visées sont l'amélioration de modèles de dégradation relatifs aux pathologies (alcali-silice, carbonatation, ...), mais aussi la maturation des matériaux organo-minéraux [FOR 06] [MAU 12] [BAL 11], et de nouveaux liants (laitiers, étringitiques).

Cet article se focalise sur les méthodes d'acquisitions, d'un point de vue expérimental, et sur le traitement de données hyperspectrales aboutissant à une cartographie chimique. Un matériau modèle, filler calcaire dispersé dans une matrice cimentaire associée avec un polymère styrène butyl-acrylate, sera pris comme exemple afin d'illustrer les différentes étapes du processus de résolution.

## 1. La spectroscopie infrarouge : une mesure chimique quantitative

### 1.1. Excitation Infrarouge

La spectroscopie infrarouge s'appuie sur l'excitation des liaisons chimiques covalentes du matériau afin de le caractériser. Cette excitation de faible énergie, dans le domaine moyen infrarouge ( $400 - 4000\text{cm}^{-1}$ ), permet d'obtenir des spectres d'absorption caractéristiques des modes de vibrations moléculaires. En notant  $I_0$  l'intensité du spectre incident,  $I$  l'intensité du spectre après interaction avec le matériau, et  $T$  la transmittance, l'absorbance  $A$  se définit par :

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (1)$$

Ces spectres d'absorption, propre à chaque composant, permettent de caractériser les bandes relatives aux liaisons les plus élémentaires (de faibles énergies comme les bandes  $O - H$ ) les rendant complémentaires aux analyses par rayons  $X$  (DRX, MEB-EDX,...). D'après l'additivité de la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'un composé de  $p$  composants est reliée à la concentration relative de chacun des composants  $c_i \mid i \in [0; p]$  et à l'absorbance propre de chacun des composants  $s_i \mid i \in [0; p]$  par :

$$A(\lambda) = \sum_{i=1}^p c_i s_i(\lambda) \quad (2)$$

En faisant l'acquisition sur une partie du domaine infrarouge moyen en différentes localisations spatiales (cf. figure 1), on peut définir le système [BUR 09] :

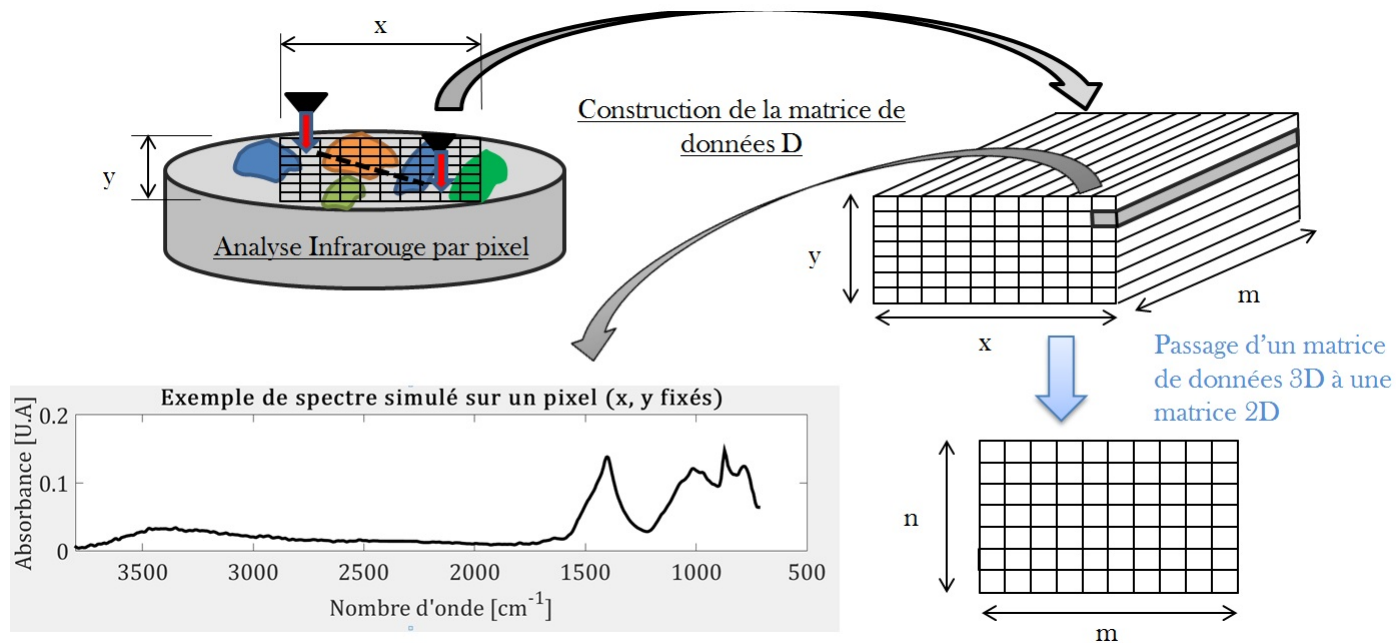
$$\underline{\underline{D}} = \underline{\underline{C}} \cdot \underline{\underline{S}}^t \quad (3)$$

Avec  $D[n \times m]$  la matrice des données contenant le spectre infrarouge ( $A(\lambda)$  cf. équation [2]) mesuré en chacun des  $n$  points spatiaux pour  $m$  longueurs d'onde,  $C[n \times p]$  la matrice des concentrations relatives des  $p$  composants présents dans le matériau, et enfin  $S[m \times p]$  la matrice des spectres propres relatifs à chacun des composants du matériau.

### 1.2. Aspects Expérimentaux

#### 1.2.1. Généralités

L'obtention d'un spectre à l'aide d'un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est pilotée par le choix du mode d'acquisition. La transmission et la réflexion (soit spéculaire soit ATR (*Attenuated total reflect-*



**Figure 1.** Illustration du principe de construction de la matrice de données  $\underline{D}$  pour un matériau composite quelconque.

tance)) nécessitent chacune un processus d'acquisition spécifique. La transmission n'étant possible que sur des lames très minces, peu pratique pour les matériaux de construction, elle est exclue de l'étude. Nous considérerons donc seulement trois types d'acquisitions : la réflexion spéculaire, l'ATR et l'ATR imaging, qui est une variante de ce dernier (cf. tableau 1).

**Tableau 1.** Analyse pratique des différents modes d'acquisition. CC\* : contamination croisée.

Mode d'acquisition	Résolution spatiale [ $\mu m \times \mu m$ ]	Avantages	Inconvénients
Réflexion spéculaire	$25 \times 25$	Rapide Sans contact Pas de CC *	Nécessite une correction Perturbée par l'atmosphère
ATR	$6,5 \times 6,5$	Spectralement précis Peu de perturbation	Lent Pression ponctuelle sur l'échantillon CC* possible
ATR Imaging (zoom)	$6,5 \times 6,5$ ( $1,25 \times 1,25$ )	Pas de déplacements	Nécessite : - État de surface très lisse - Forte planéité de l'échantillon

Chacun de ces modes d'acquisitions nécessite une planéité de l'échantillon et un état de surface le plus lisse possible. Les spectres obtenus sont post-traités afin de tenir compte des particularités de chacun des capteurs.

– La réflexion se base sur la théorie de la réflexion spéculaire. Les spectres peuvent alors être corrigés par les relations de Kramers-Kronig [ZHA 15].

– L'ATR et l'ATR imaging présentent des distorsions dans les intensités relatives des différentes bandes, ainsi qu'un décalage de bande dans les basses fréquences. Une correction visant à supprimer les bandes atmosphériques est aussi possible ( $CO_2, H_2O$ ).

De plus, une correction de la ligne de base est nécessaire. Nous utiliserons ici les corrections par minimisation de fonctions non-quadratiques proposées par [MAZ 05].

### 1.2.2. Matériau

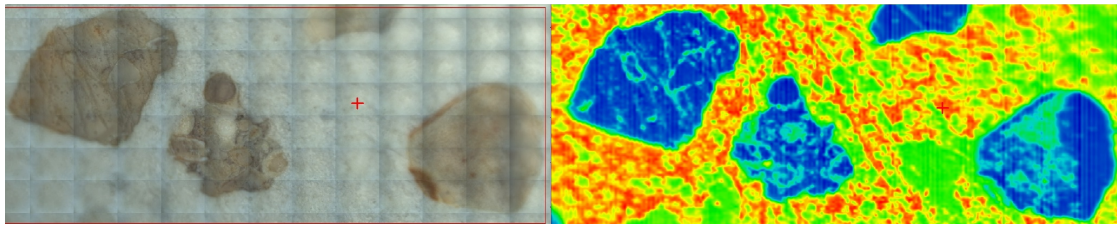
Le composite étudié est composé d'une matrice cimentaire (ciment blanc *Lafarge* Le Teil CEM I 42,5,  $E/C = 0.26$ ), associé à un polymère Styrene Butyl-acrylate (*BASF model dispersion* 4 210 $\mu\text{m}$ ) dosé à 10% en masse de ciment, et à un filler calcaire (*Omya*,  $D_{50} = 1.50\text{mm}$ ). Les échantillons sont élaborés par coulage gravitaire. Un traitement thermique de 24h à 50°C avec 100% d'hygrométrie est réalisé pour bloquer l'hydratation. Seule la face soumise à l'acquisition infrarouge subit un polissage manuel avec trois grades de disque.

### 1.2.3. Matériel

Un microscope infrarouge Nicolet<sup>TM</sup> iN10 de chez *Thermo Scientific* a été utilisé. Par la suite, nous imagerons par réflexion une zone de 6025  $\times$  2500  $\mu\text{m}^2$  avec une résolution spatiale de 25 $\mu\text{m}^2$  par pixel. Il est ici illustré le cas le plus défavorable en cartographie : un composite aux propriétés mécaniques trop faibles pour une acquisition par ATR sans endommagement. Le traitement des données est réalisé sous *Matlab 2015*, en utilisant un programme développé laboratoire.

## 2. Résolution par déconvolution de données spectrales

### 2.1. De données qualitatives à des informations quantitatives



**Figure 2.** Cartographie qualitative. Vue au microscope optique de la zone étudiée (à gauche) et cartographie en intensités relatives liée au nombre d'onde 1488  $\text{cm}^{-1}$  : une couleur rouge correspondant à une absorbance maximale et une couleur bleue à une absorbance minimale pour ce nombre d'onde (à droite).

Une première approche dans l'analyse de spectres infrarouge, réside dans la représentation spatiale de la présence de bandes caractéristiques. En identifiant les bandes relatives à une liaison chimique on peut directement cartographier la présence de cette liaison en représentant l'intensité relative à son nombre d'onde. Ceci représente une approche qualitative, par exemple sur la zone étudiée en figure (cf. figure 2, à gauche), on peut représenter l'intensité relative d'une bande caractéristique d'une liaison spécifique (cf. figure 2, à droite). Pour évoluer vers une information quantitative, il faut utiliser la loi de Beer-Lambert [3], et déconvoluer la participation de chacun des composants pour chacun des nombres d'ondes.

### 2.2. Estimation des spectres propres

L'obtention de la matrice de concentration  $\underline{C}$  de l'équation [3], passe par la connaissance des spectres propres à chacun des composants du système. Or, l'étude des processus de dégradation implique la formation de nouveaux composants qu'il est difficile de synthétiser *in-vitro* en respectant stœchiométrie et morphologie. L'impossibilité de mesurer ces spectres infrarouge de façon directe, rend ainsi nécessaire le passage par une étape d'estimation statistique. Pour cela, l'algorithme *SIMPLISMA* [WIN 92] est utilisé : l'idée est d'évaluer la « pureté » des différents spectres, afin de sélectionner les  $p$  spectres les plus « purs », autrement dit les spectres dus à un nombre minimal de composants (cf. figure 3). Cette méthode se base sur la définition de la pureté, calculée pour chacun des spectres composants la matrice des données  $D[n \times m]$  :

$$P_i = \omega_i \frac{\sigma_i}{\mu_i} \quad \forall i \in [1; n] \quad (4)$$

Avec  $\mu'$  un estimateur corrigé de la moyenne et  $\sigma$  un l'estimateur de la variance :

$$\mu_i = \frac{\sum_{j=1}^m D_{ij}}{m} \quad \forall i \in [1; n] \quad (5)$$

$$\mu'_i = \mu_i + \frac{offset}{100} \max(\mu) \quad \forall i \in [1; n] \quad (6)$$

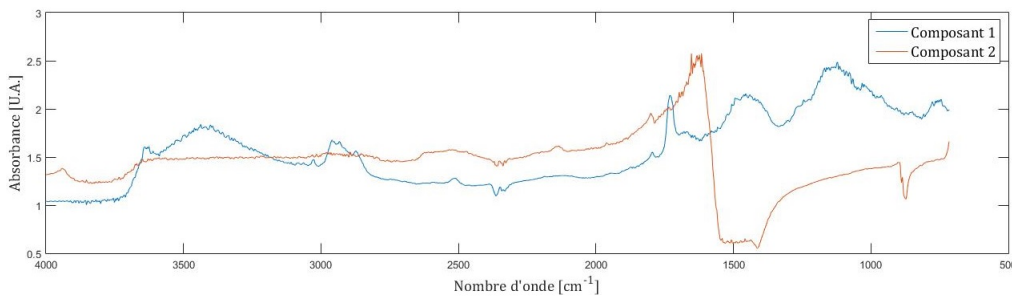
$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (D_{ij} - \mu'_i)^2}{m}} \quad \forall i \in [1; n] \quad (7)$$

Les spectres représentant principalement du bruit aboutissent à une faible valeur de la moyenne. Cela conduit à une forte pureté, ne rendant plus compte de la singularité spectrale. Une correction est alors ajoutée [SÁN 94]. Avec  $offset = 1$ ,  $\frac{offset}{100} \max(\mu)$  représente une translation des valeurs de la moyenne de l'ordre de 1% par rapport à la moyenne des spectres la plus grande.

En se basant sur [Cue 96], le poids  $\omega$  est défini à l'aide des spectres normalisés  $z_i$  et des matrices contenant les spectres normés sélectionnés  $Y$  à chaque itération (vide à la première itération) :

$$z_i = \frac{D_i}{\|D_i\|} \quad \forall i \in [1; n] \quad (8)$$

$$\omega_i = \det([Y z_i]^t \cdot [Y z_i]) \quad \forall i \in [1; n] \quad (9)$$



**Figure 3.** Spectres les plus « purs » de la zone étudiée (cf. figure 2) issus de l'évaluation par l'algorithme SIMPLISMA

### 2.3. Régression des moindres carrés itérative sous contraintes

La sélection des spectres les plus « purs » constitue une première estimation de la matrice des spectres propres  $S_0$ . On peut alors inverser la relation (équation [3]) afin d'obtenir les concentrations relatives des composants identifiés en chacun des pixels de la zone analysée. Les matrices constituant ce système étant rectangulaires, l'inverse de ces matrices est défini comme la matrice pseudo-inverse au sens de Moore-Penrose (symbole  $^+$ ).

L'inversion directe du système (*Ordinary least Square*) correspond à une résolution non-bornée de l'équation [3].) Afin de converger vers des minimum locaux, physiquement acceptables (concentrations positives, somme des concentrations relatives dans un pixel unitaire), il est nécessaire de borner la résolution [SHI 09]. Cette recherche de minima locaux particuliers est liée à la réduction de l'ambiguïté rotationnelle [JIA 02].

Plusieurs approches sont possibles, et les lecteurs intéressés pourront se référer à [Cue 96], [JIA 02], et [JIA 04] pour plus d'explications. Nous utiliserons ici une approche de minimisation itérative des moindres carrés (*ALS* ou *Alternative Least Square*).

Le processus itératif consiste à réaliser une suite d'évaluation des matrices  $\underline{S}$  et  $\underline{C}$  par utilisation de l'inverse au sens de Moore-Penrose. Il est incorporé dans la résolution des contraintes afin de « guider » la résolution vers un minimum local physiquement acceptable. On peut définir le processus itératif *ALS*, d'après [JIA 02], par :

1) Estimation de la matrice des concentrations relatives  $\hat{\underline{C}}$  par :

$$\hat{C} = D \cdot (S_0^t)^+ \quad (10)$$

2) Estimation de la matrice des spectres propres  $\hat{S}$  :

$$\hat{S}^t = (\hat{C})^+ \cdot D \quad (11)$$

Les contraintes sur  $\hat{S}$  où  $\hat{C}$  sont appliquées durant les processus d'optimisation des moindres carrés.

3) Calcul des données estimées :

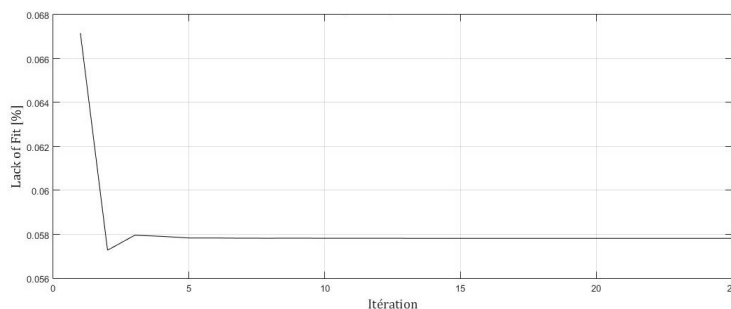
$$\hat{D} = \hat{C} \cdot \hat{S}^t \quad (12)$$

4) Actualisation de la matrice de spectre et calcul du critère d'arrêt : *LoF* où *Lack of fit* (cf. figure 4) :

$$S_0 = \hat{S} \quad (13)$$

$$LOF = \frac{\sum_{i,j} (\hat{D}_{ij} - D_{ij})^2}{\sum_{i,j} D_{ij}^2} \quad (14)$$

Les contraintes appliquées au processus itératif sont de différentes natures : (1) physicochimiques avec la non-négativité des spectres, des concentrations relatives, et la somme des concentrations relatives égale à 1 en chaque pixel ; (2) statistiques avec une analyse par composantes principales locale. L'algorithme *Evolving Factor Analysis* de [MAL 92], permet via une analyse aux vecteurs propres de déterminer les temps d'existence des différents composants. [De 05] adapta cette technique à des considérations spatiales donnant l'algorithme *Fixed Size Image Windows-Evolving Factor Analysis*.



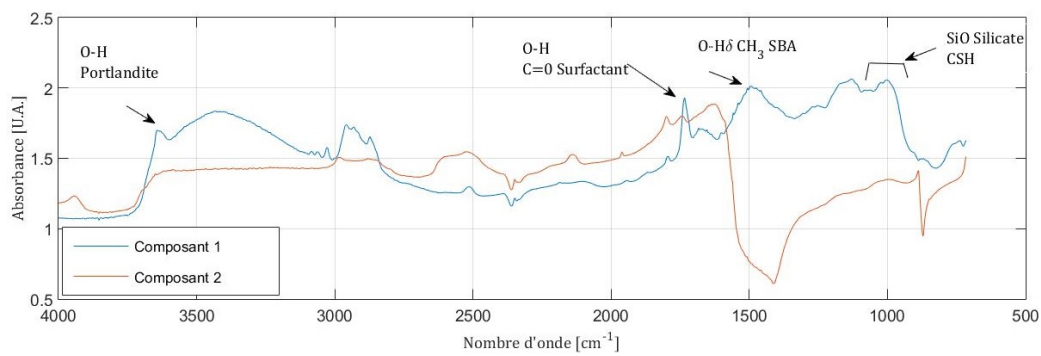
**Figure 4.** Convergence du processus itératif réalisé sur la zone étudiée.

### 3. Interprétation des données : cartographie chimique

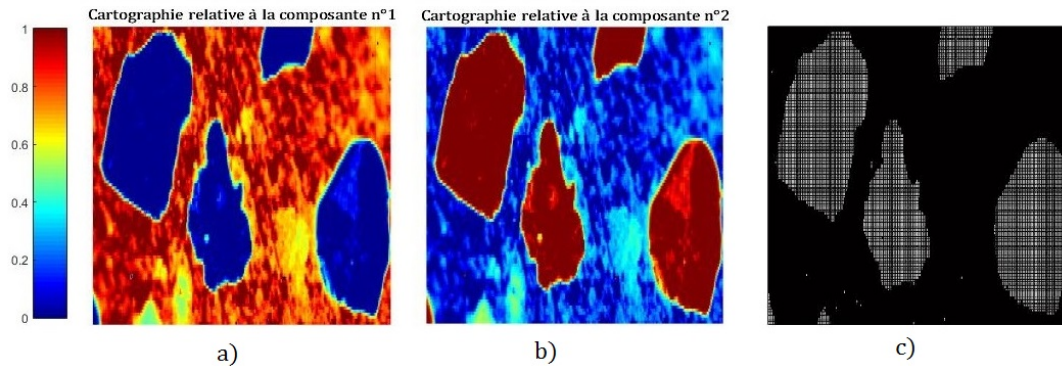
La convergence du processus itératif de résolution aboutit à deux matrices minimisant l'erreur sous contraintes : la matrice de concentrations relatives  $\underline{C}$  et la matrice des spectres propres  $\underline{S}$  (cf. figure 5). La cartographie chimique est représentée en chacun des pixels  $i \in [0; m]$  pour chacun des composants  $j \in [0; p]$ . Ainsi, on peut imager leurs concentrations relatives par chacune des colonnes de  $\underline{C}$  (cf. figure 6 - a) et b)).

Un post-traitement consistant à réaliser un seuillage sur les valeurs de concentrations relatives permet alors de représenter la présence d'un composant du matériau en particulier, pour chaque pixel de la zone étudiée (cf. figure 6 - c)).

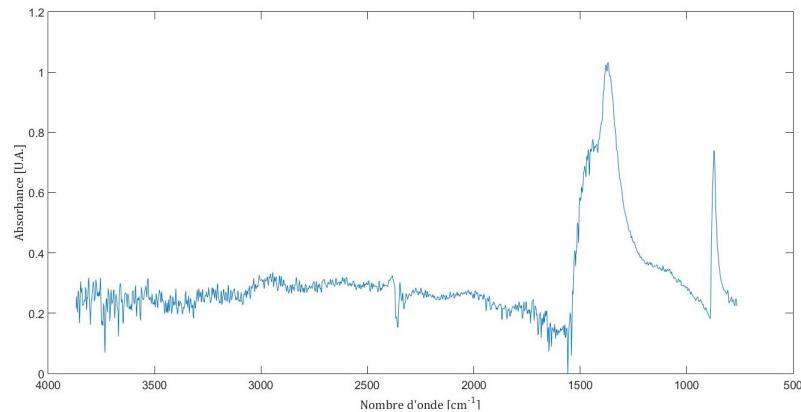
Les composants cartographiés dans cette étude sont d'une part l'ensemble ciment-latex (composante 1 cf. figure 5) et de l'autre le filler calcaire (composante 2 cf. figure 5). La difficulté réside dans l'identification des spectres en réflexion. Malgré cela, on peut identifier les bandes correspondant au latex utilisé. De plus, le spectre de la composante 2 à été identifié en faisant l'acquisition en réflexion, et ATR (cf. figure 7), du filler calcaire seul, puis en le comparant au spectre relatif au composant 2 issu de la régression linéaire sous contraintes.



**Figure 5.** Spectres obtenus après convergence du processus itératif.



**Figure 6.** a) et b) : Cartographies relatives à chacun des spectres de la matrice  $S$  à la fin du processus itératif. c) : Représentation spatiale de la composante n° 2 seuillée à une concentration relative de 0,98.



**Figure 7.** Acquisition du spectre en ATR relatif au composant 2

#### 4. Conclusion

Notre objectif est *in-fine* de réaliser une analyse chimique quantitative de surface par microscopie infrarouge à transformée de Fourier dédiée aux matériaux de construction.

Pour illustrer la procédure d'analyse et de traitement, un matériau modèle (composite ciment-charge-polymère) a été élaboré et analysé. Tout d'abord, en choisissant le mode d'acquisition relatif au matériau à étudier, il est possible de mesurer une signature spectrale par incrément spatial de l'ordre de quelques micromètres. Ensuite, il a été montré comment déconvoluer des données hyperspectrales afin d'obtenir un résultat quantitatif. Et enfin, les spectres propres à chacun des composants du matériaux sont déterminés et analysés.

Sans aucune donnée spectrale sur les composants du matériau, SIMPLISMA permet d'en obtenir une première évaluation. Elle sert d'initialisation à une résolution itérative pénalisée ALTERNATIVE LEAST SQUARE convergent

vers une solution physiquement acceptable. Malgré la complexité des spectres (superposition et proximité des bandes représentatives des liaisons covalentes) il est possible d'extraire la signature spectrale, liée à la composition chimique de chacun des composants du matériau. De plus, la résolution du système bilinéaire conduit à l'obtention de la distribution spatiale d'informations chimiques quantitatives.

En perspective, l'influence de paramètres physiques tel que la rugosité où la porosité seront d'abord étudiés avant d'évoluer sur l'analyse de systèmes évolutifs.

## 5. Bibliographie

- [BAL 11] BALAYSSAC J., NICOT P., RUOT B., DEVÈS O., DÉTRICHÉ C., « Influence of admixtures on the cracking sensitivity of mortar layers applied to a mineral substrate », *Construction and Building Materials*, vol. 25, n° 6, p. 2828–2836, Elsevier, 2011.
- [BUR 09] BURNS D. A., CIURCZAK E. W., *Handbook of near-infrared analysis, 3rd ed.*, vol. 393, 2009.
- [Cue 96] CUESTA SÁNCHEZ F., VAN DEN BOGAERT B., RUTAN S. C., MASSART D. L., « Multivariate peak purity approaches », *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 34, n° 2, p. 139–171, 1996.
- [De 05] DE JUAN A., MAEDER M., HANCEWICZ T., TAULER R., « Local rank analysis for exploratory spectroscopic image analysis. Fixed Size Image Window-Evolving Factor Analysis », *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 77, p. 64–74, 2005.
- [FOR 06] FORAY-THEVENIN G., VIGIER G., VASSOILLE R., ORANGE G., « Characterization of cement paste by dynamic mechanical thermo-analysis : Part I : operative conditions », *Materials characterization*, vol. 56, n° 2, p. 129–137, Elsevier, 2006.
- [GAS 12] GASTALDI D., CANONICO F., CAPELLI L., BOCCALERI E., MILANESIO M., PALIN L., CROCE G., MARONE F., MADER K., STAMPANONI M., « In situ tomographic investigation on the early hydration behaviors of cementing systems », *Construction and Building Materials*, vol. 29, p. 284–290, Elsevier Ltd, 2012.
- [HAR 13] HARGIS C. W., KIRCHHEIM A. P., MONTEIRO P. J. M., GARTNER E. M., « Early age hydration of calcium sulfoaluminate (synthetic ye'elimate, C 4A3S ?) in the presence of gypsum and varying amounts of calcium hydroxide », *Cement and Concrete Research*, vol. 48, p. 105–115, Elsevier Ltd, 2013.
- [HES 11] HESSE C., GOETZ-NEUNHOEFFER F., NEUBAUER J., « A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes : Correlation of heat flow curves with early hydration reactions », *Cement and Concrete Research*, vol. 41, n° 1, p. 123–128, Elsevier Ltd, 2011.
- [JIA 02] JIANG J.-H., OZAKI Y., « Self-Modeling Curve Resolution (Smcr) : Principles, Techniques, and Applications », *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 37, n° 3, p. 321–345, 2002.
- [JIA 04] JIANG J.-H., LIANG Y., OZAKI Y., « Principles and methodologies in self-modeling curve resolution », *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 71, n° 1, p. 1–12, 2004.
- [KLA 13] KLAUS S. R., NEUBAUER J., GOETZ-NEUNHOEFFER F., « Hydration kinetics of CA2 and CA - Investigations performed on a synthetic calcium aluminate cement », *Cement and Concrete Research*, vol. 43, n° 1, p. 62–69, Elsevier Ltd, 2013.
- [LEW 95] LEWIS E. N., LEVIN I. W., « Real-Time, Mid-Infrared Spectroscopic Imaging Microscopy Using Indium Antimonide Focal-Plane Array Detection », *Appl. Spectrosc.*, vol. 49, n° 5, p. 672–678, OSA, May 1995.
- [MAL 92] MALINOWSKI E. R., « Window factor analysis : Theoretical derivation and application to flow injection analysis data », *J. Chemom.*, vol. 6, n° 1, p. 29–40, 1992.
- [MAU 12] MAUROUX T., BENBOUDJEMA F., TURCRY P., AÏT-MOKHTAR A., DEVES O., « Study of cracking due to drying in coating mortars by digital image correlation », *Cement and Concrete Research*, vol. 42, n° 7, p. 1014–1023, Elsevier, 2012.
- [MAZ 05] MAZET V., CARTERET C., BRIE D., IDIER J., HUMBERT B., « Background removal from spectra by designing and minimising a non-quadratic cost function », *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 76, n° 2, p. 121–133, 2005.
- [SÁN 94] SÁNCHEZ F., MASSART D., « Application of SIMPLISMA for the assessment of peak purity in liquid chromatography with diode array detection », *Analytica Chimica Acta*, vol. 298, n° 3, p. 331–339, 1994.
- [SHI 09] SHINZAWA H., AWA K., KANEMATSU W., OZAKI Y., « Multivariate data analysis for Raman spectroscopic imaging », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 40, n° 12, p. 1720–1725, 2009.
- [WIN 92] WINDIG W., HECKLER C., AGBLEVOR F., EVANS R., « Self-modeling mixture analysis of categorized pyrolysis mass spectral data with the SIMPLISMA approach », *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 14, n° 1-3, p. 195–207, 1992.
- [ZHA 15] ZHANG X., DE JUAN A., TAULER R., « Multivariate Curve Resolution Applied to Hyperspectral Imaging Analysis of Chocolate Samples », *Applied Spectroscopy*, vol. 69, n° 8, p. 993–1003, 2015.