

Signal, Bruit et Sensibilité

Marc-André Delsuc

GERM - mai 2010

En une dizaine d'années, la sensibilité de la spectrométrie RMN a fait des progrès considérables. Il est en effet possible aujourd'hui de faire un spectre avec moins d'un microlitre de liquide, de caractériser une molécule avec une nanomole de matière, de suivre une protéine directement dans la cellule vivante, ou d'en faire sa structure avec quelques centaines de microgramme. Le gain en sensibilité est tel que la spectroscopie à pratiquement changé de nature, et explore aujourd'hui des domaines qui lui étaient interdits auparavant.

Ces progrès proviennent principalement de l'amélioration importante des sondes et de l'électronique. Ils proviennent également d'une compréhension plus fine des phénomènes mise en jeu, et de l'évolution des protocoles de mesure à partir des mêmes spectromètres.

Dans cette présentation, nous allons explorer les différents aspects de cette révolution. Pour cela, la mesure du signal RMN sera présentée par le biais de la sensibilité.

Les notions fondamentales de signal, de bruit, de mesure, de limite de détection seront présentées, et explorées. Comment le signal est-il mesuré ? comment le dessin de la sonde modifie-t-il la quantité de signal mesuré, et quel impact cela a-t-il sur l'échantillon ? Nous considérerons l'impact de la miniaturisation de l'antenne, l'effet de la température, de la montée des champs magnétiques.

Le bruit sera aussi considéré : comment peut-on le caractériser (blanc, thermique, de scintillement, etc.) ; quelles en sont les différentes sources (l'électronique, les fluctuations de l'instrument, l'échantillon lui-même). Nous verrons que l'ordre d'acquisition peut avoir un rôle important, que l'on ne gagne pas toujours à plus accumuler, et même que dans certains cas, un petit peu plus de bruit peut permettre d'améliorer la sensibilité.

Les protocoles de mesure seront eux-même considérés. Comment optimiser la mesure en tenant compte des limites que pose l'échantillon lui-même : limitation de concentration, de quantité disponible, etc. et quelles sont les possibilités d'optimisation. Pour finir, nous verrons comment les caractéristiques T_1 et T_2 du signal RMN peuvent être prises en compte, pour proposer des séquences d'impulsions qui permettent d'optimiser le signal de la molécule d'intérêt, au détriment des autres composants de l'échantillon.