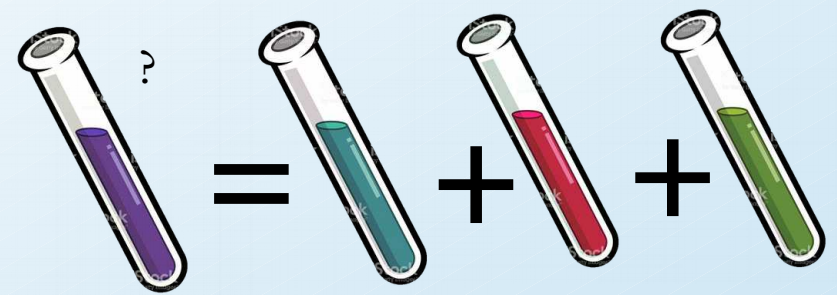
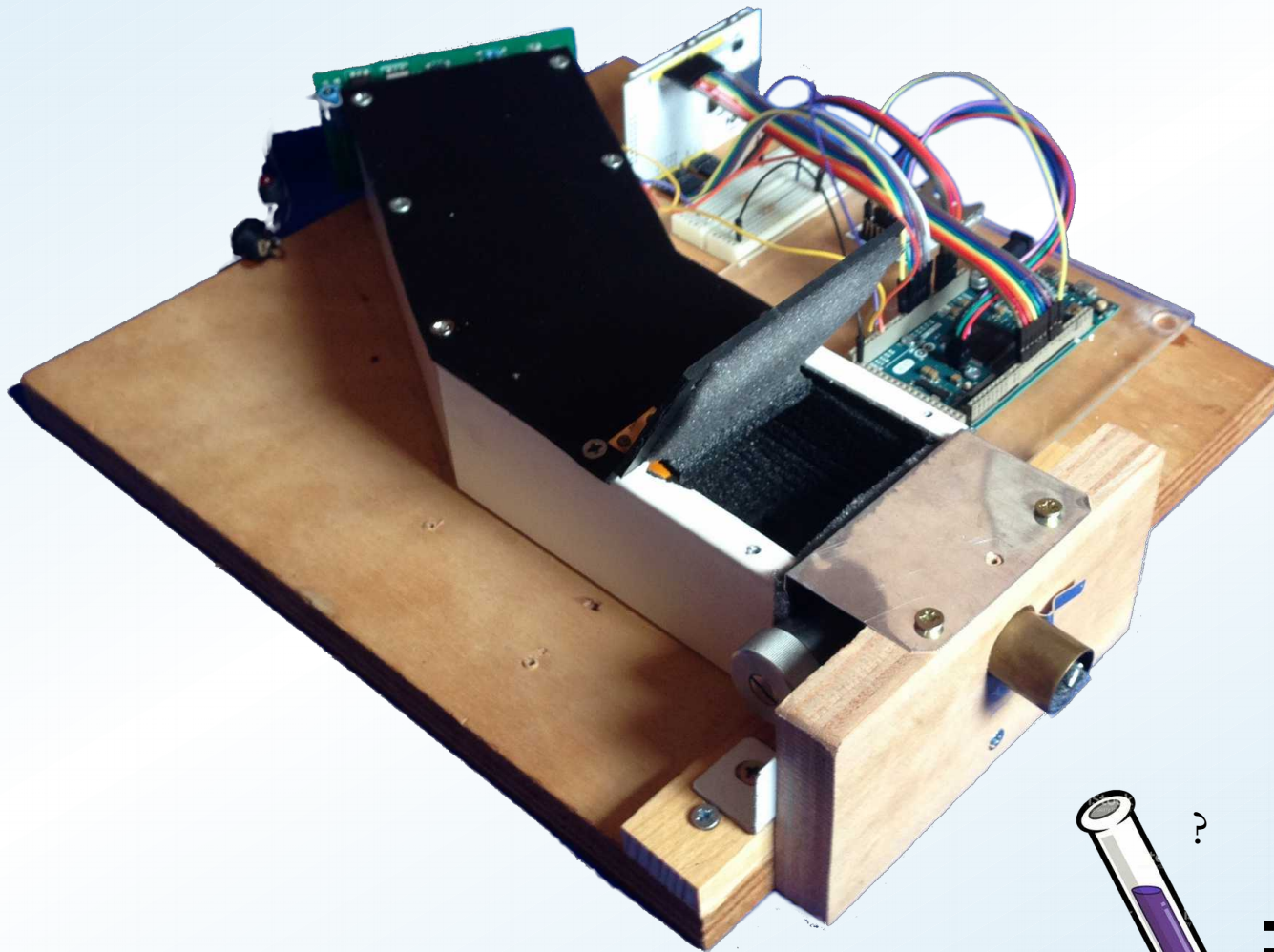


Déterminer la composition d'une solution par spectrophotométrie



Introduction et présentation du problème :

Rencontre avec un chercheur du CNRS : Cédric Févotte

Factorisation en Matrice Non Négative

Documentation et Appropriation de la Méthode

Application concrète à la **spectrophotométrie**



Objectifs du travail de l'année

Réalisation d'un **spectrophotomètre** qui permet de retrouver la **composition** d'une **solution inconnue**

Objectifs du groupe

- **Fabriquer** un spectrophotomètre à **bas coût**
- Réaliser un **algorithme de factorisation en matrice non négative**

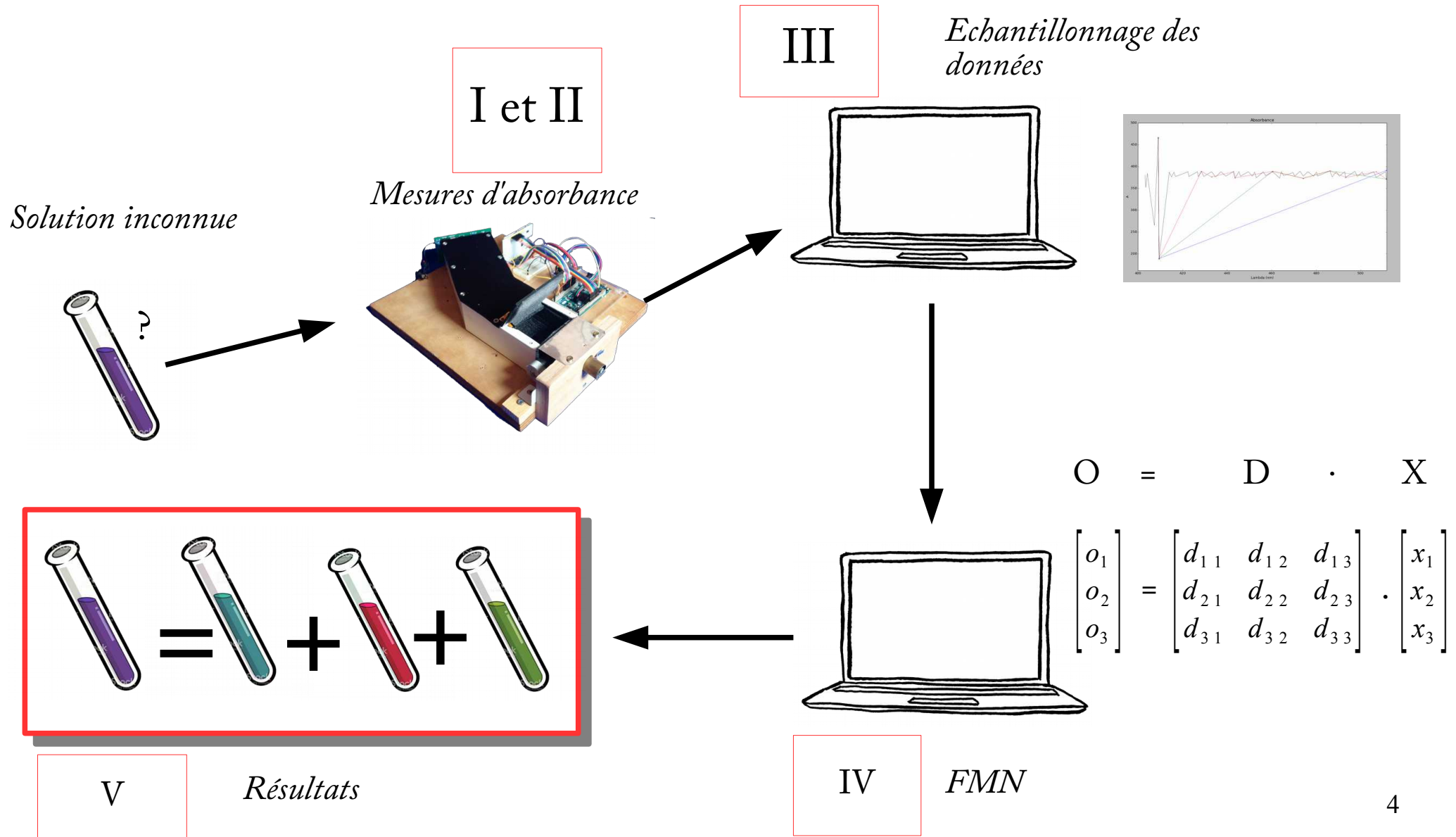
Objectifs personnels :

- Reproduire la **démarche de l'ingénieur**
- **Choisir** les composants et des capteurs
- **Comparer** avec un spectrophotomètre du lycée
- Réaliser un **programme d'échantillonnage**

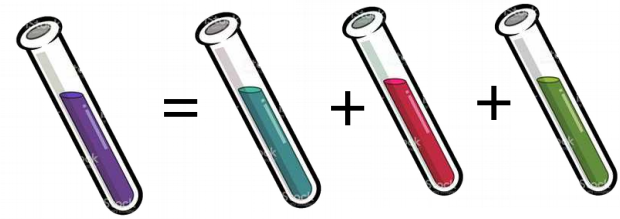
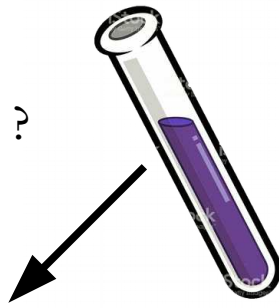
Cahier des charges :

- Interface ergonomique (Ecran tactile)
- Faible encombrement (Poids < 2kg, Longueur < 50cm)
- Précision (Ecart toléré < 0,1)
- Coût < 100 €
- Temps de traitement < 15 min

Vue d'ensemble du travail à fournir



Plan de l'exposé



I) Acquérir le spectre

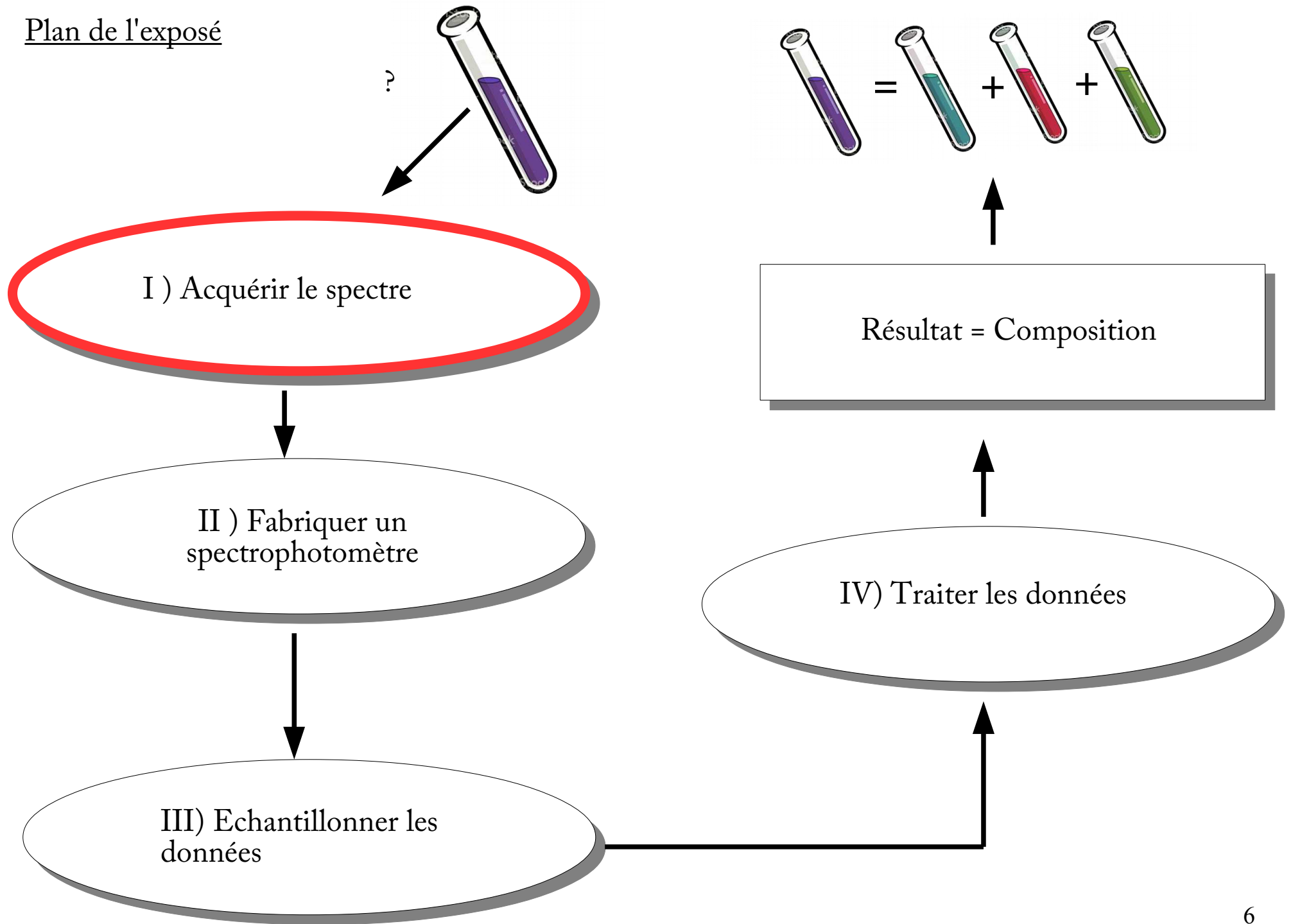
II) Fabriquer un
spectrophotomètre

III) Echantillonner les
données

Résultat = Composition

IV) Traiter les données

Plan de l'exposé



I – Acquérir le spectre d'absorbance

Objectif :

Effectuer des mesures d'absorbance à des longueurs d'onde précises :

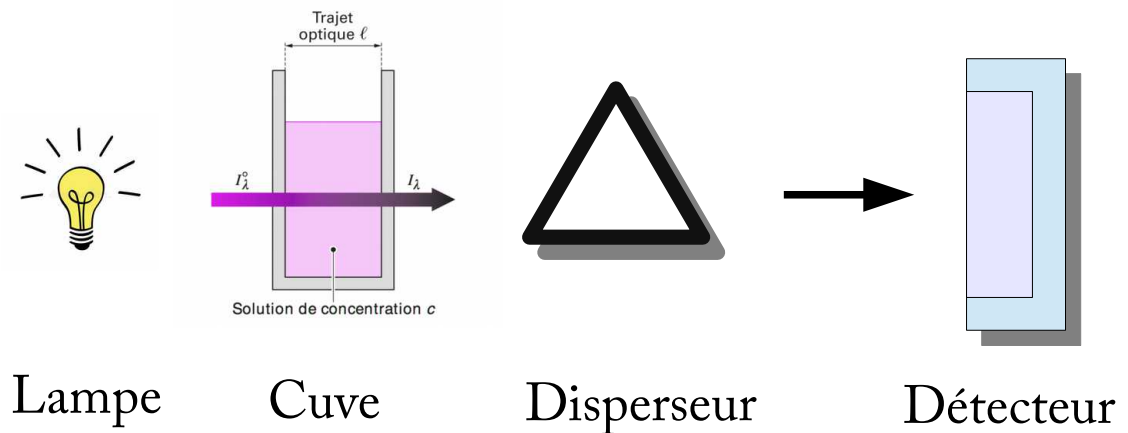
Protocole

- Placer une cuve sur le trajet optique puis disperser la lumière

- **I - A)** Placer des détecteur à des **longueurs d'onde connues**

- **I - B)** Mesurer l'intensité lumineuse grâce à un détecteur

- **I - C)** Tests puis Résultats **comparatifs**



I – Acquérir le spectre d'absorbance

Objectif :

Effectuer des mesures d'absorbance à des longueurs d'onde précises :

Protocole

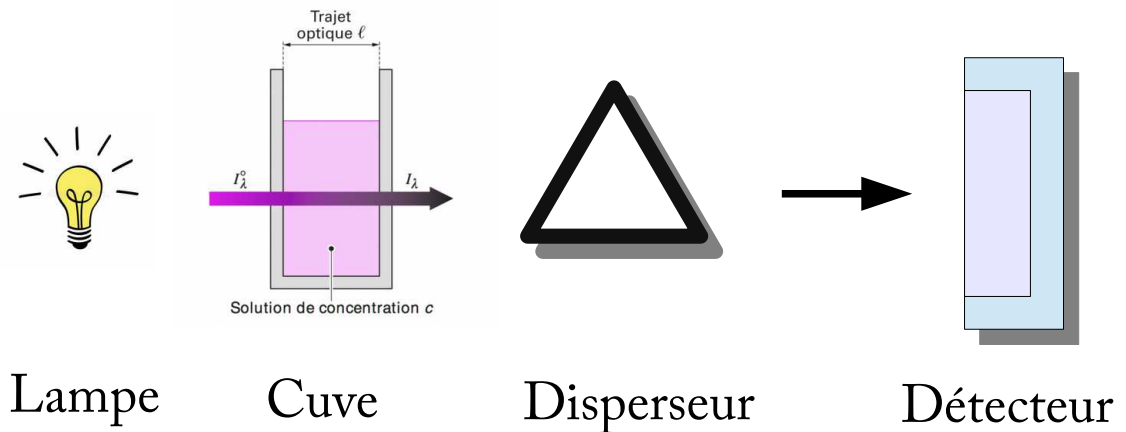
- Placer une cuve sur le trajet optique puis disperser la lumière

- **I - A)** Placer des détecteur à des **longueurs d'onde connues**

- **I - B)** Mesurer l'intensité lumineuse grâce à un détecteur

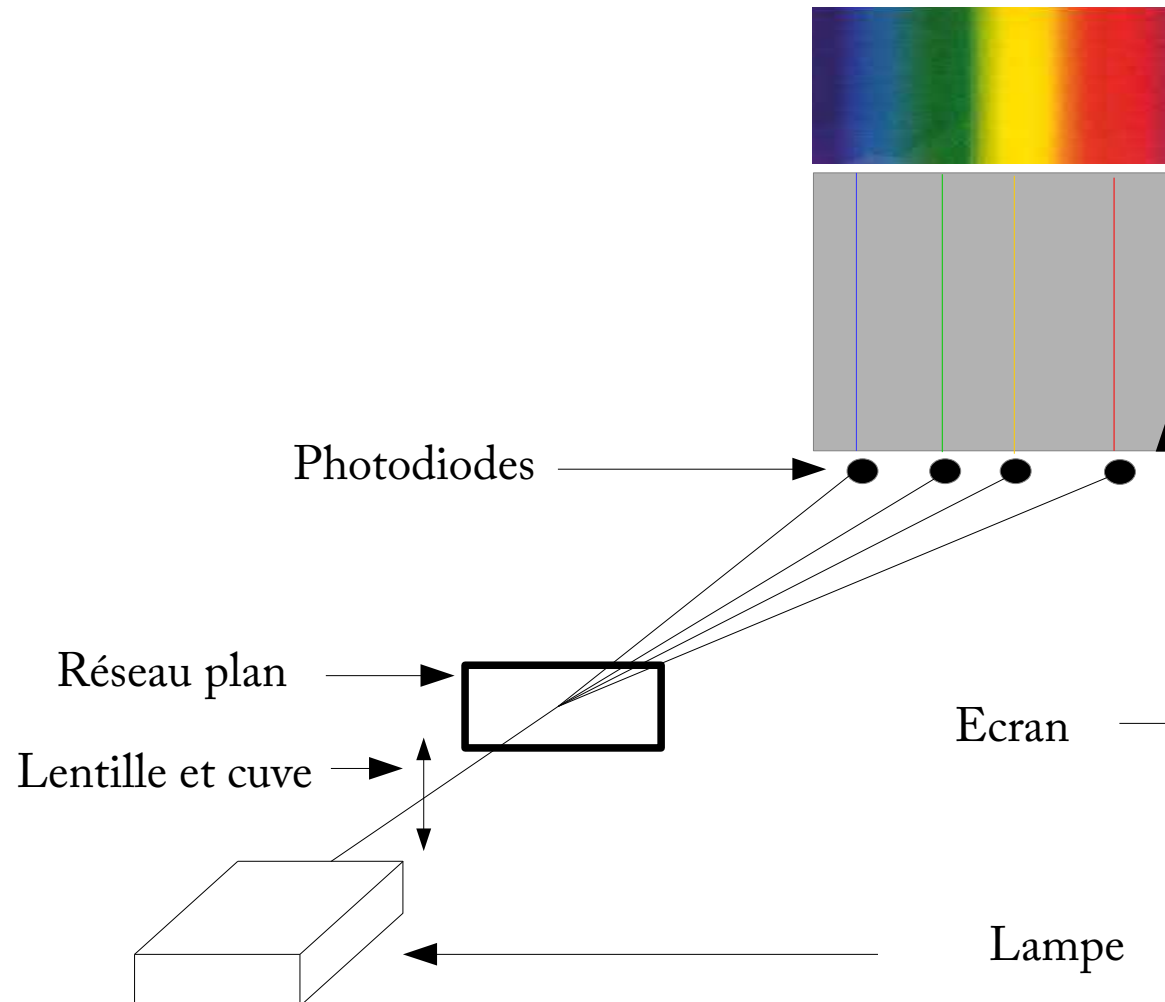
- **I - C)** Tests puis Résultats **comparatifs**

$$A_{\lambda} = -\log \left(\frac{I_{\lambda}}{I_{\lambda,0}} \right)$$



I – Première expérience : Première approche du problème

Objectif: Effectuer des mesures d'absorbance pour des longueurs d'onde précise

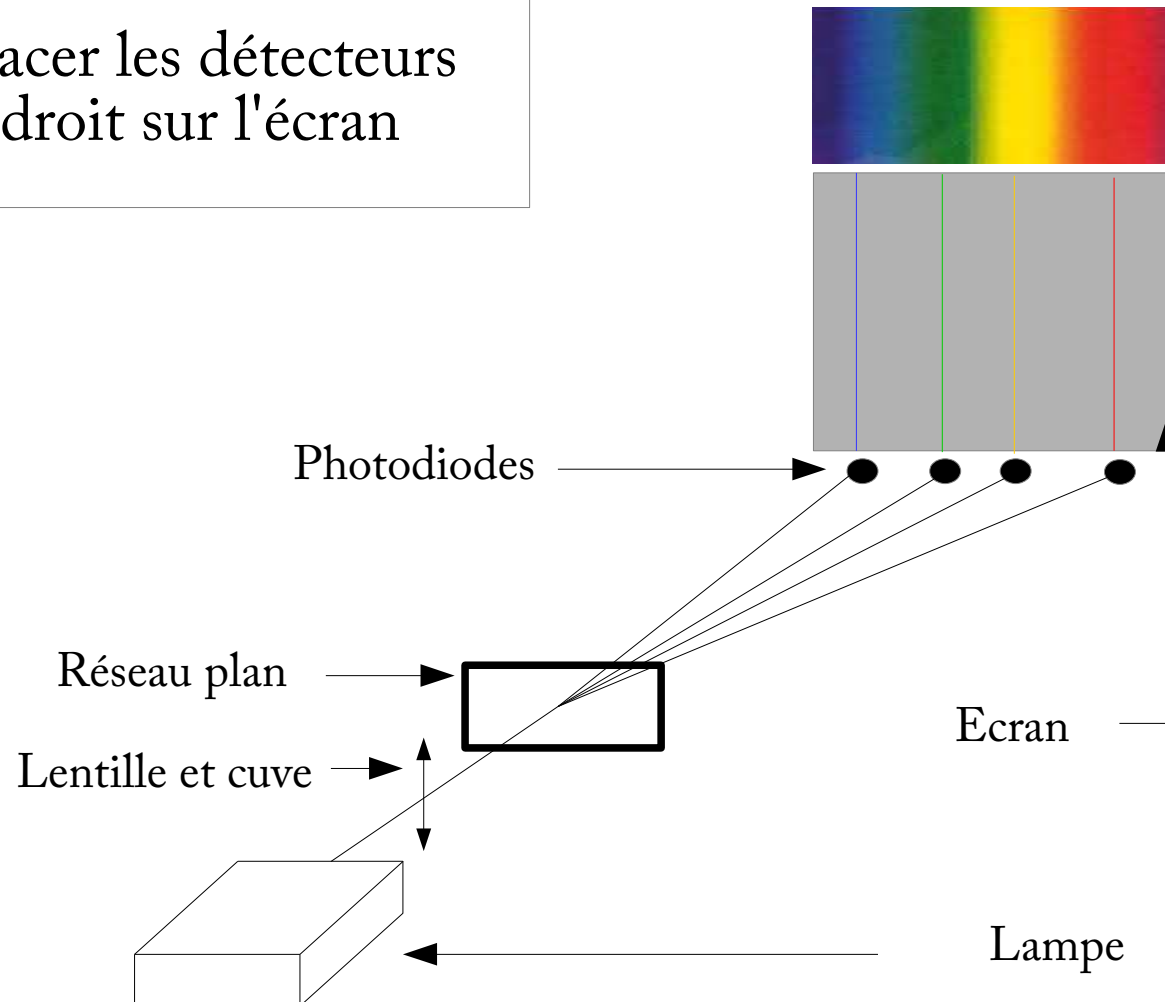


I – Première expérience : Première approche du problème

Objectif: Effectuer des mesures d'absorbance pour des longueurs d'onde précise

Difficultés

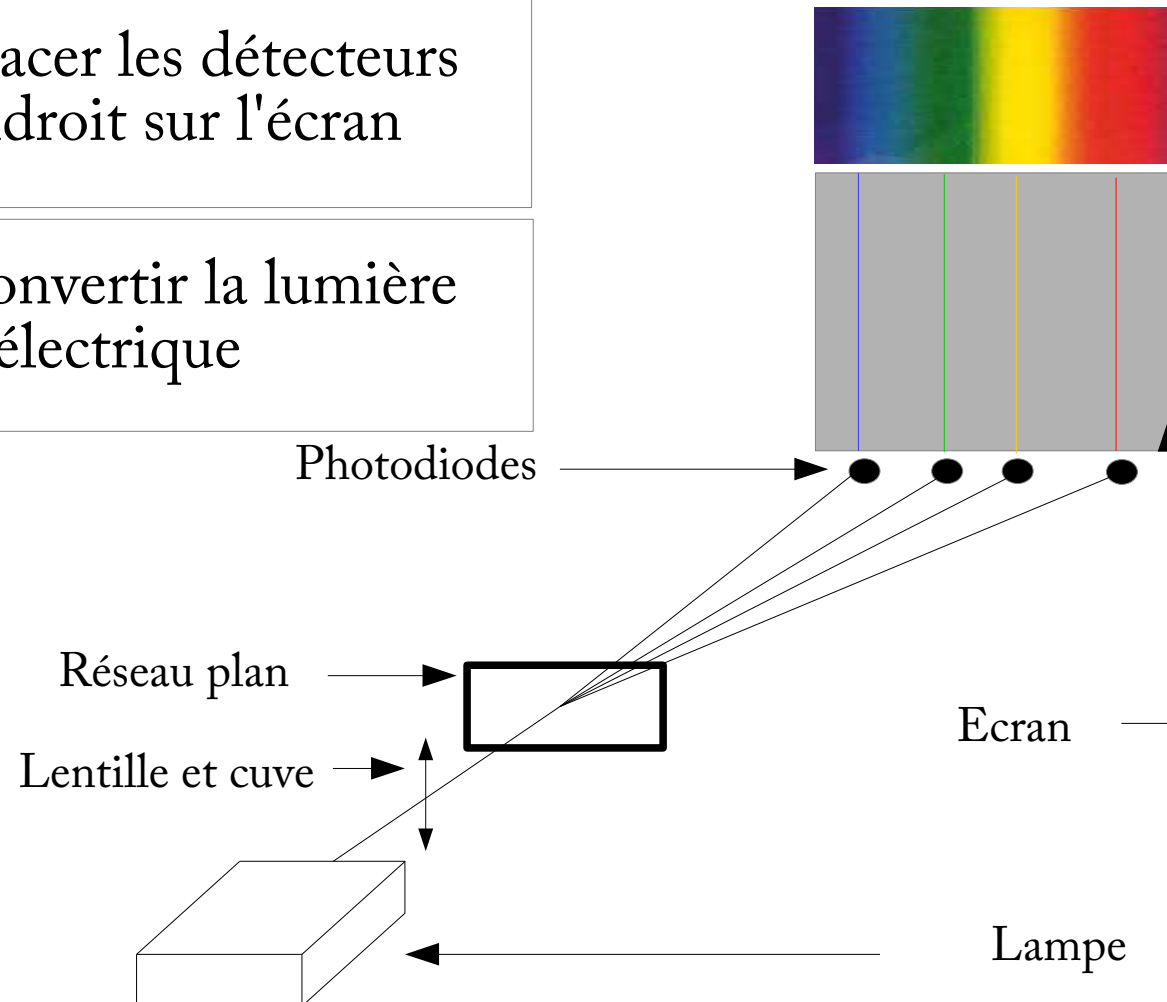
- I-A) Placer les détecteurs au bon endroit sur l'écran



I – Première expérience : Première approche du problème

Objectif: Effectuer des mesures d'absorbance pour des longueurs d'onde précise

- Difficultés
- I-A) Placer les détecteurs au bon endroit sur l'écran
 - I-B) Convertir la lumière en signal électrique

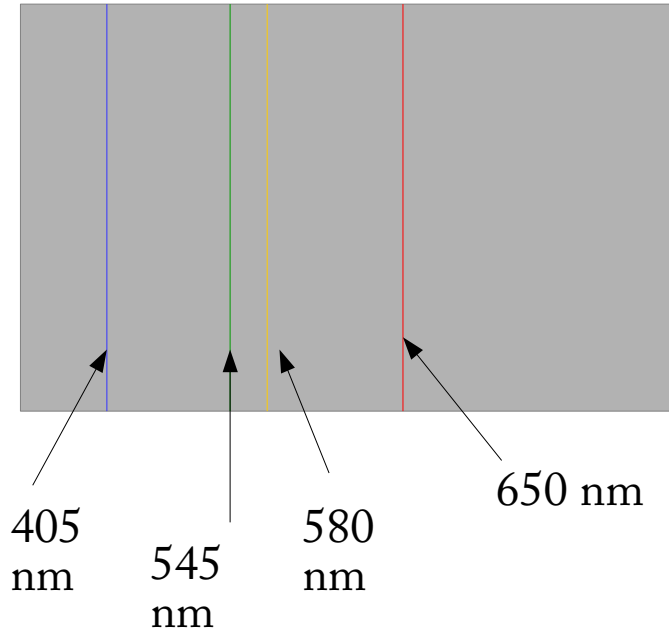


I - A) Positionner les détecteurs au bon endroit

Objectif: Placer les détecteurs au bon endroit sur l'écran



Solution 1 : On va utiliser les raies d'émission d'éléments : lampe spectrales au mercure, au sodium, à hydrogène



Protocole :

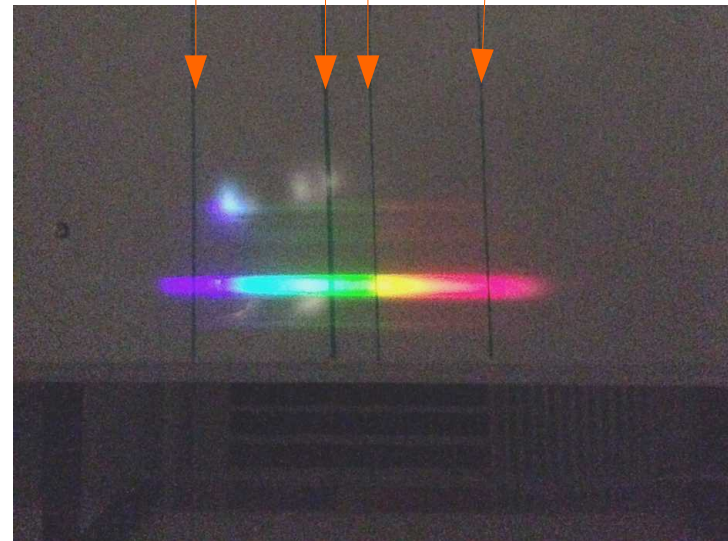
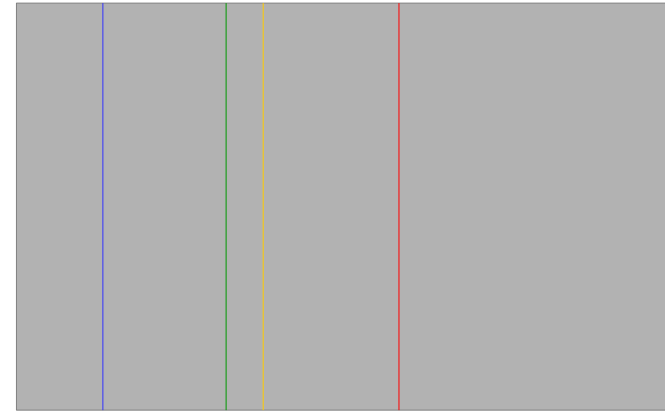
- On projette sur l'écran les raies d'émission d'éléments.
- On trace sur le tableau les abscisses des différentes raies
- Connaissant la longueur d'onde des raies, on connaît donc l'abscisse exacte de certaines longueurs d'onde

I - A) Positionner les détecteurs au bon endroit

Objectif: Placer les détecteurs au bon endroit sur l'écran

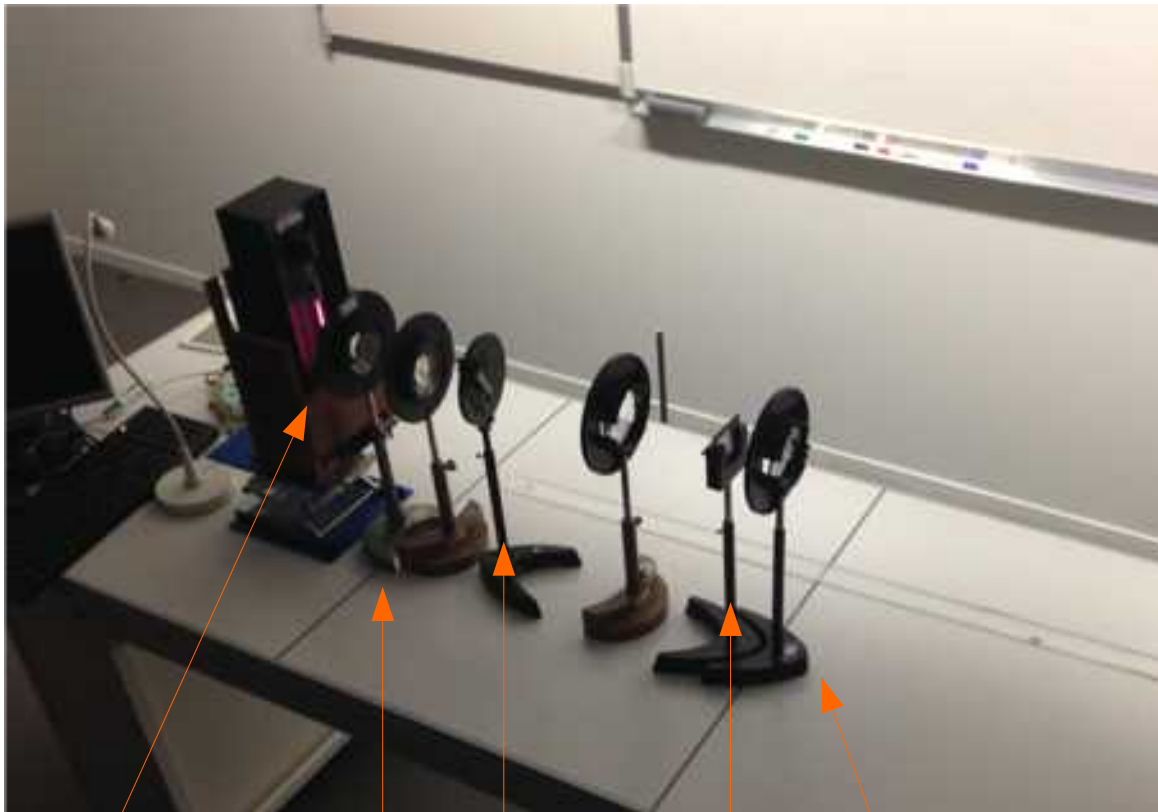


Solution 1 : On va utiliser les raies d'émission d'éléments : lampe spectrales au mercure, au sodium, à hydrogène



I - A) Positionner les détecteurs au bon endroit : **Montage Optique**

Montage expérimental



Lampe spectrale
(ici hydrogène)

Lentille

Diaphragme

Réseau

Lentille

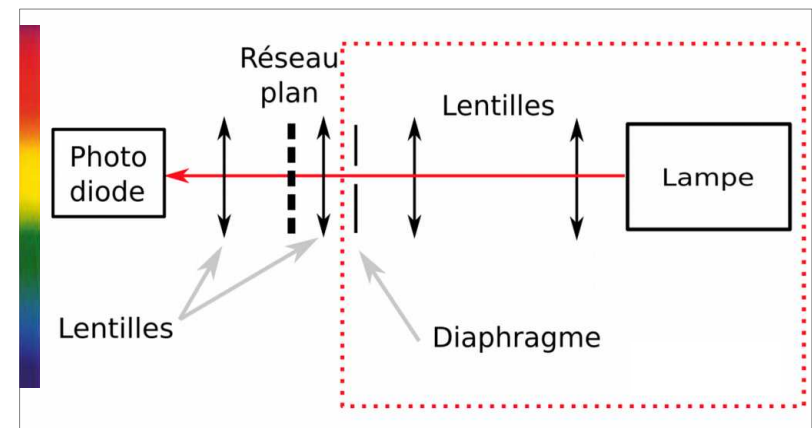
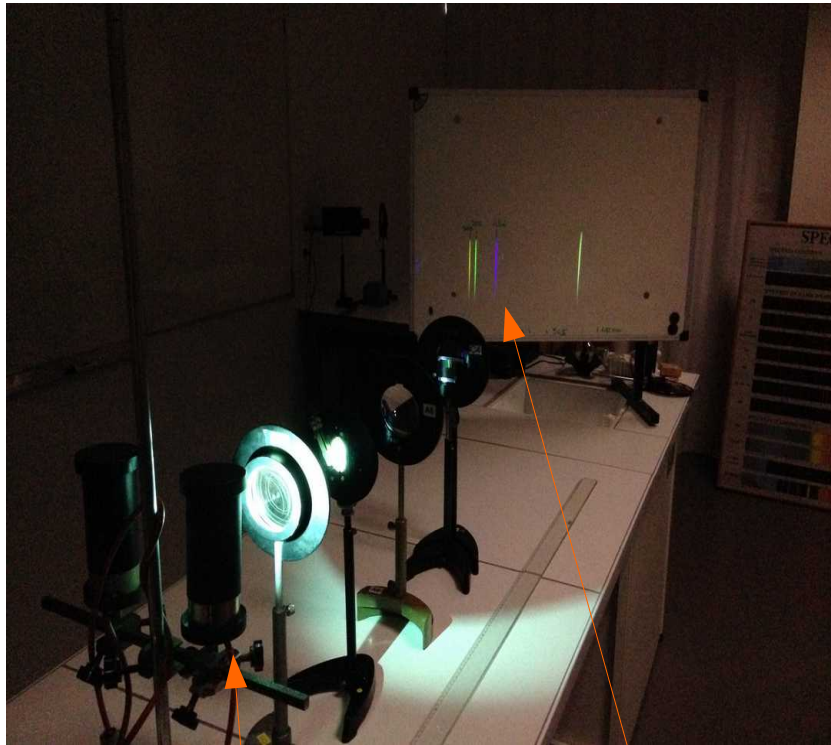


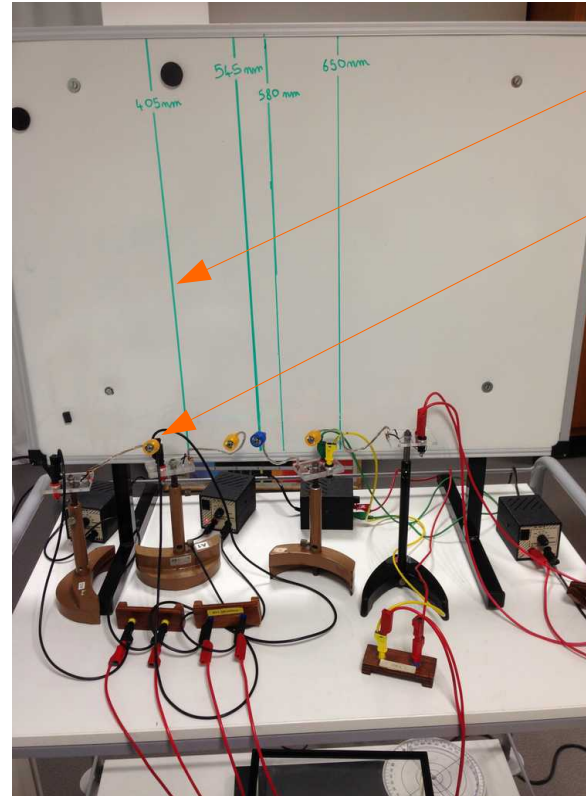
Schéma du montage optique

I - A) Positionner les détecteurs au bon endroit : **Montage Optique**



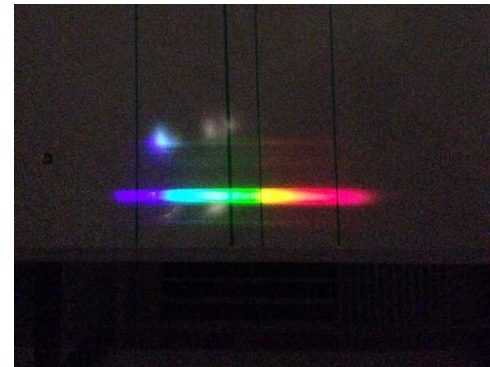
Lampe spectrale

Raies d'émission



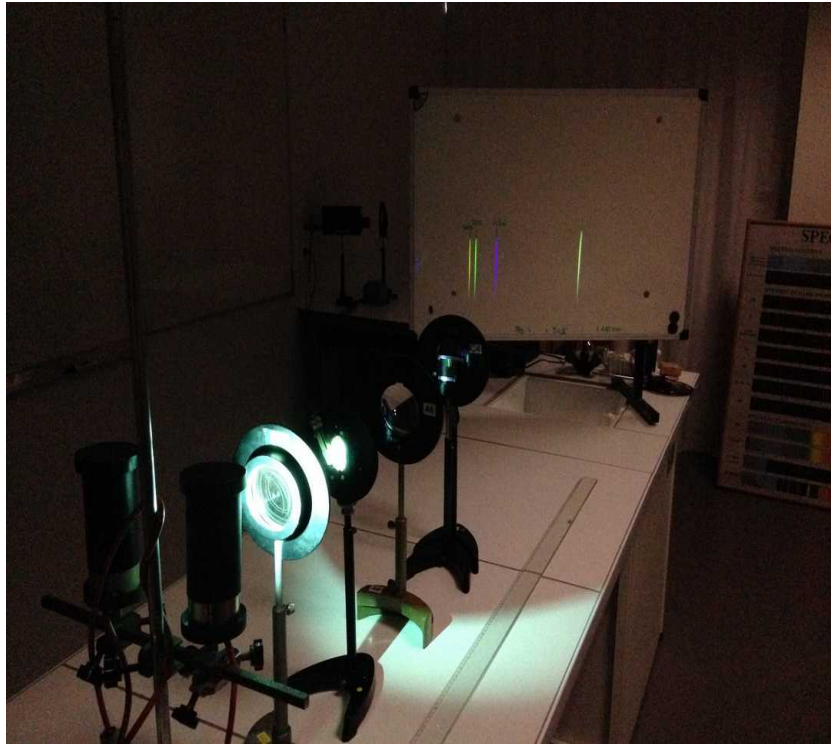
Abscisse du 405 nm

Détecteur mesurant le 405 nm



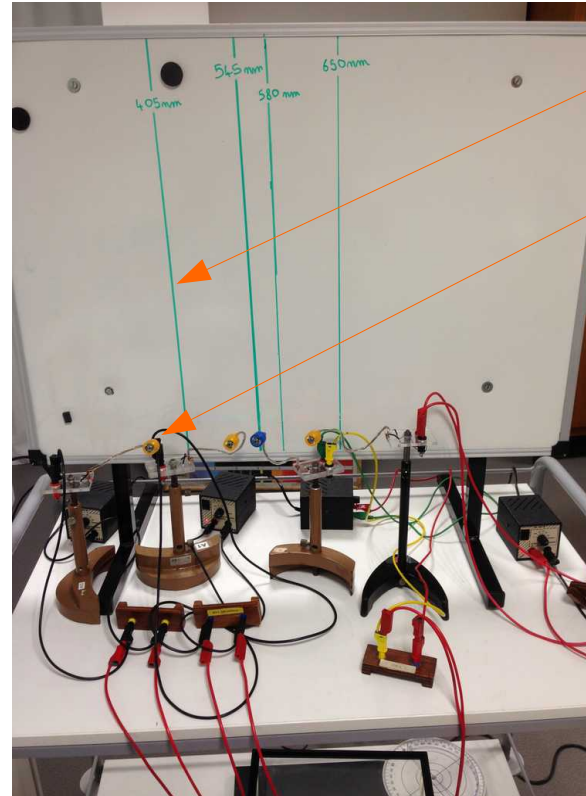
Spectre de la lumière blanche avec la connaissance de 4 abscisses de longueur d'onde

I - A) Positionner les détecteurs au bon endroit : **Montage Optique**



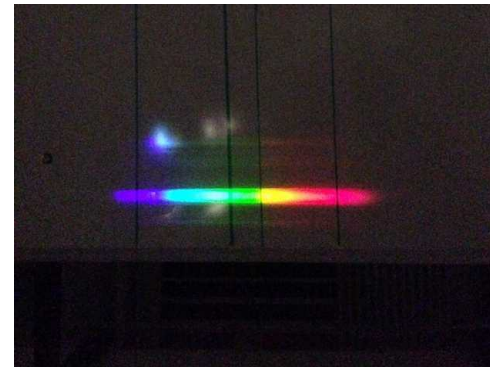
Objectif atteint : On connaît la longueur d'onde du rayonnement mesuré par chaque détecteur

- Placer les diodes au bon endroit sur l'écran



Abscisse du 405 nm

Détecteur mesurant le 405 nm



Spectre de la lumière blanche avec la connaissance de 4 abscisses de longueur d'onde

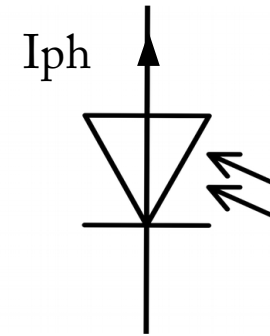
I - B) Convertir l'intensité lumineuse en tension

Objectif : Convertir une intensité lumineuse en signal électrique (tension)



Solution : On utilise des photodiodes

Schéma de la photodiode



Le photocourant est proportionnel à la surface photosensible et à l'intensité de l'onde incidente

$$I_{ph} = \eta(\lambda) \cdot P_{opt} + I_0$$

η Le rendement quantique qui dépend de la longueur d'onde

I_0 le « courant d'obscurité »

P_{opt} La puissance optique

I - B) Convertir l'intensité lumineuse en tension

Objectif : Convertir une intensité lumineuse en signal électrique (tension)



Solution : On utilise des photodiodes

Le photocourant est proportionnel à la surface photosensible et à l'intensité de l'onde incidente

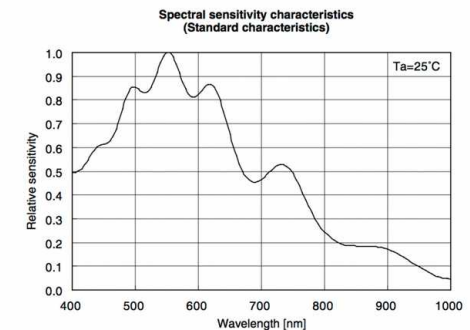
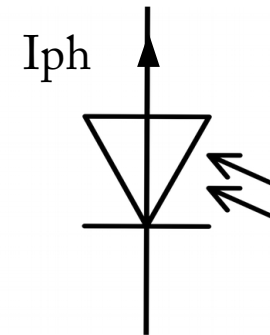
$$I_{ph} = \eta(\lambda) \cdot P_{opt} + I_0$$

η Le rendement quantique qui dépend de la longueur d'onde

I_0 le « courant d'obscurité »

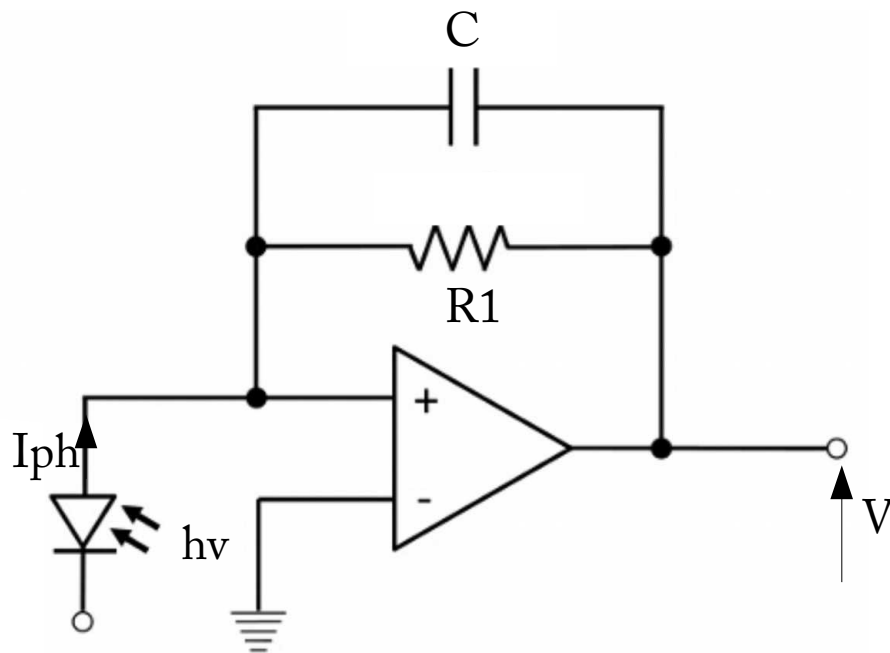
P_{opt} La puissance optique

Schéma de la photodiode



I - B) Convertir l'intensité lumineuse en tension : Le montage

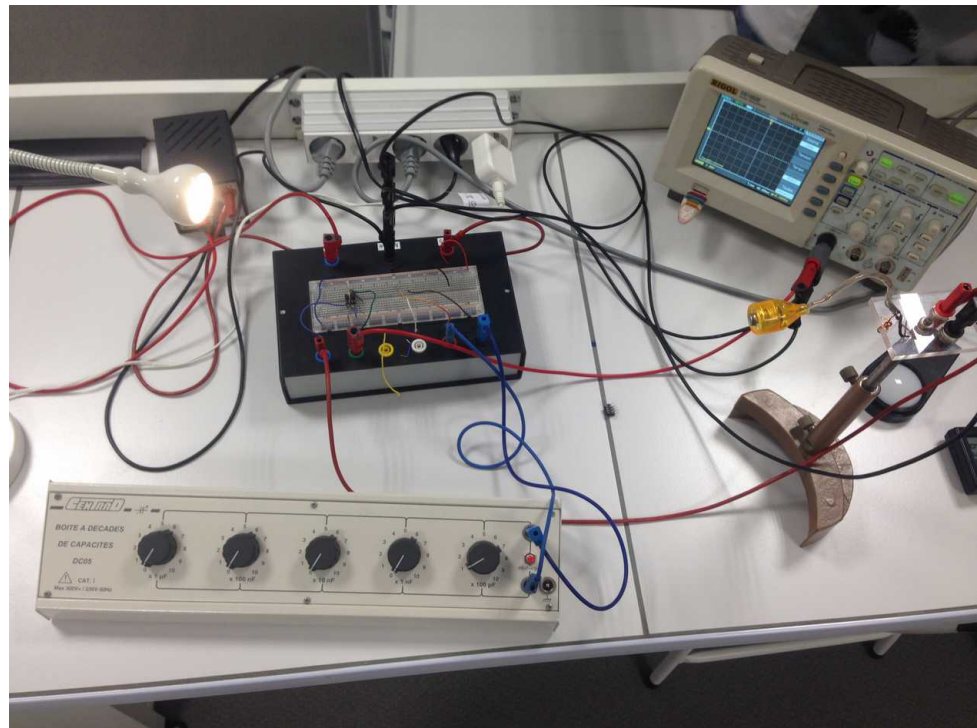
Montage électronique dit de « Transimpédance »



Par théorème de
Millmann :

$$V \approx -R1 \cdot I_{ph}$$

Réalisation expérimentale



I – C) Tester les capteurs

Objectif: Valider les performances des capteurs

Protocole :

- On réalise différentes solutions colorées
- On mesure leur spectre d'absorbance avec un spectrophotomètre du lycée
- On mesure leur spectre d'absorbance avec nos capteurs

I – C) Tester les capteurs : **Elaboration des solutions test**



Spectrophotomètre
du lycée

Solutions test

Matériel de
dosage

*Préparation des solutions et mesure de leur spectre
d'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre du lycée*

I – C) Tester les capteurs : **Mesure des absorbances**



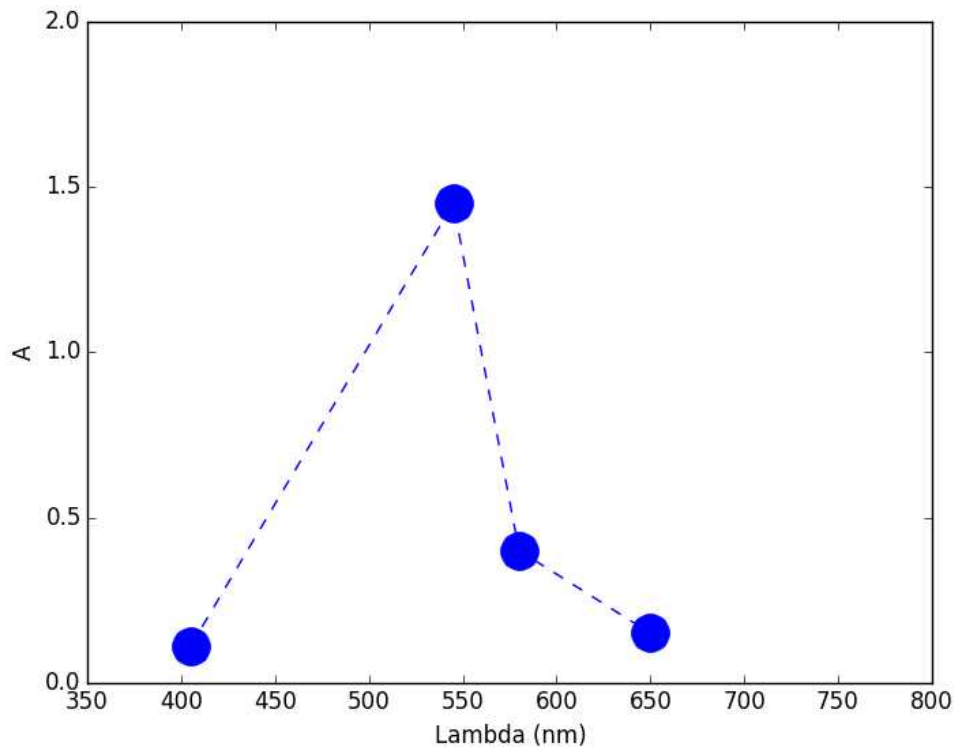
Solution de permanganate de Potassium à $c = 0,01 \text{ mol/L}$

Acquisition des tensions grâce à la carte d'acquisition Sysam et de LatisPro

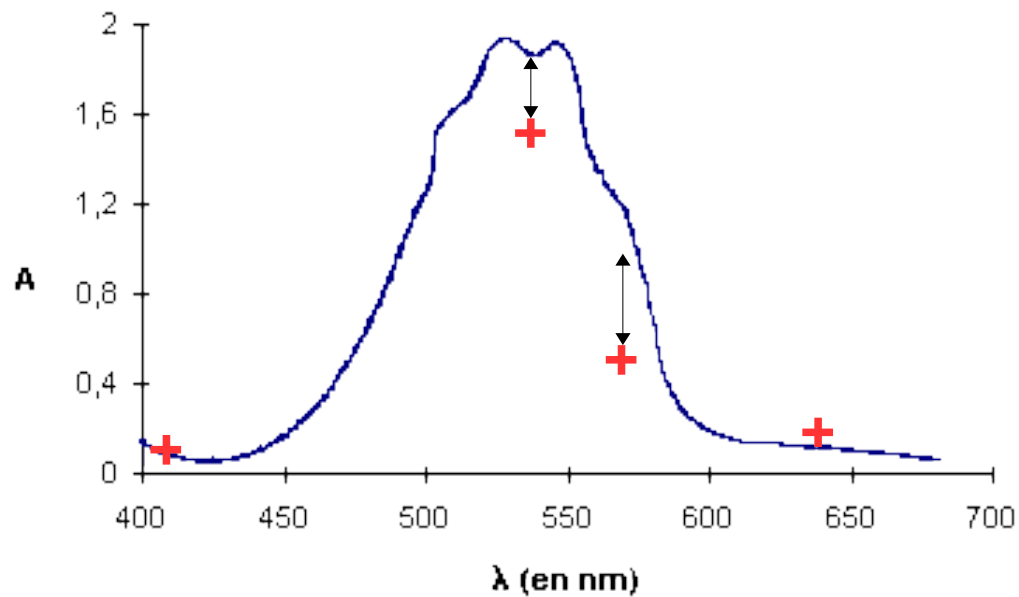


I – C) Tester les capteurs : Résultats comparatifs

Pour une solution de Permanganate de Potassium à $c = 0,01 \text{ mol/L}$



Résultats fournis par notre montage



Résultats fournis par le spectrophotomètre du lycée

I – Bilan et problèmes soulevés par l'expérience

Problèmes	Solutions
Parasites de la lumière extérieure	Boîtier fermé
Trop peu de points	Capteur CCD
Dimensions	Lampes LED et lentilles de focales courtes

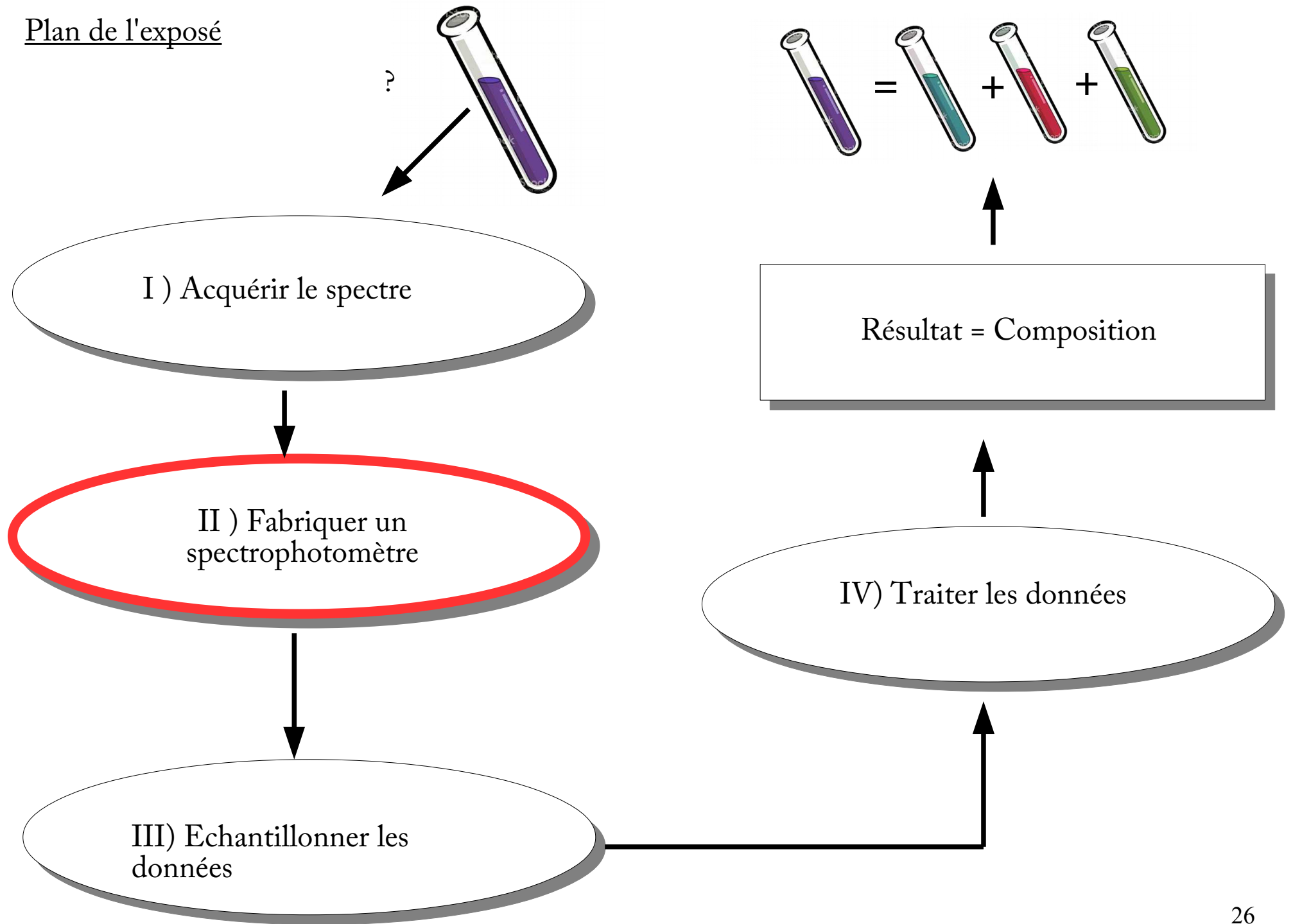
I – Bilan et problèmes soulevés par l'expérience

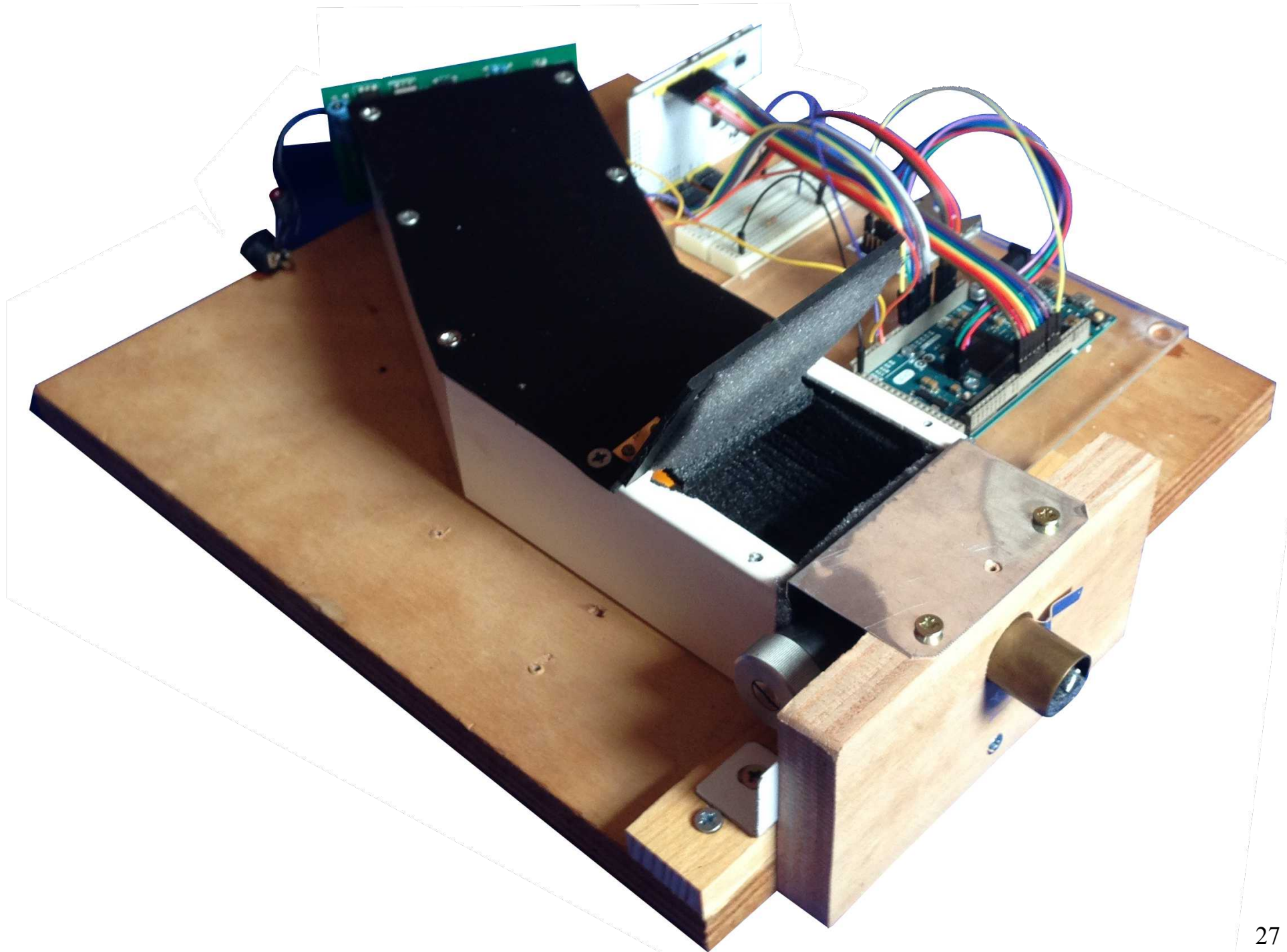
Objectif : Mesurer des absorbances à des longueurs d'onde connues



Problèmes	Solutions
Parasites de la lumière extérieure	Boîtier fermé
Trop peu de points	Capteur CCD
Dimensions	Lampes LED et lentilles de focales courtes

Plan de l'exposé



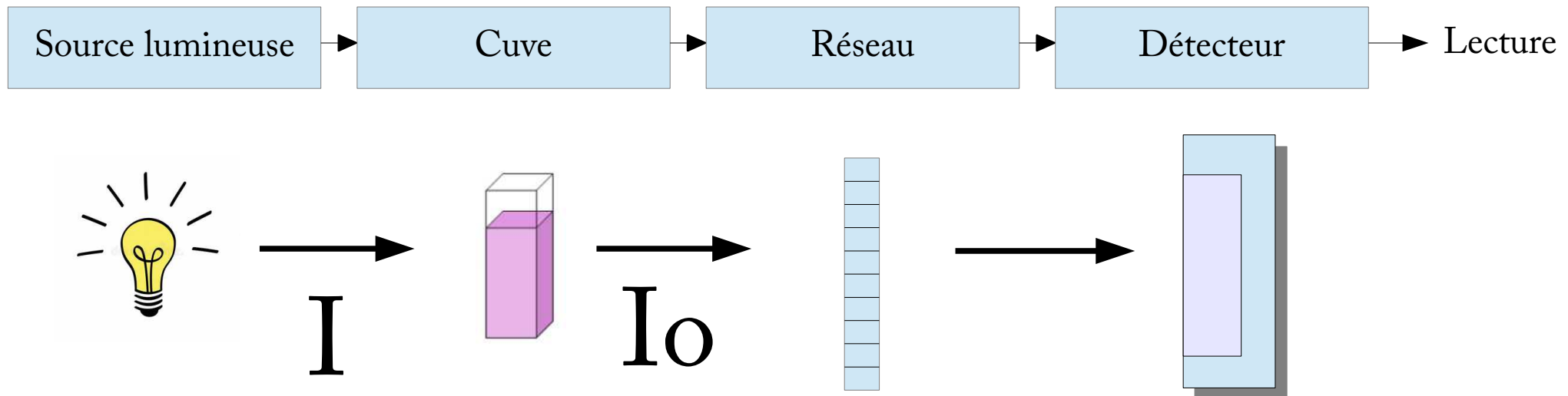


II - Fabriquer un spectrophotomètre

Cahier des charges :

- Interface ergonomique (Ecran tactile)
- Faible encombrement (Poids < 2kg, Longueur < 50cm)
- Précision (Ecart toléré sur les concentrations < 0,1)
- Coût < 100 €
- Temps de traitement < 15 min

Principe de fonctionnement :



II - Objectifs

- II – A) Utiliser un capteur CCD

- II – B) Choix des composants

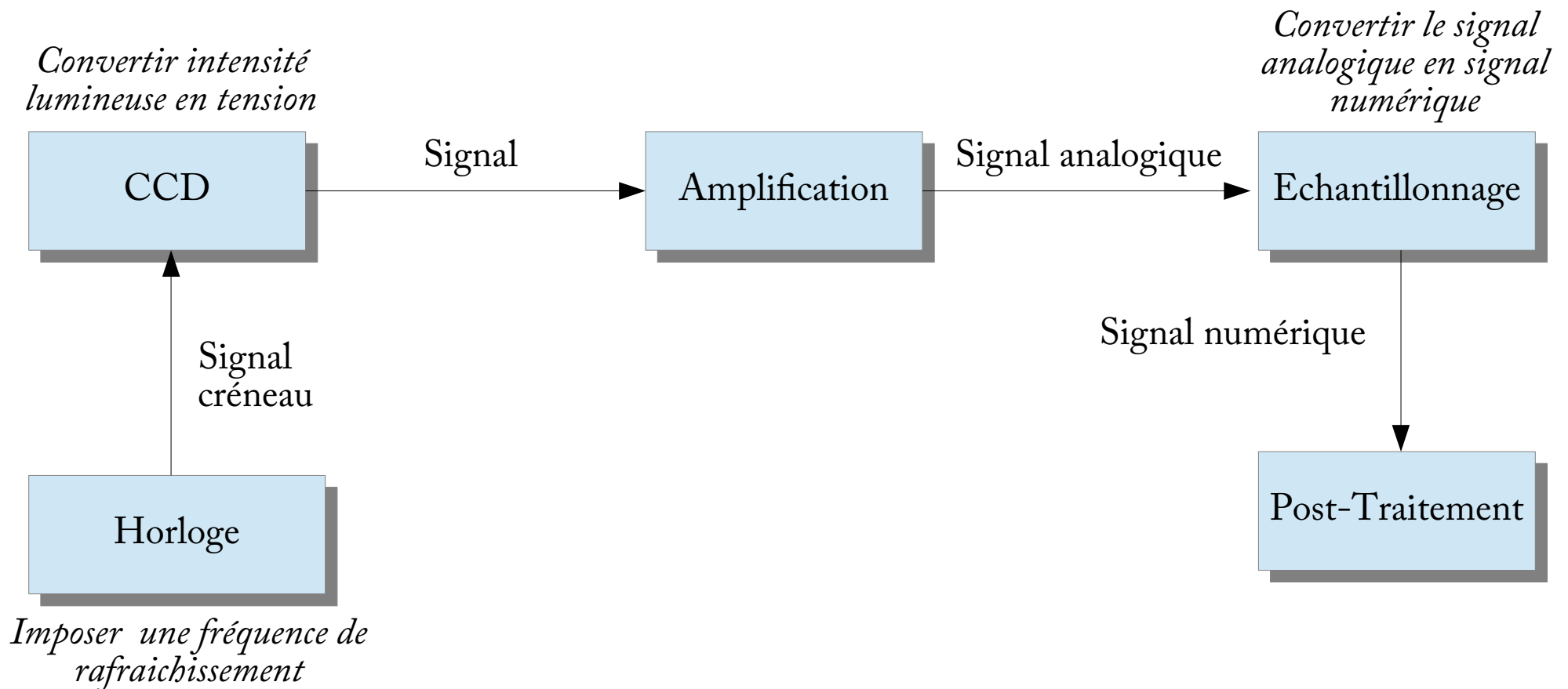
- II – C) Fabriquer la maquette

II – D) Tests de performance

II – A) Utiliser un CCD : Principe

Objectif: Doit permettre d'acquérir assez de points pour réaliser un spectre

Principe de fonctionnement sommaire :




II – B) Choix des composants

Contraintes	Solutions
Hermétique à la lumière extérieure	Boîte noire avec joints
Positionnement des composants	Molettes réglables, rails
Intensité max de la lampe	Fente réglable
Diffraction suffisamment la lumière	Réseau 600 traits/mm
Réflexions indésirables de la lampe sur les bords	Mousse noire absorbante
Connaître précisément les longueurs d'onde sur le capteur	Lasers rouge et vert pour calibrer

II – B) Choix des composants

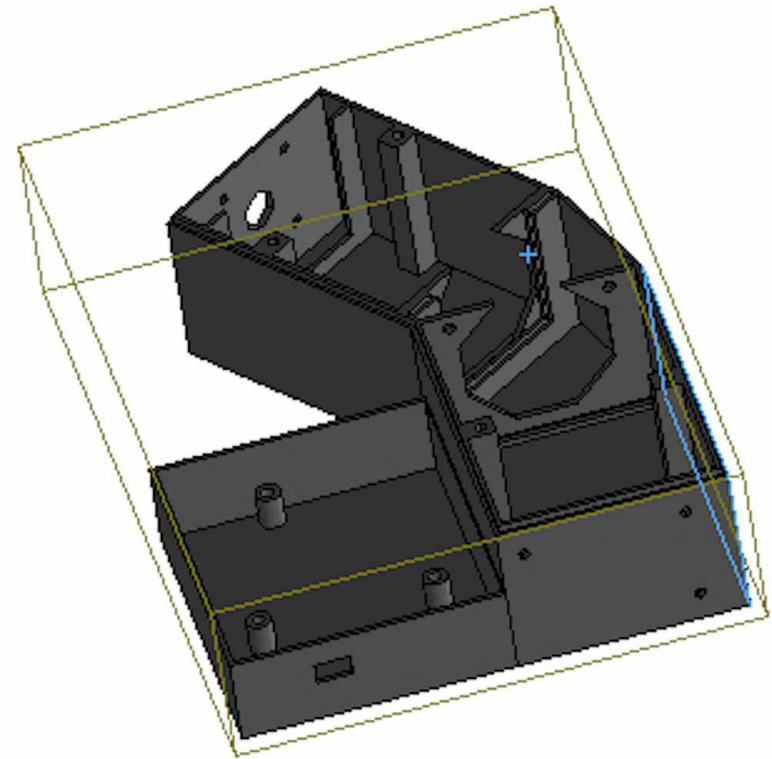
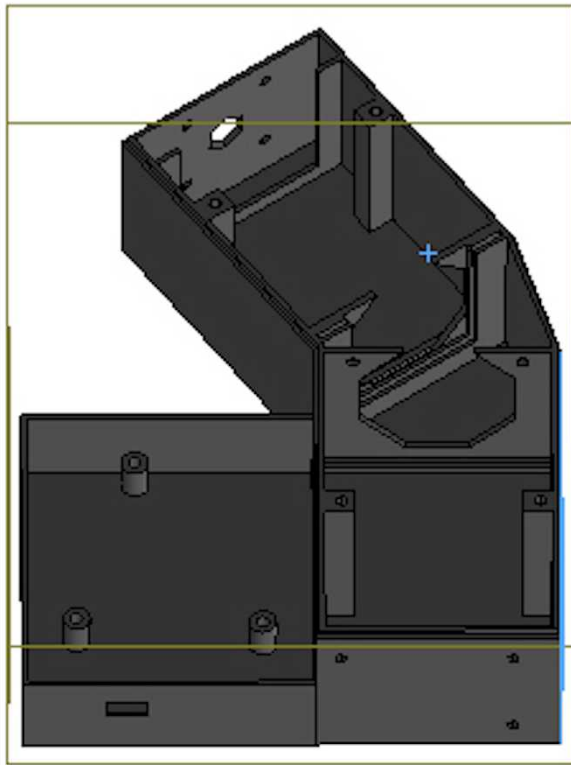
Contraintes	Solutions
Hermétique à la lumière extérieure	Boîte noire avec joints
Positionnement des composants	Molettes réglables, rails
Intensité max de la lampe	Fente réglable
Diffraction suffisamment la lumière	Réseau 600 traits/mm
Réflexions indésirables de la lampe sur les bords	Mousse noire absorbante
Connaître précisément les longueurs d'onde sur le capteur	Lasers rouge et vert pour calibrer

– *Choix des composants du spectrophotomètre* 

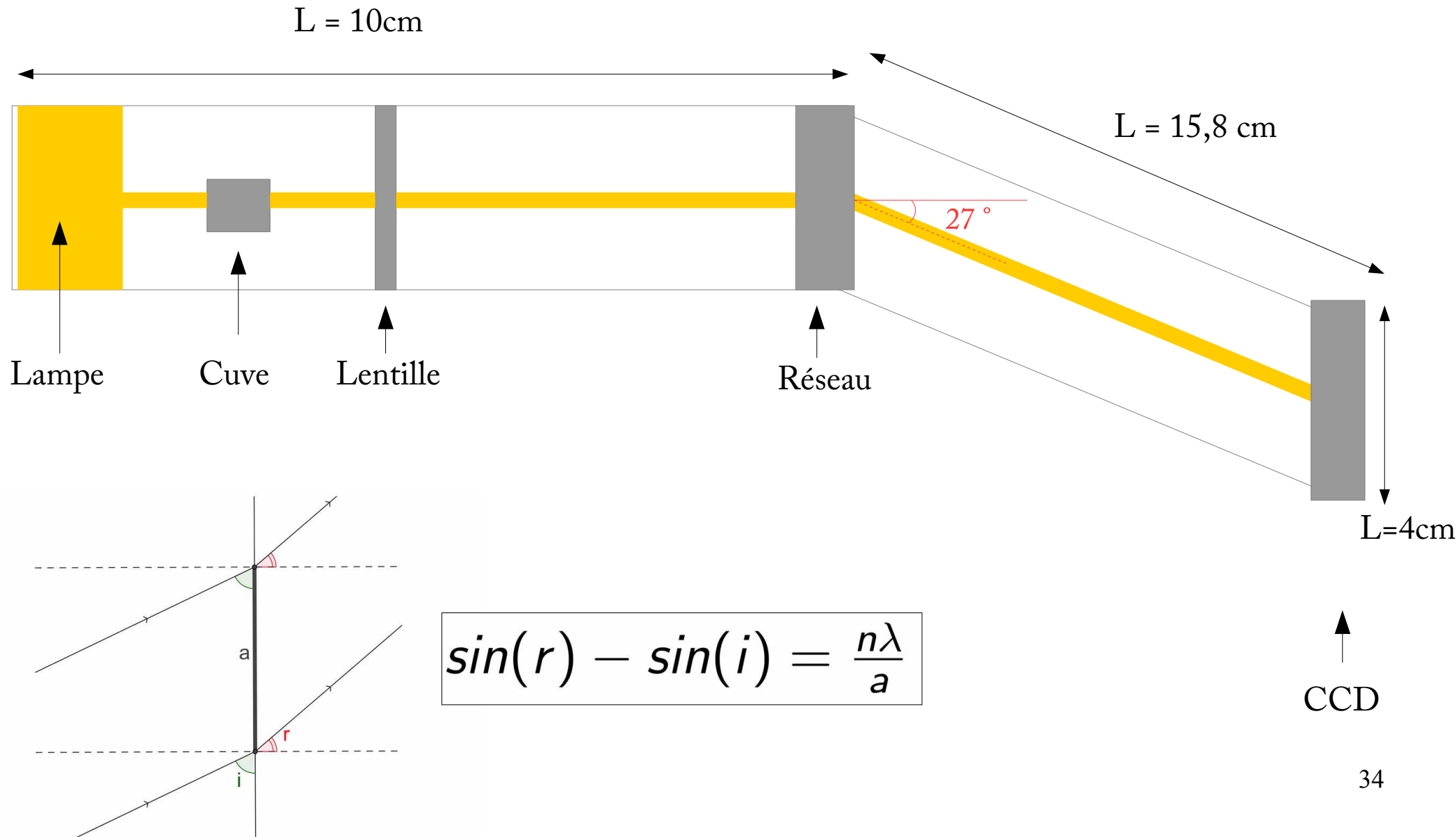
II – C) Fabriquer la maquette

1ere modélisation sur SolidWorks

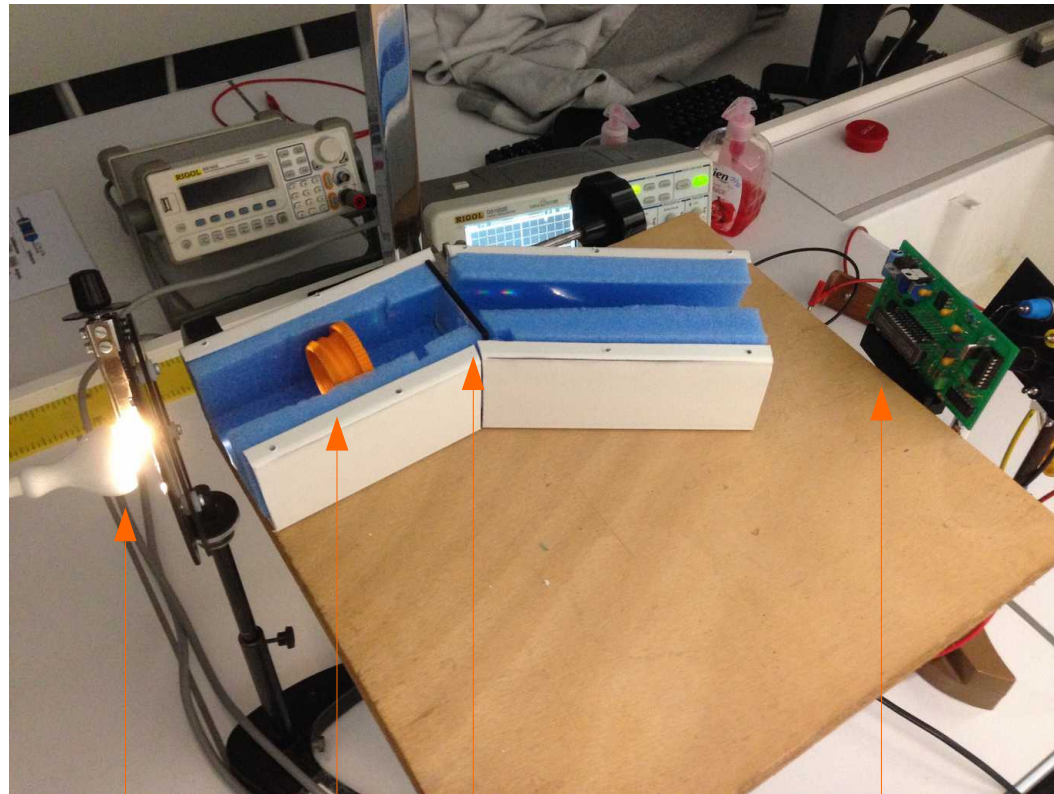
Le corps doit contenir tous les composants et ne pas laisser passer la lumière extérieure



II – C) Fabriquer la maquette



II – C) Fabriquer la maquette : Premiers tests, vérification expérimentale des longueurs, angles choisis



Lampe

Lentille

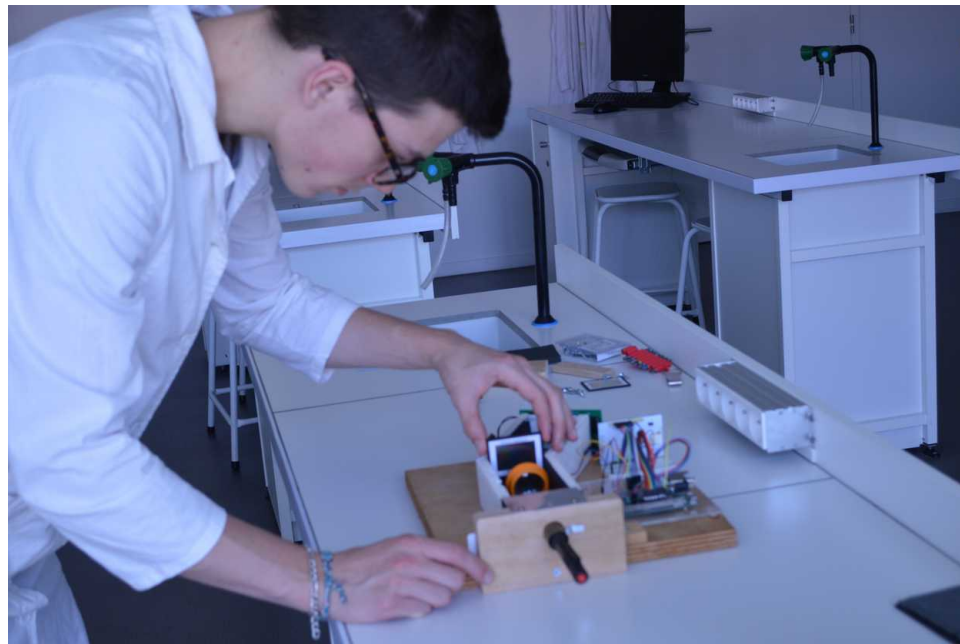
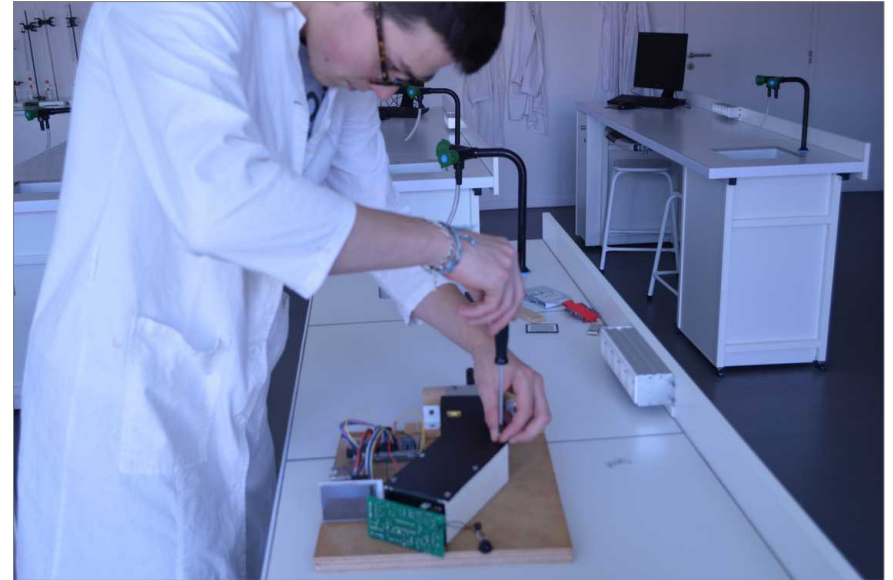
Réseau

Capteur
CCD

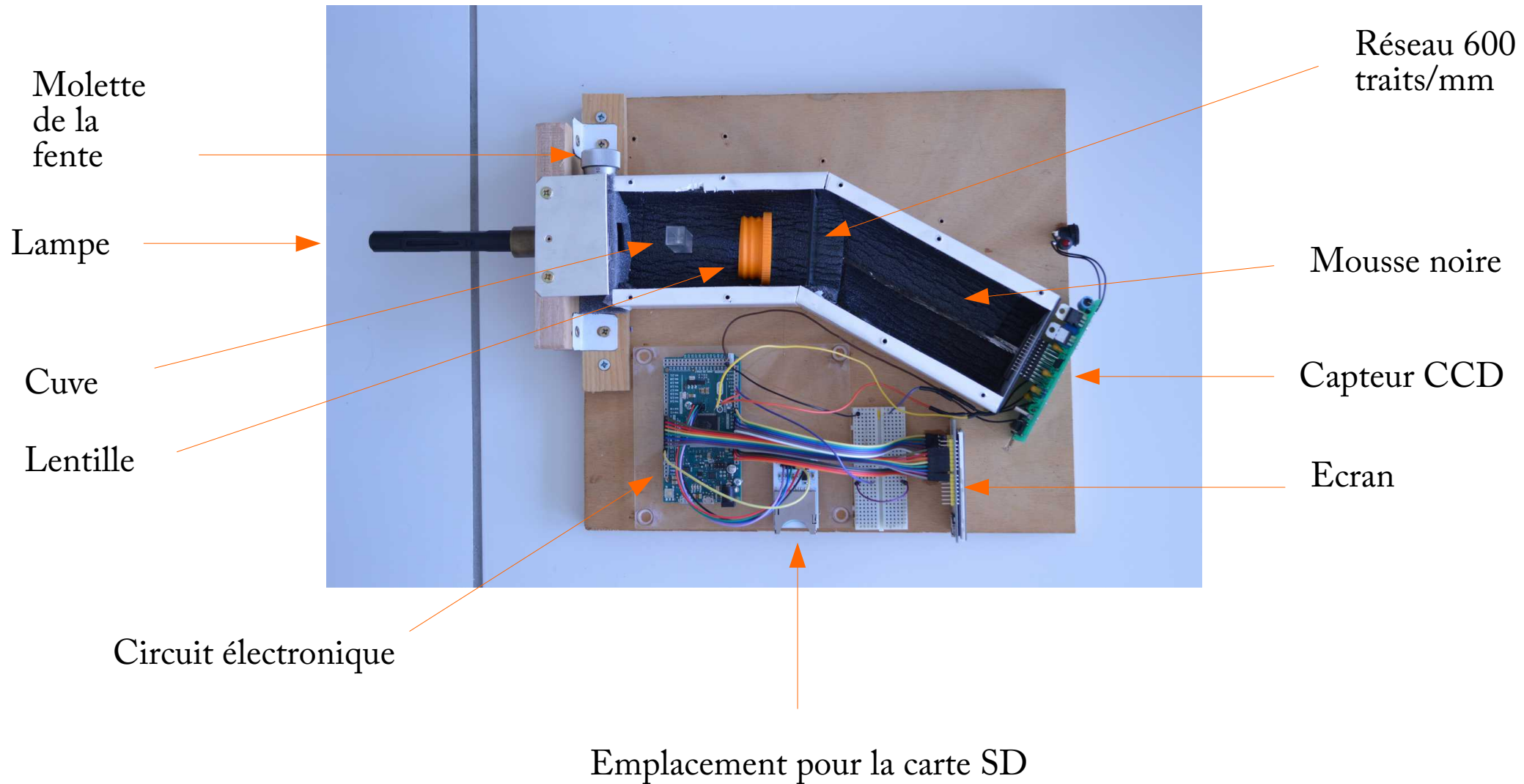


L'objectif est de vérifier
que les longueurs et
angles choisis sont
valides

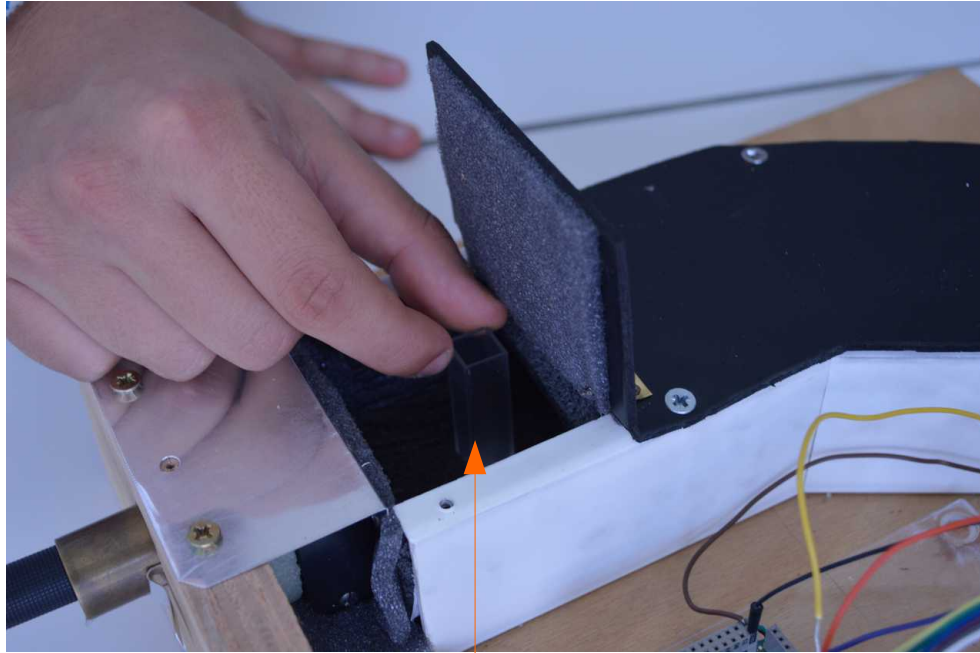
II – C) Fabriquer la maquette



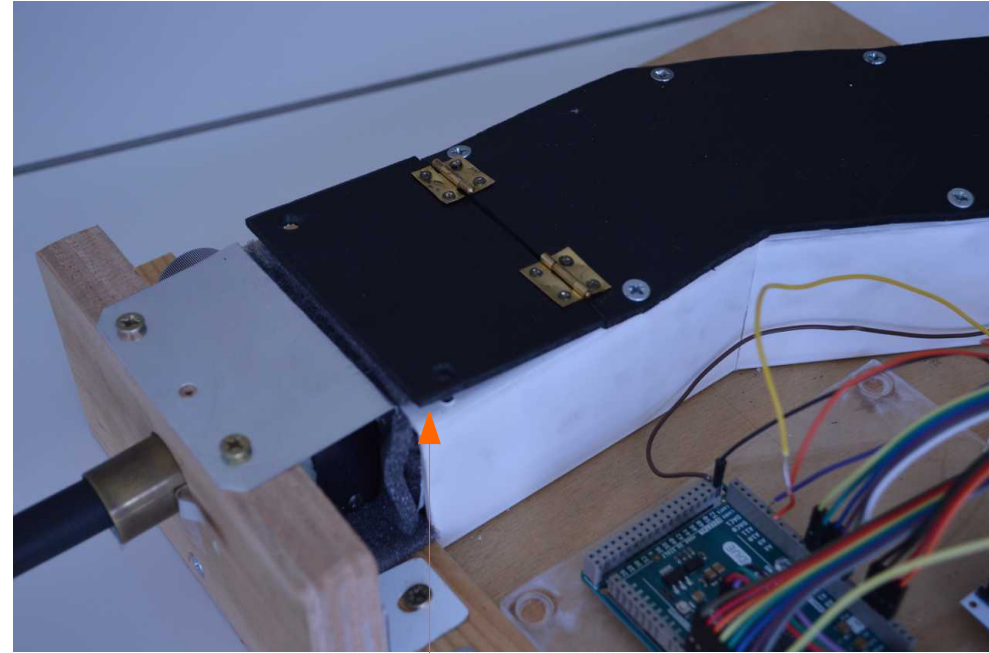
II – C) Fabriquer la maquette



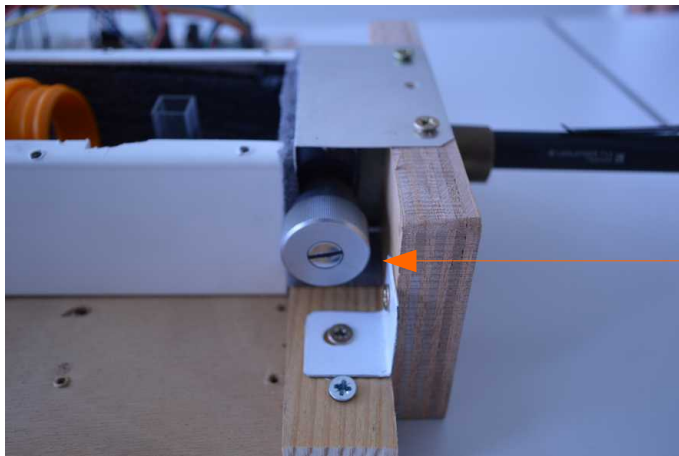
II – C) Fabriquer la maquette



Cuve



Clapet

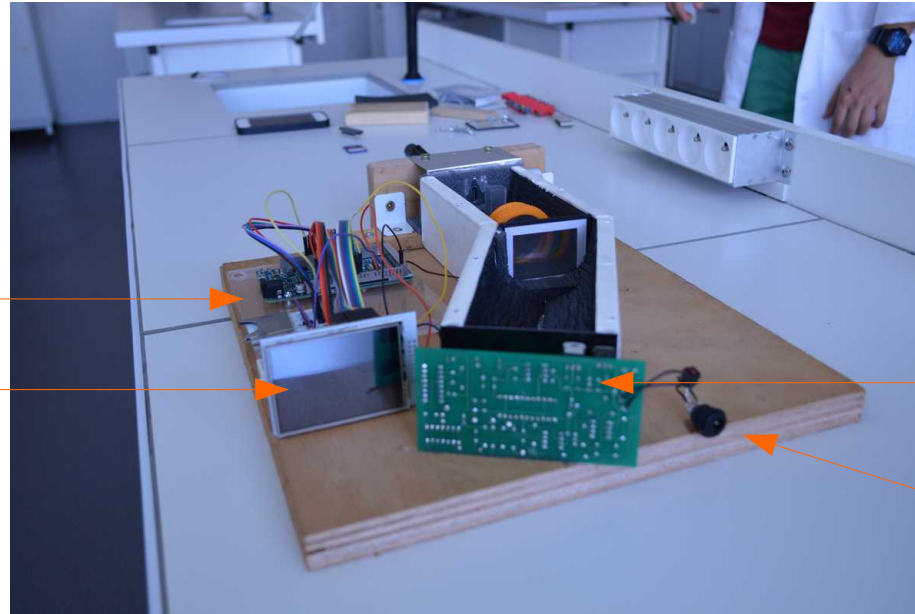


Molette pour régler la fente

II – C) Fabriquer la maquette

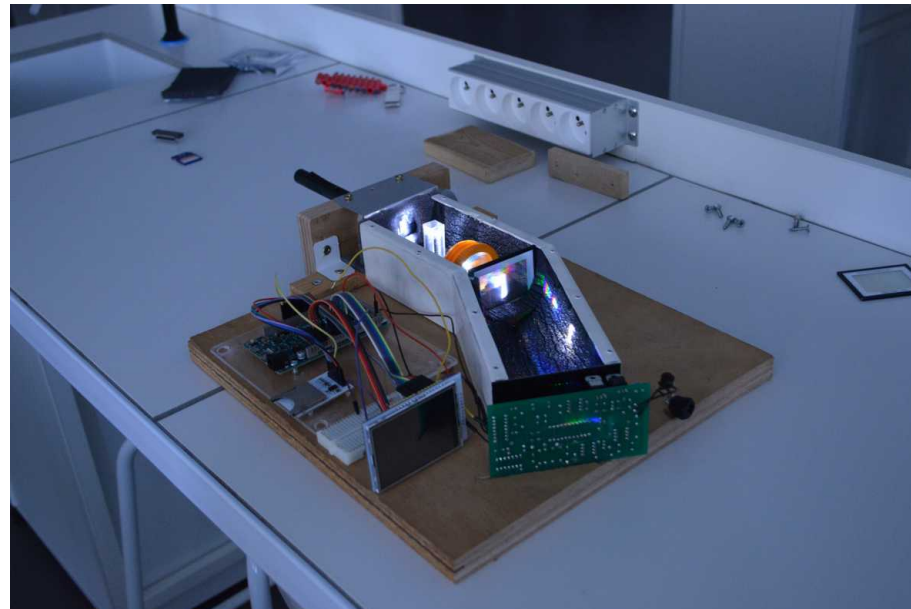
Alimentation de
la carte Arduino

Ecran

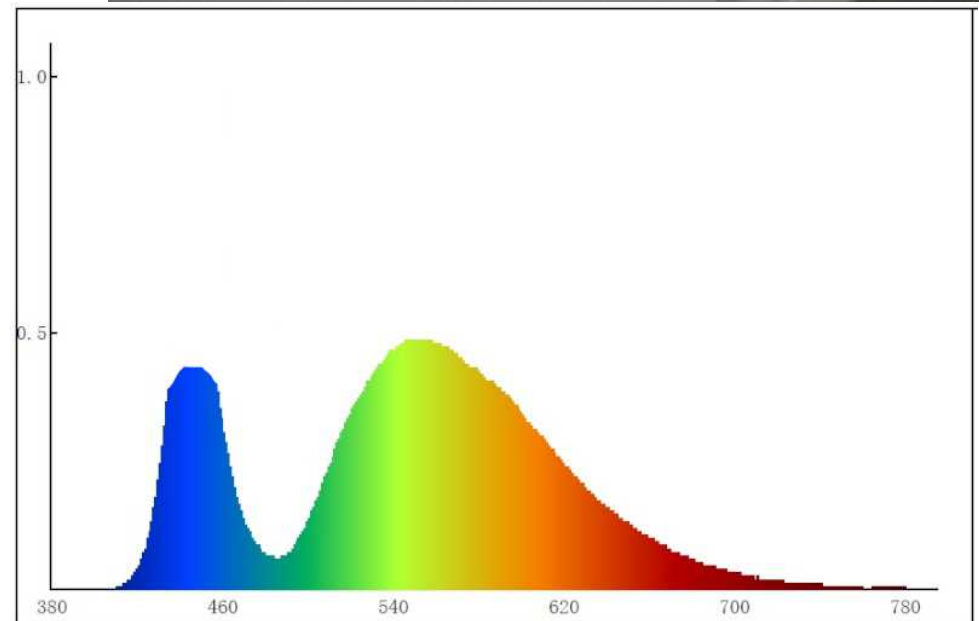
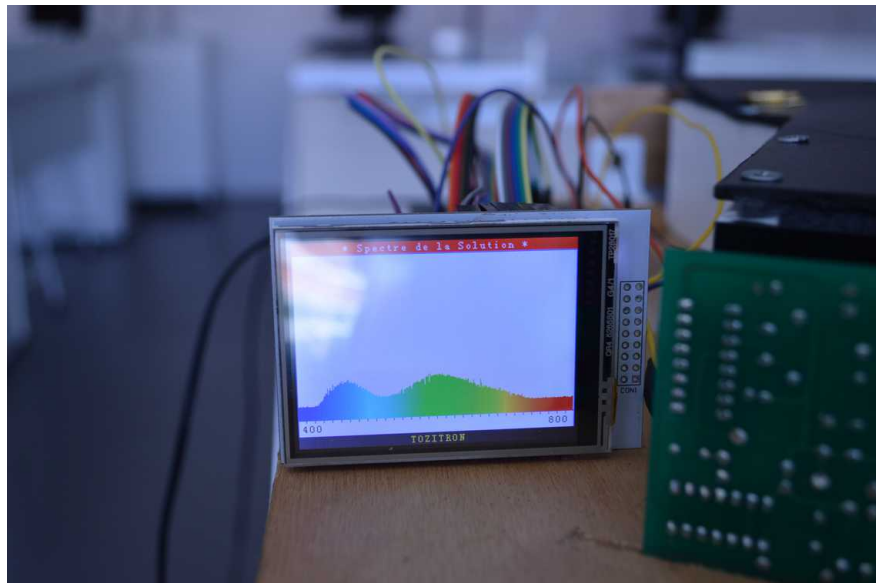
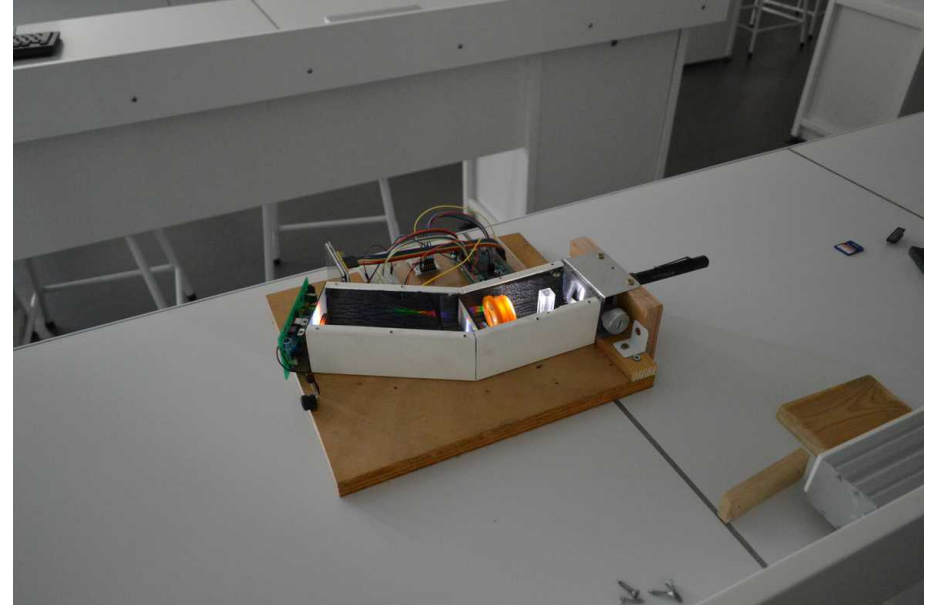
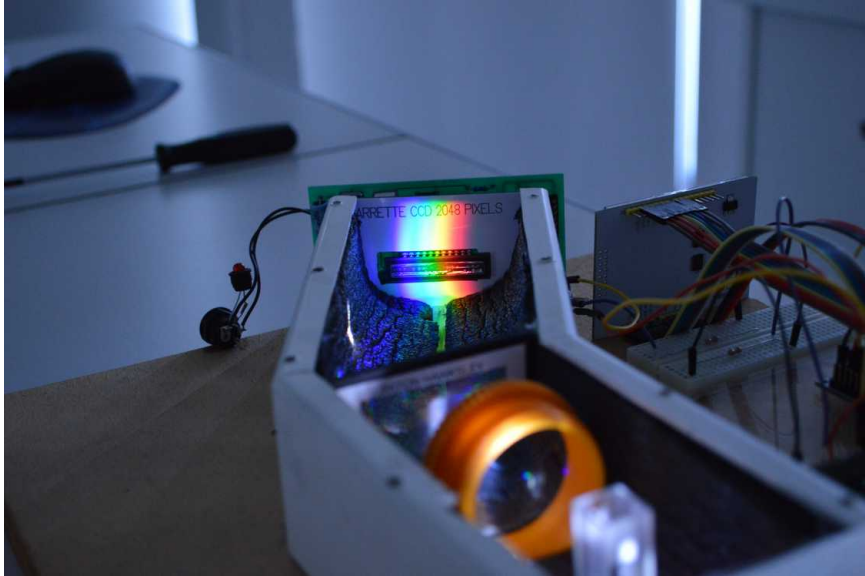


Circuit du CCD

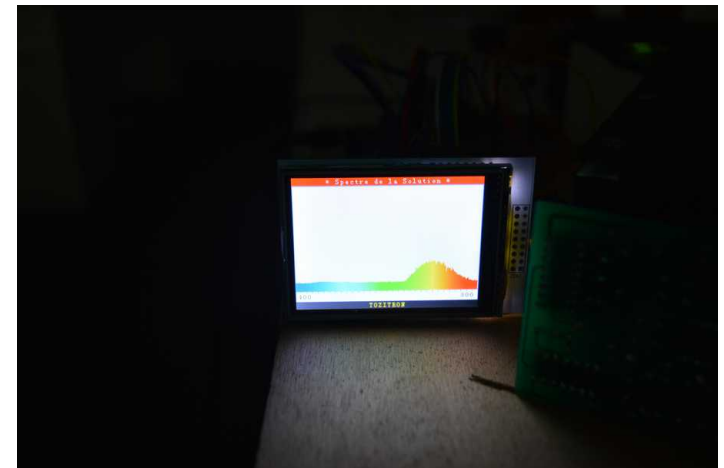
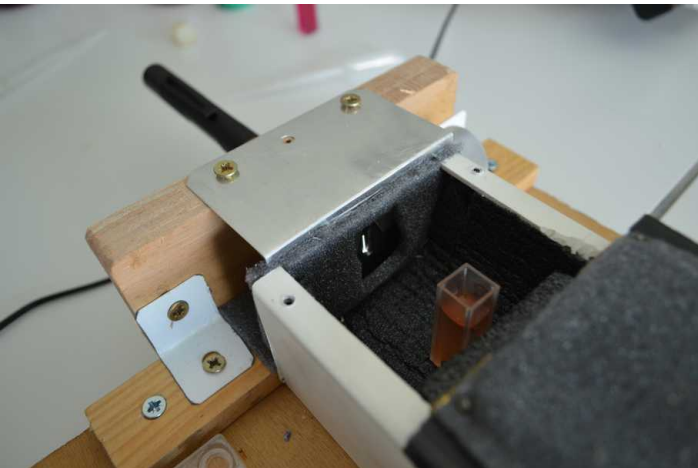
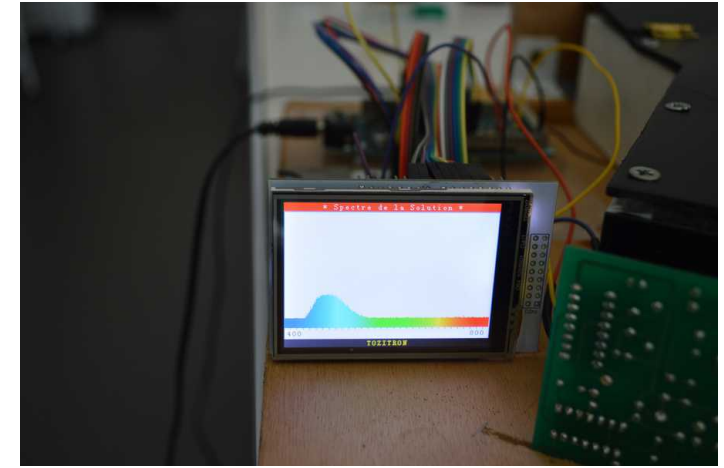
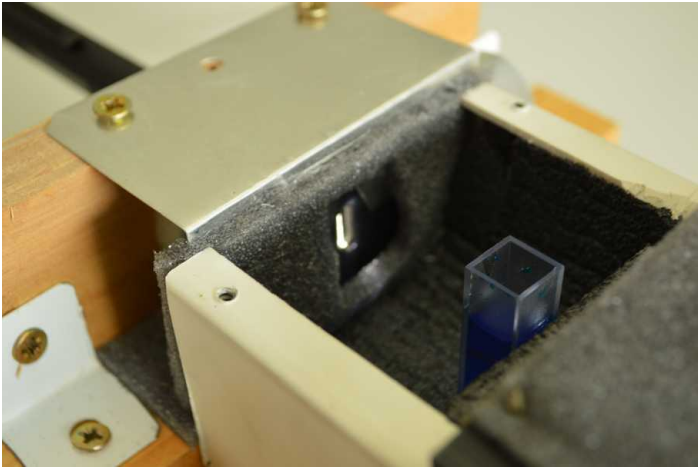
Alimentation du
circuit CCD



II – C) Fabriquer la maquette



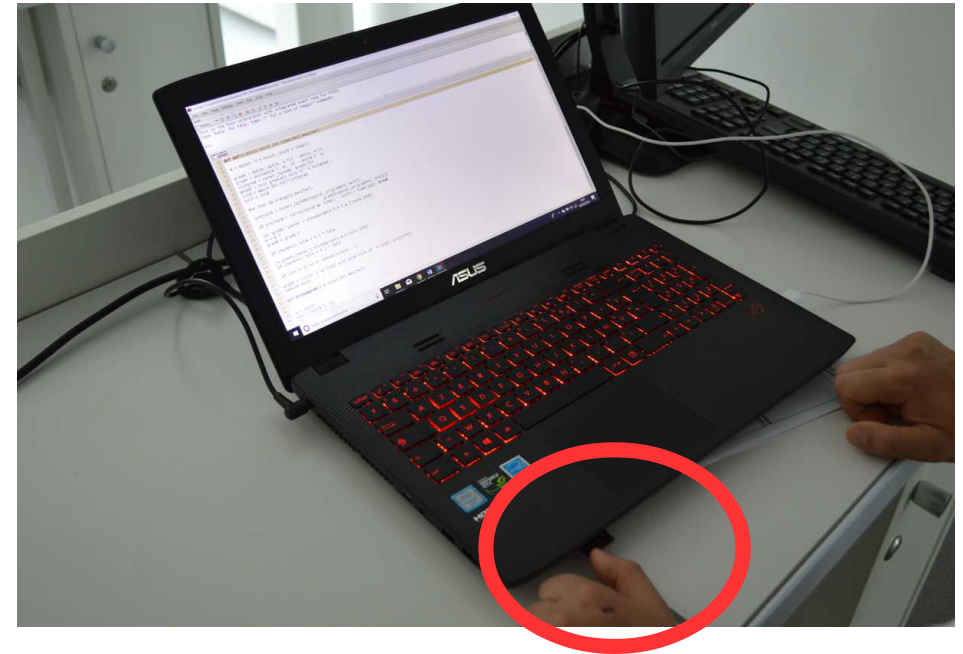
II – C) Fabriquer la maquette



II – C) Fabriquer la maquette



Enregistrement
sur une carte SD



Ordinateur :
traitement des
données

- *Fabriquer la maquette*



II – D) Tests et performances

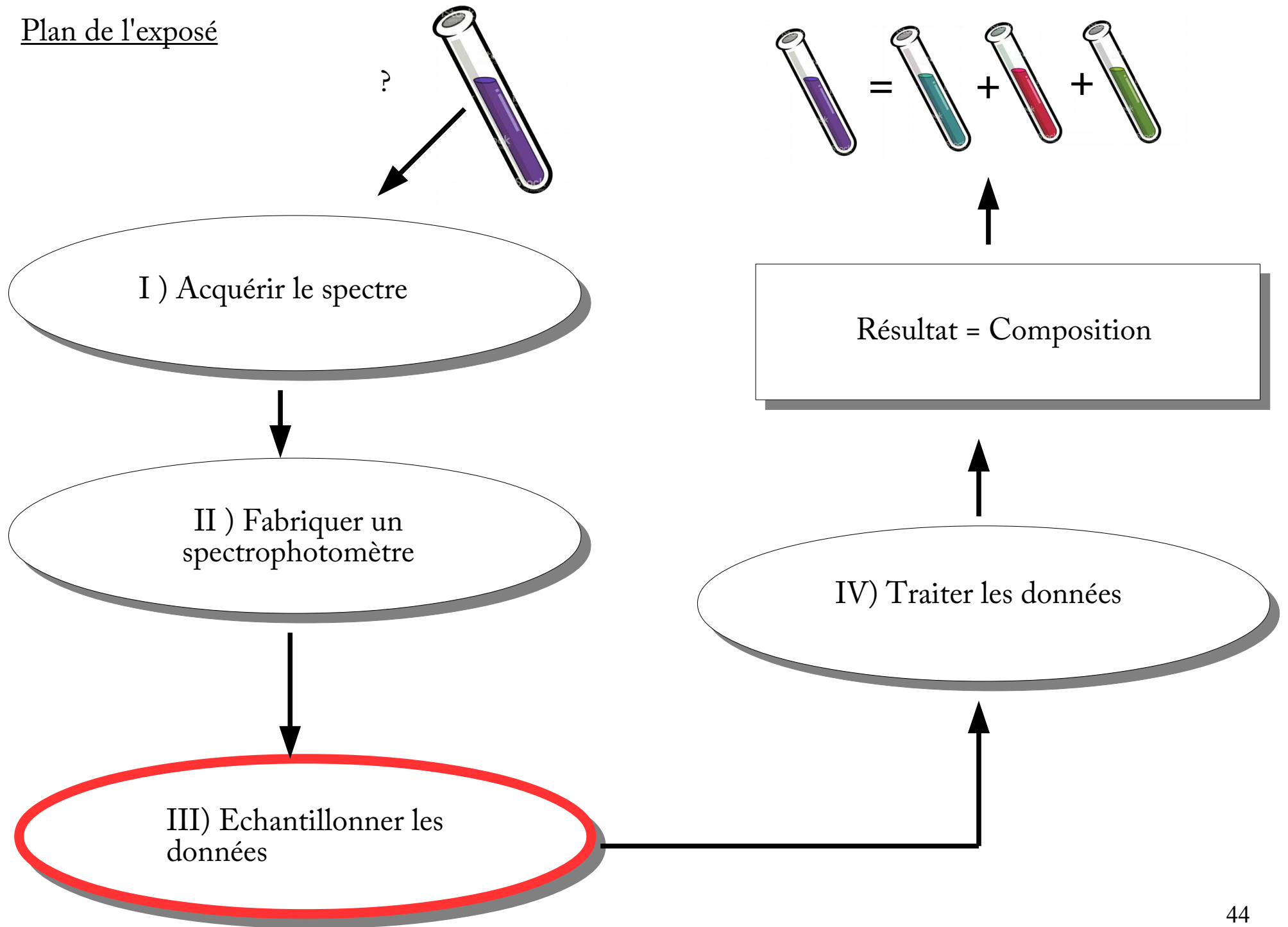
<u>Performances</u>	<u>Cahier des charges</u>
Poids, encombrement	M = 2,7 kg ,
Coût	Valide (141 €)
Hermétique à la lumière parasite	Valide

Seul problème : Le capteur fourni **trop de valeurs à traiter**



Echantillonnage

Plan de l'exposé



III – Echantillonner les données

Contexte :

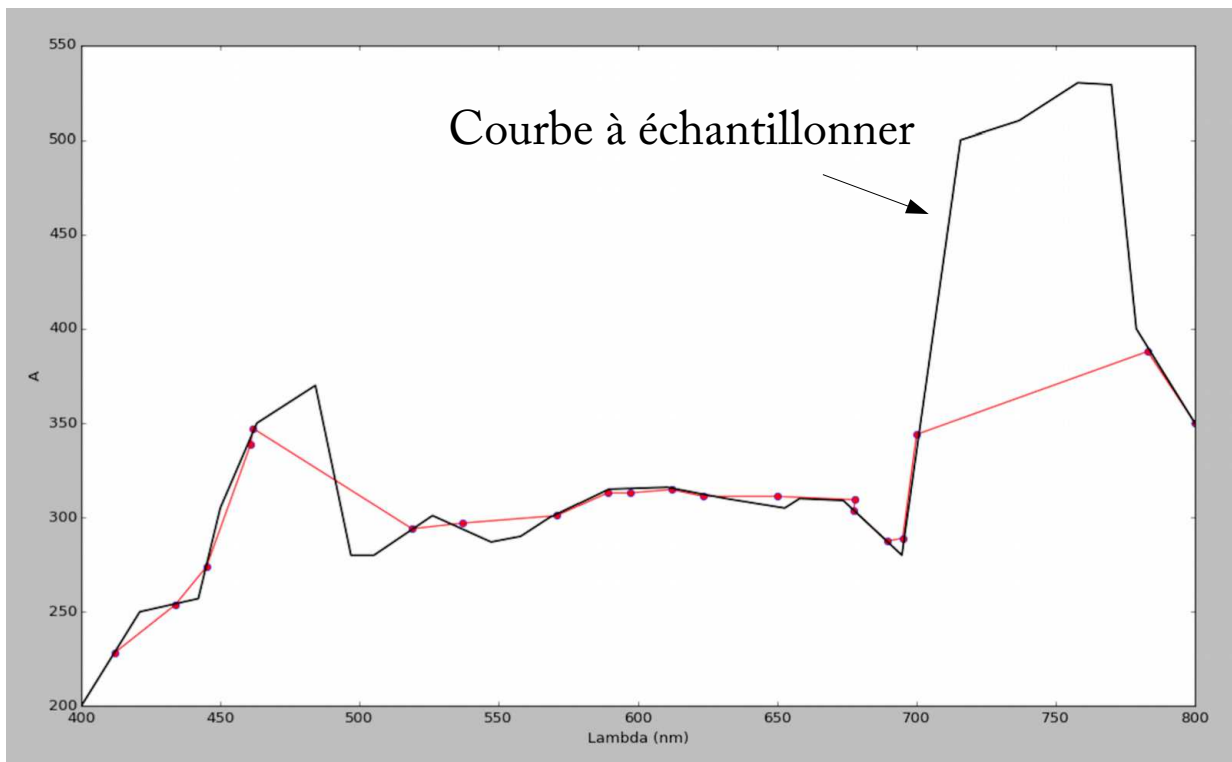
Afin de pouvoir traiter avec l'algorithme de factorisation en matrice non négative, il faut enlever des points : il faut choisir les points judicieux

Objectifs :

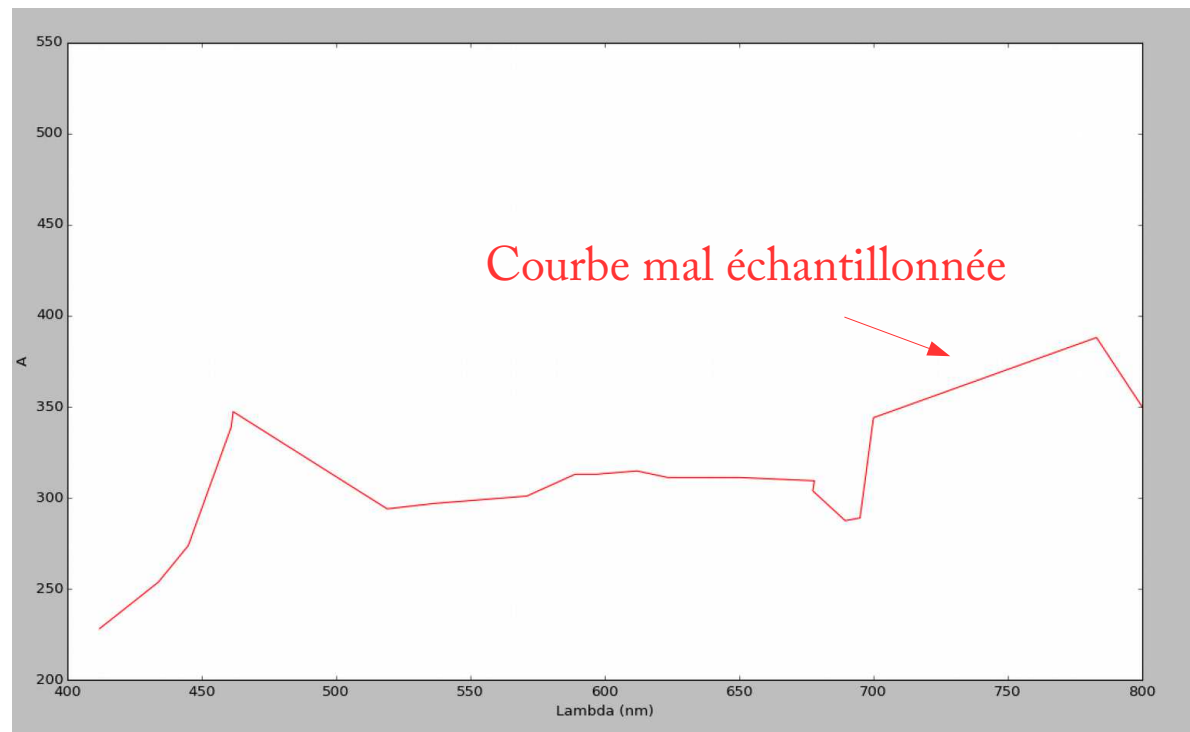
- Limiter à N le nombre de points à traiter
- Reproduire la forme du spectre
- Temps de traitement faible (< 5 sec)

Démarche :

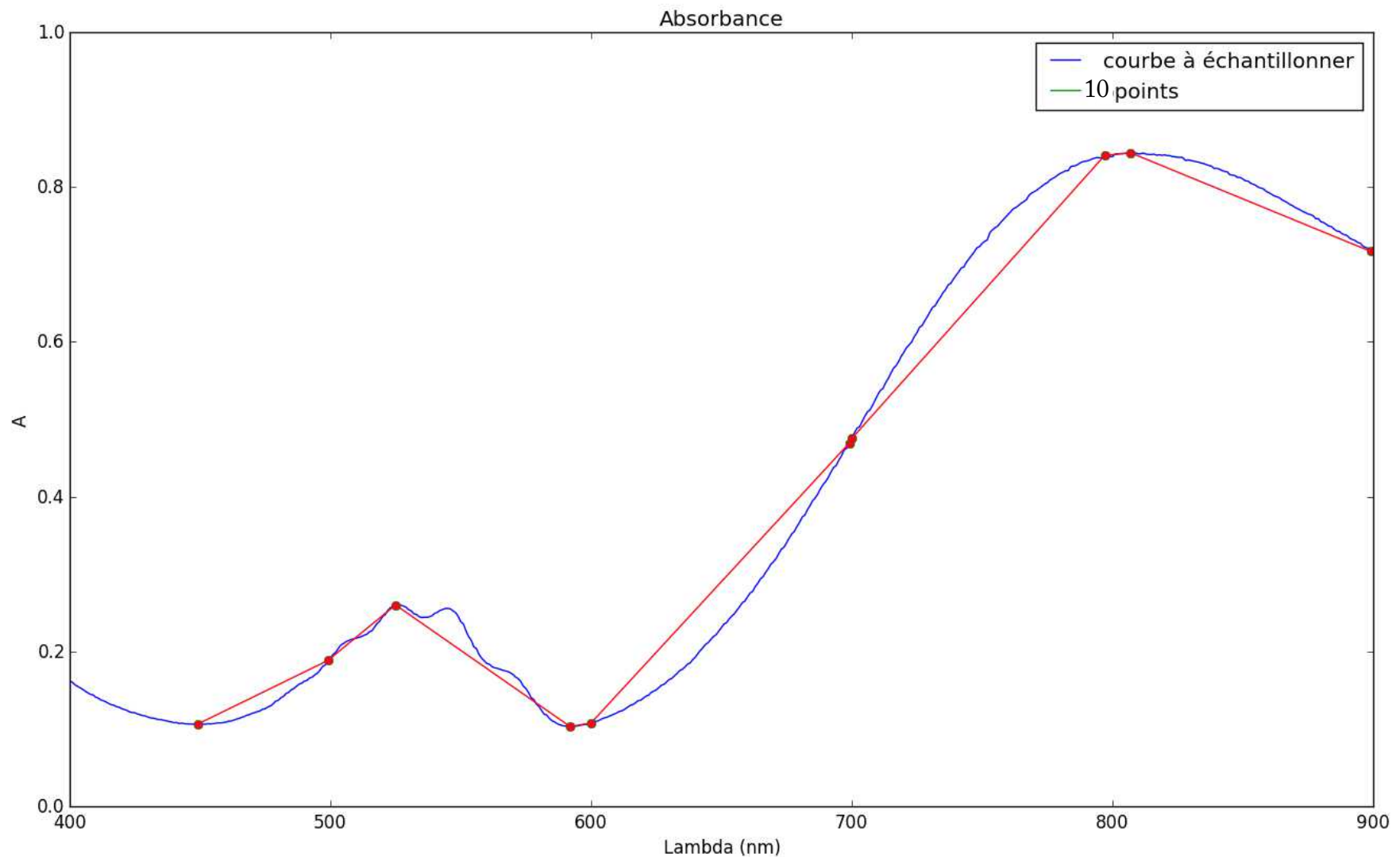
- Découper l'intervalle 400-800 nm en $N/2$ intervalles
- Sélectionner sur chacun des $N/2$ intervalles le point minimum et le point maximum pour ne pas rater la forme spécifique de la courbe
- Retourner la liste des valeurs conservées



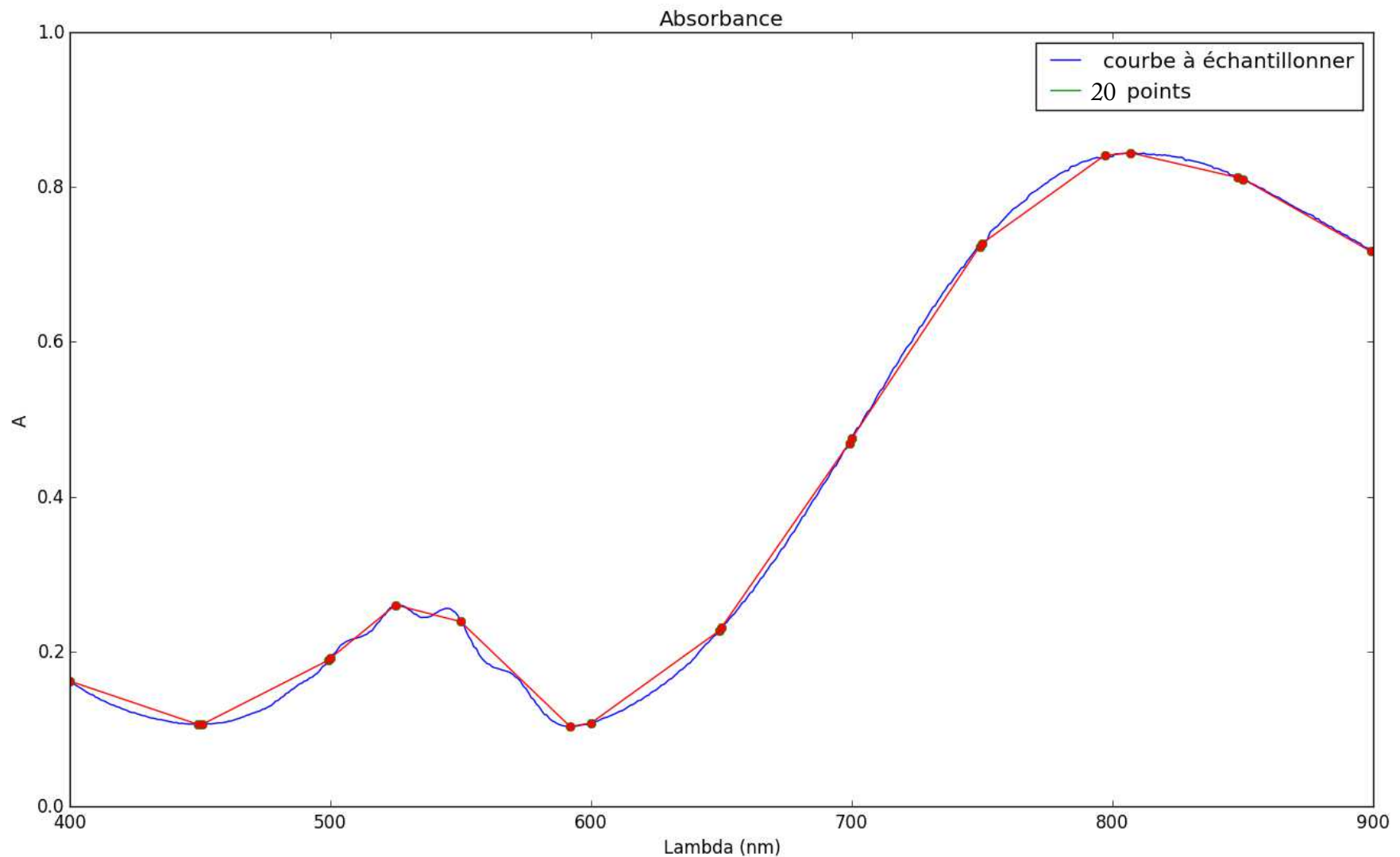
Exemple d'un mauvais échantillonnage



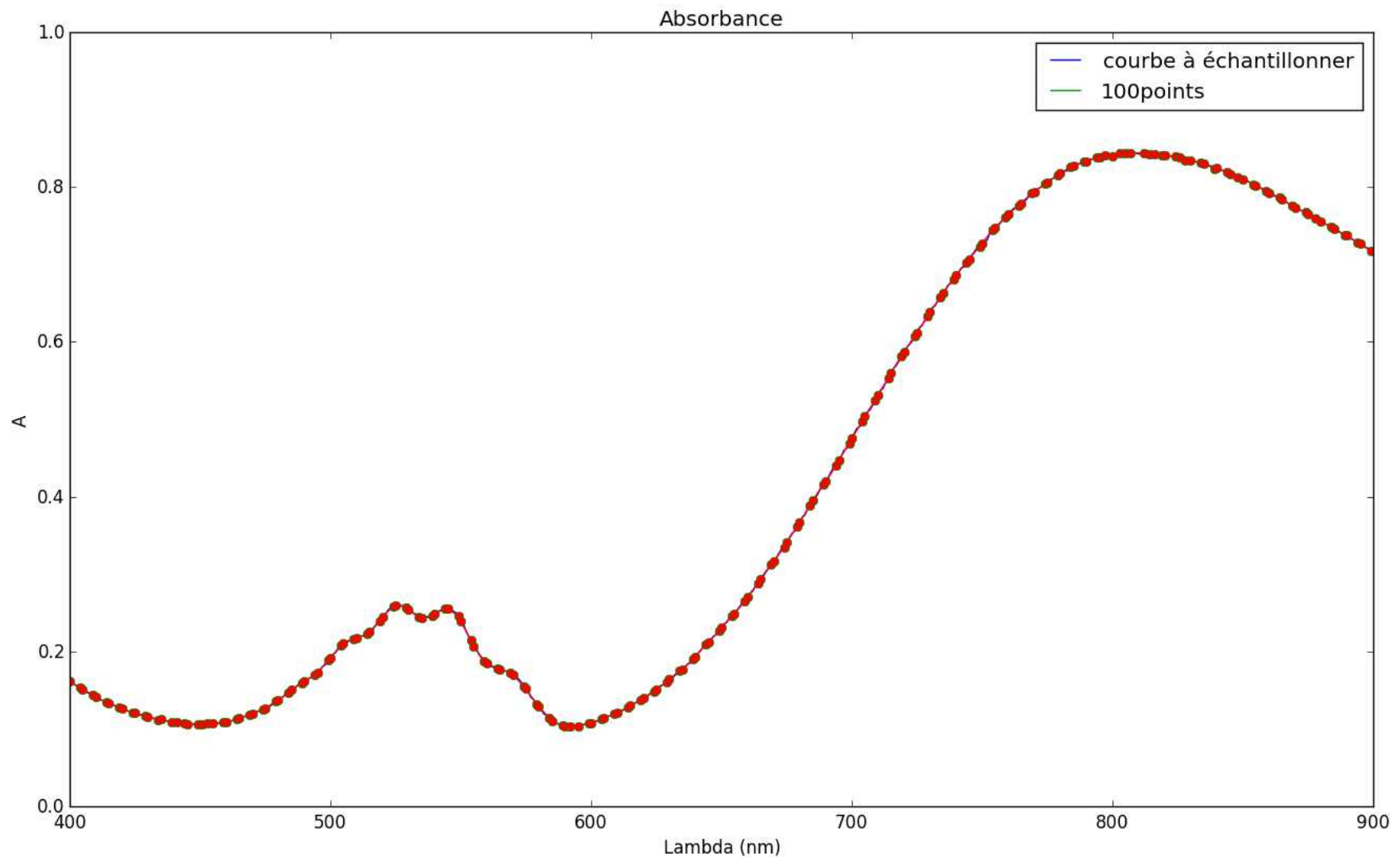
III – Echantillonner les données



III – Echantillonner les données



III – Echantillonner les données



III – Echantillonner les données : Performances du programme

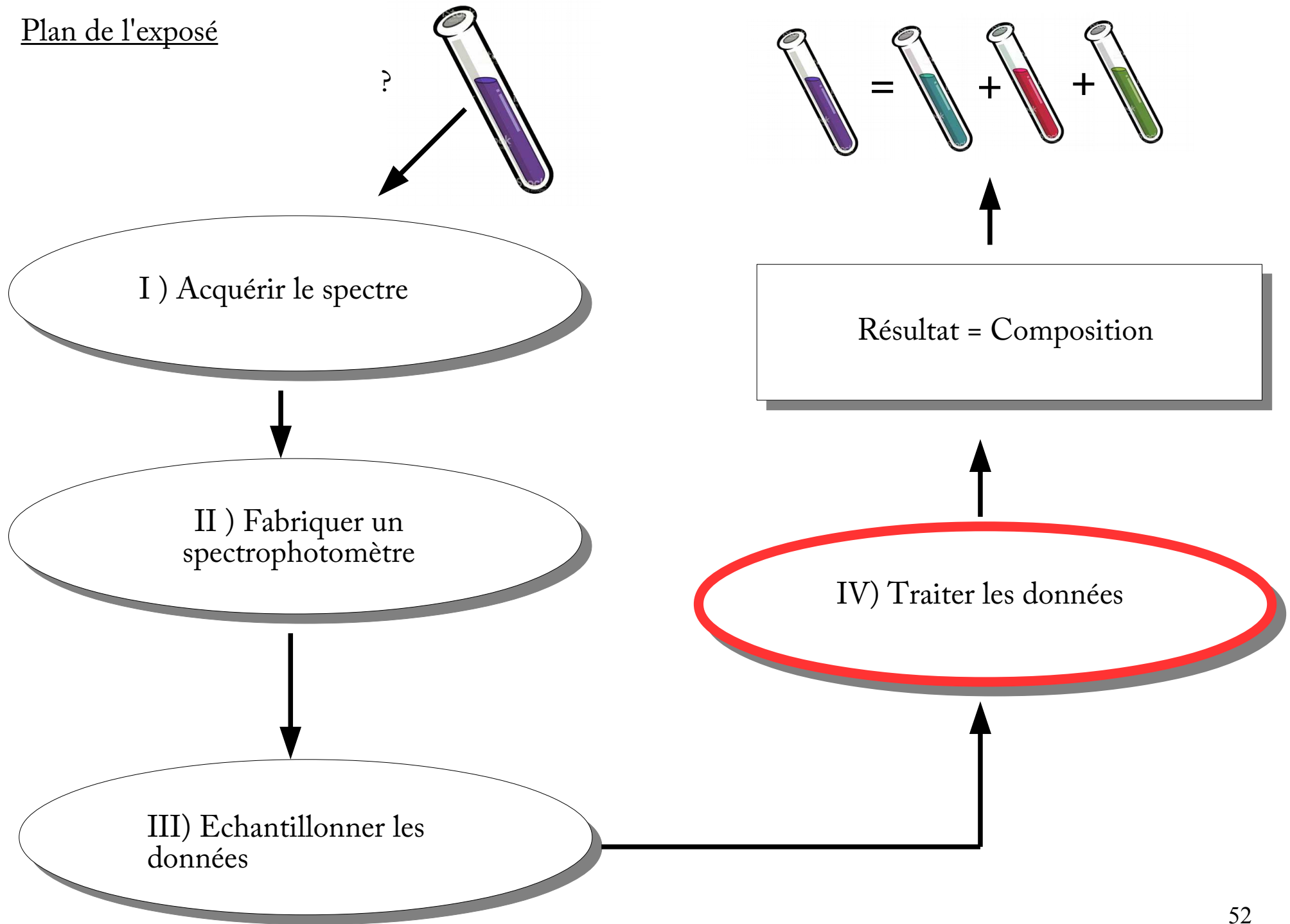
Performances	
Respecter l'allure du spectre	Valide
Temps de traitement	Bon ($t < 5s$)

III – Echantillonner les données : Performances du programme

Performances	
Respecter l'allure du spectre	Valide
Temps de traitement	Bon ($t < 5s$)

- On peut passer au traitement des données 

Plan de l'exposé



IV – Traiter les données : Fondements théoriques

Loi de Beer-Lambert



$$A_{\lambda} = \sum \epsilon_{\lambda,i} \cdot l \cdot c_i$$

Additivité spectrale



Le spectre d'une combinaison linéaire de solutions est égal à la combinaison linéaire des spectres de chacune

Signature spectrale



Chaque élément possède un spectre unique

Hypothèse simplificatrice de l'étude :

- Méthode semi-supervisée (On suppose connaître les espèces en solution)

IV – Traiter les données

Objectif :

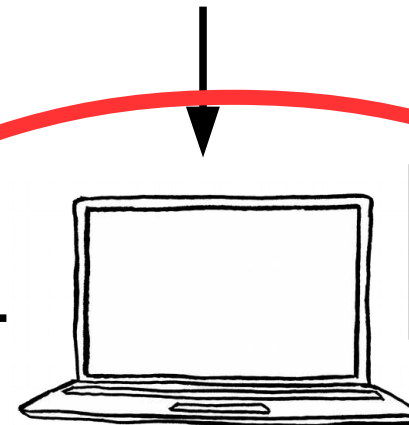
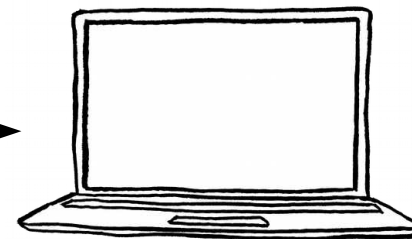
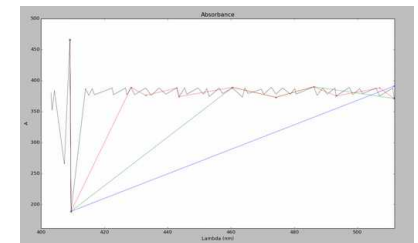
Retrouver la composition d'une solution connaissant son spectre

Démarche :

Utilisation de la méthode de la Factorisation en matrice non négative

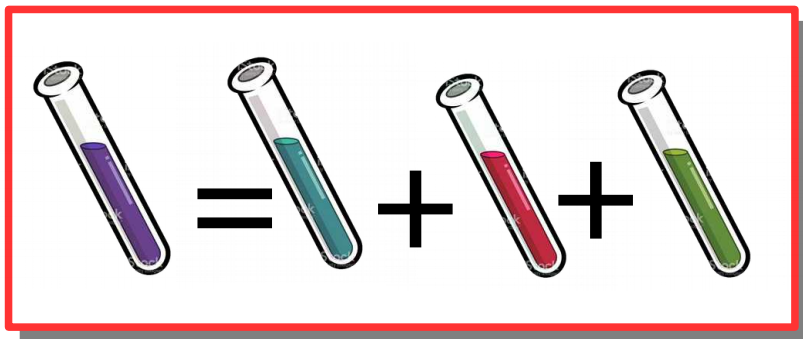
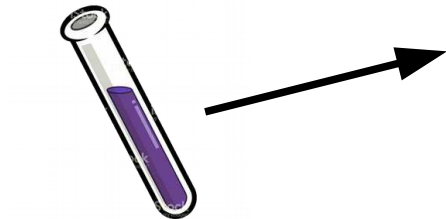
Mesures d'absorbance

Echantillonnage



$$\begin{bmatrix} o_1 \\ o_2 \\ o_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix}$$

Descente du Gradient



IV – Traiter les données : **La descente du gradient**

Objectif:

L'algorithme doit être capable de retrouver à partir d'un spectre d'absorbance :

- Les espèces dans la solution (ex : Permanganate).
- Déterminer la concentration de ces espèces en solution

Si le problème a une solution, alors elle s'écrit comme $O = DX + R$
Avec R le « résidu »

C'est un problème de minimisation :

$$X = \min \left(\|O - DY\| \right), Y \in \mathbb{R}^{+n}$$

Choix de l'algorithme en descente du gradient

IV – Traiter les données : **La descente du gradient**

Objectif:

L'algorithme doit être capable de retrouver à partir d'un spectre d'absorbance :

- Les espèces dans la solution (ex : Permanganate).
- Déterminer la concentration de ces espèces en solution

Si le problème a une solution, alors elle s'écrit comme $O = DX + R$
Avec R le « résidu »

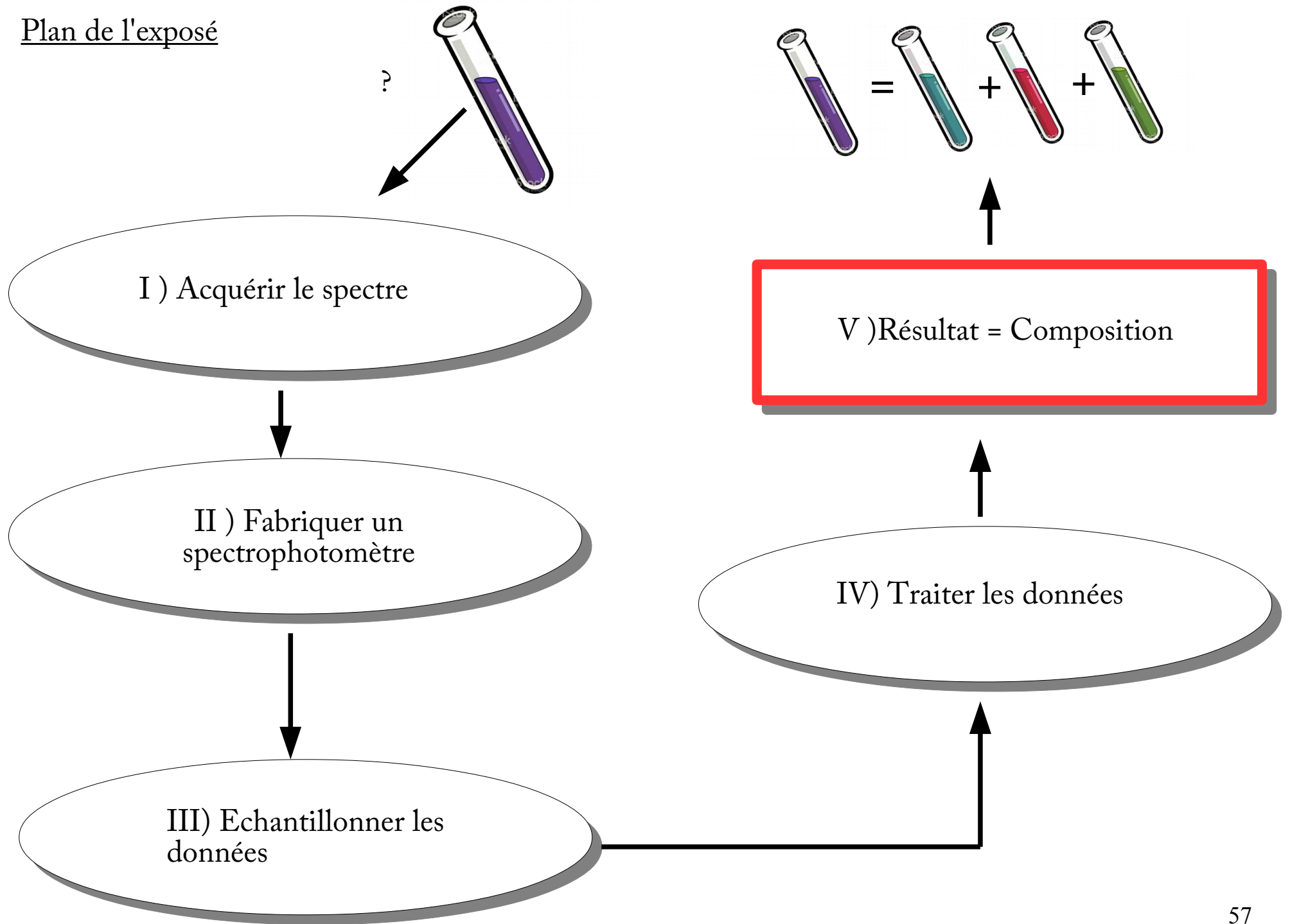
C'est un problème de minimisation :

$$X = \min \left(\|O - DY\| \right), Y \in \mathbb{R}^{+n}$$

- On peut retrouver la composition de la solution



Plan de l'exposé



V - Résultats

Mélange expérimental de vérification :

10mL de Bleu de patenté à $c = 10^{-4}$ mol/L

5 mL de Cu^{2+} à $c = 10^{-2}$ mol/L

L'algorithme doit donc retourner
les proportions 0,66 et 0,33

V - Résultats

```
Spectres.py Courbes.py Descente du Gradient TIPE.py
146 C_25_510 = lire("C.txt")
147 D_210_55 = lire("D.txt")
148 E_2id_5id = lire("E.txt")
149 F_lid_2id = lire("F.txt")
150
151 # on simplifie les notations...
152 e1=BP_1
153 e2=CU_2
154 e3=CU_3
155 e4=KMNO_4
156 e5=MNO_5
157 e6= MNO_6
158
159 #-----
160 # Mélanges expérimentaux : Listes contenant les informations de l'expérience : Spectre du
# mélange, matrice dictionnaire, proportions réelles des solutions
161
162 mA = (A_15_210,e1,e2,(5,10),"Bleu patenté 10mL et Cu2+ 5mL")
163 mB = (B_110_25,e1,e2,(10,5),"Bleu patenté 5mL et Cu2+ 10mL")
164 mC = (C_25_510,e2,e5,(5,10),"Cu2+ 5mL et MnO42- 10mL")
165 mD = (D_210_55,e2,e5,(10,5),"Cu2+ 5mL et MnO42- 10mL")
166 mE = (E_2id_5id,e2,e5,(1,1),"Cu2+ et MnO42- en proportions égales")
167 mF = (F_lid_2id,e1,e2,(1,1),"Bleu patenté et Cu2+ en proportions égales")
168
169
170
171
172 # A = DX
173
174 def retrouve(M,rienafficher=True,tg=True): # Mélange M
175     """Trouve le minimum X de la fonction f(X) = norme(A-DX) avec l'algorithme de descente du
gradient"""
176     global A #Valeurs du spectre d'absorbance mesurées par notre spectro
177     global D #Matrice dictionnaire (valeurs mesurées avec le spectro du lycée
178     A = M[0]
179     x,y = M[1],M[2]
180     D = np.concatenate((x,y),axis=1)
181     X,n_etapes,precision = dg(A,D,tg) #Descente du gradient
182     print("\n\n\tMélange de",M[4],":\n")
183     print("On a trouvé le résultat en",n_etapes,"étapes.\nL'erreur est :",precision,"\n\n Et le
résultat est :\n",X)
184     vx,vy = M[3]
185     v = vx+vy
186     propx = vx/v
187     propy = vy/v
188     print("Les proportions réelles sont :",propx,propy)
189     print("\n\n")
190     if not rienafficher :
191         dessin(M,X,propx,propy)
192
193 def dessin(M,X,propx,propy):
194     A = M[0]
195     x,y = M[1],M[2]
196     plt.plot(x,v)
```

```
Shells
Python 3.4.2 |Continuum Analytics, Inc.| (default, Oct 21 2014, 1
7:42:20) on darwin (64 bits).
This is the IEP interpreter with integrated event loop for PYSIDE
.

Using IPython 2.4.1 -- An enhanced Interactive Python.
? -> Introduction and overview of IPython's features.
%quickref -> Quick reference.
help -> Python's own help system.
object? -> Details about 'object', use 'object??' for extra det
ails.

In [1]: (executing lines 1 to 228 of "Descente du Gradient TIPE.p
y")

Mélange de Bleu patenté 10mL et Cu2+ 5mL :

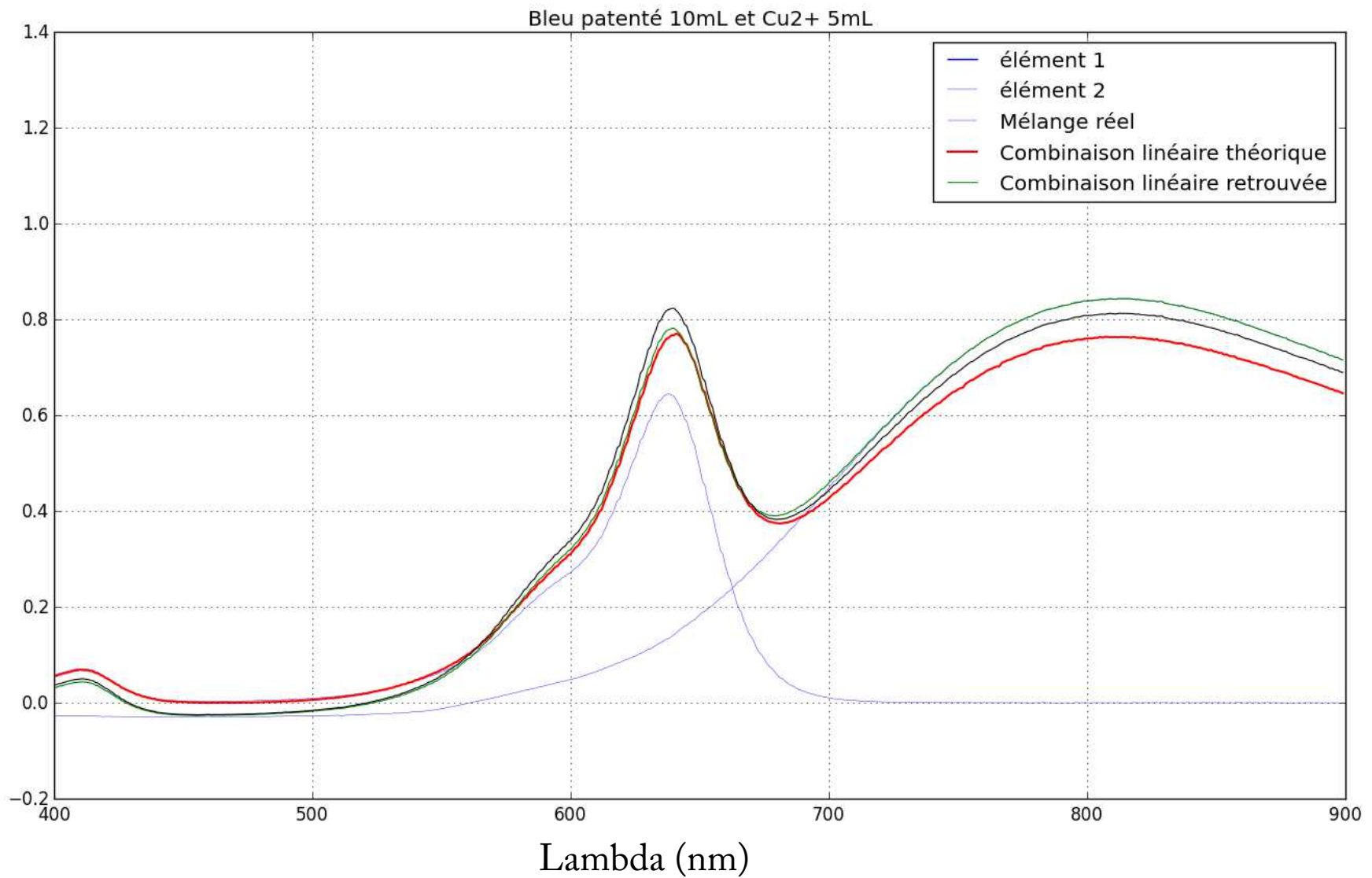
On a trouvé le résultat en 31 étapes.
L'erreur est : 0.0953978263408

Et le résultat est :
[[ 0.35767078]
 [ 0.64232922]]
Les proportions réelles sont : 0.3333333333333333 0.66666666666666
666
```

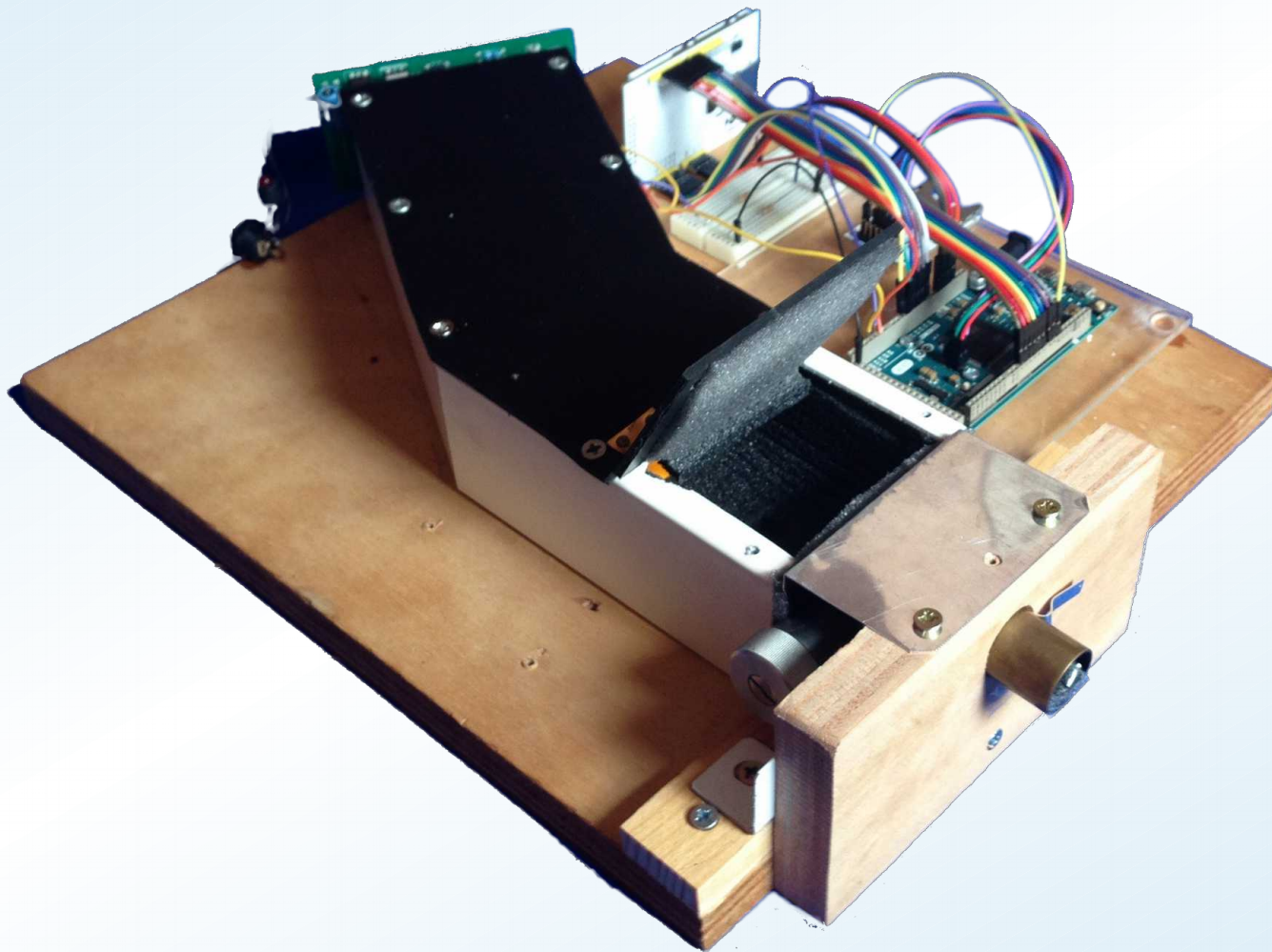
In [2]:

V - Résultats

A



Annexes



Incertitudes

Origine des incertitudes :

Origine physique

- Connaissance du λ
- Perturbations lumière parasite
- Imperfections du CCD
- Lampe

Origine échantillonnage

- CAN du CCD
- Programme échantillonnage
- FMN

Quantification :

Comment les contrôler :

La factorisation en matrice non négative

- Objectif: L'algorithme doit être capable de retrouver à partir d'un **spectre d'absorbance** :
- Les **espèces dans la solution** (ex : Permanganate).
 - Déterminer la **concentration** de ces espèces en solution

Démarche: Résolution avec les outils de l'algèbre linéaire :

La Loi de Beer-Lambert étant linéaire, elle s'écrit matériellement : $O = DX$

- O : matrice « **Observation** » = celle que l'on obtient notre spectrophotomètre
- D : une matrice « **Dictionnaire** » = référence pour toutes les mesures
- X la « **matrice des coefficients** » de Beer-Lambert **C'est l'inconnue**

Ex :

Mesure de l'absorbance à la longueur d'onde λ_2

Valeur théorique de l'absorbance du permanganate à $c = 0,1$ mol/L pour la longueur d'onde λ_1

Permet de connaître la concentration en permanganate dans la solution inconnue

$$\begin{bmatrix} O_1 \\ O_2 \\ O_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{1,1} & d_{1,2} & d_{1,3} \\ d_{2,1} & d_{2,2} & d_{2,3} \\ d_{3,1} & d_{3,2} & d_{3,3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix}$$

X =

La descente du gradient

L'objectif est de minimiser la fonction f sur \mathbb{R}^{+n}

$$f(Y) = \|O - DY\|^2$$

Il faut se donner un point arbitrairement Y_0 , puis descendre à chaque point en se rapprochant du minimum.

Dans quel sens descendre ?

On calcule le gradient au point courant Y_k , une fois trouvé, on va descendre de α_k dans la direction opposée au gradient. Cela donne donc la direction notée P_k .

De combien descendre ?

On va calculer le pas de discrétisation α_k comme étant la valeur telle que $f(Y_k + \alpha P_k)$ atteigne son minimum

I - B) Convertir l'intensité lumineuse en tension : **Le photocourant**

Expression de l'intensité du photocourant : I_{ph}

$$I_{ph} = I_d - I_s \left(e^{\frac{E_g}{nU_t}} - 1 \right)$$

Le courant de diffusion est proportionnel à la surface de la photodiode et à la puissance lumineuse incidente

Courant d'obscurité

Puissance lumineuse incidente

I_d le courant de diffusion (A)

I_s le courant de saturation (A)

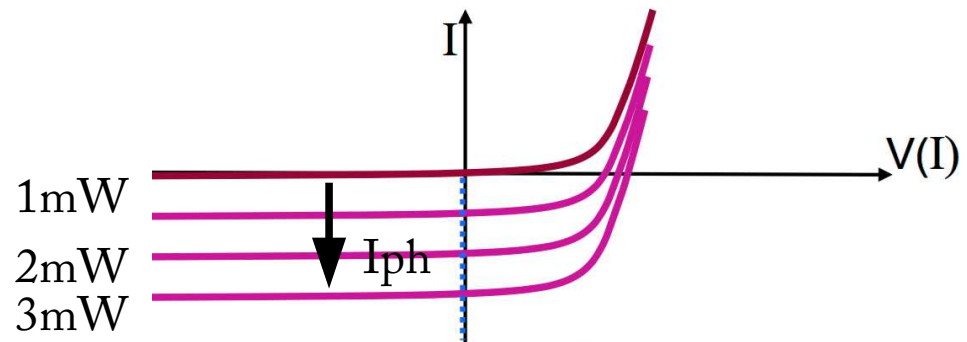
I_{ph} le photocourant (A)

n le facteur d'idéalité compris entre 1 et 2

$U_t = (k \times T) / e$

E_g = largeur de la bande interdite (en J)

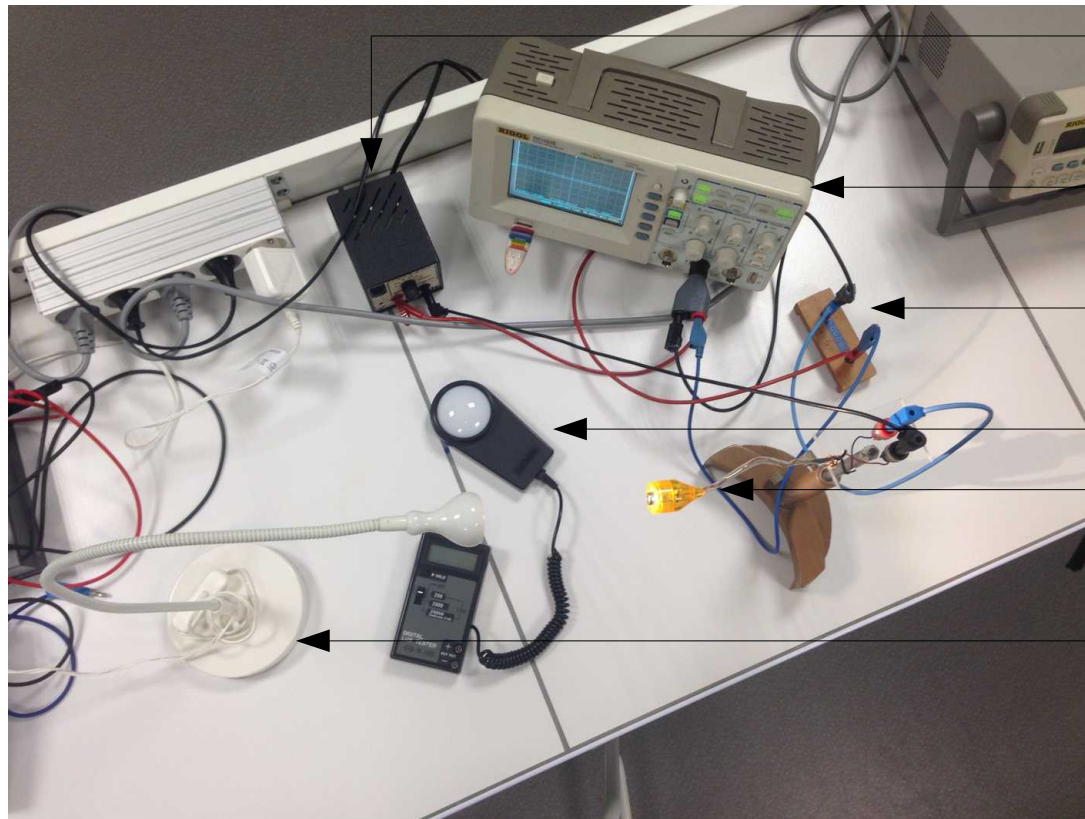
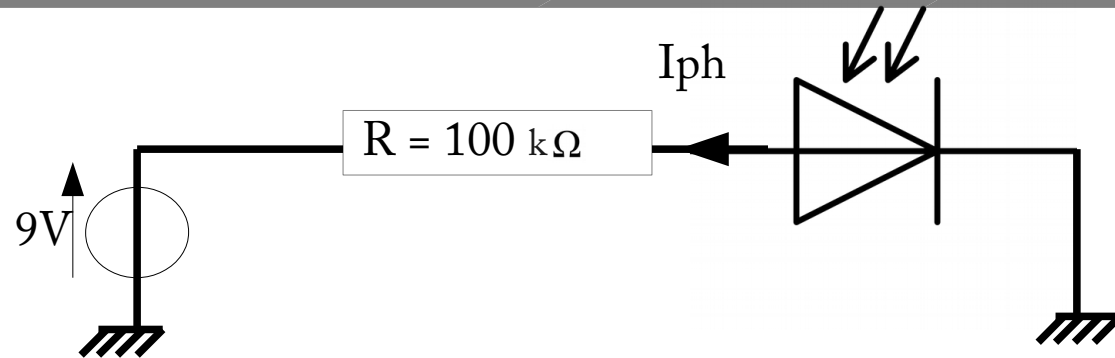
Caractéristique de la photodiode



Portion linéaire

I - B) Convertir l'intensité lumineuse en tension : **Convertir courant en tension**

1er montage :



Polarisation diode

Oscilloscope

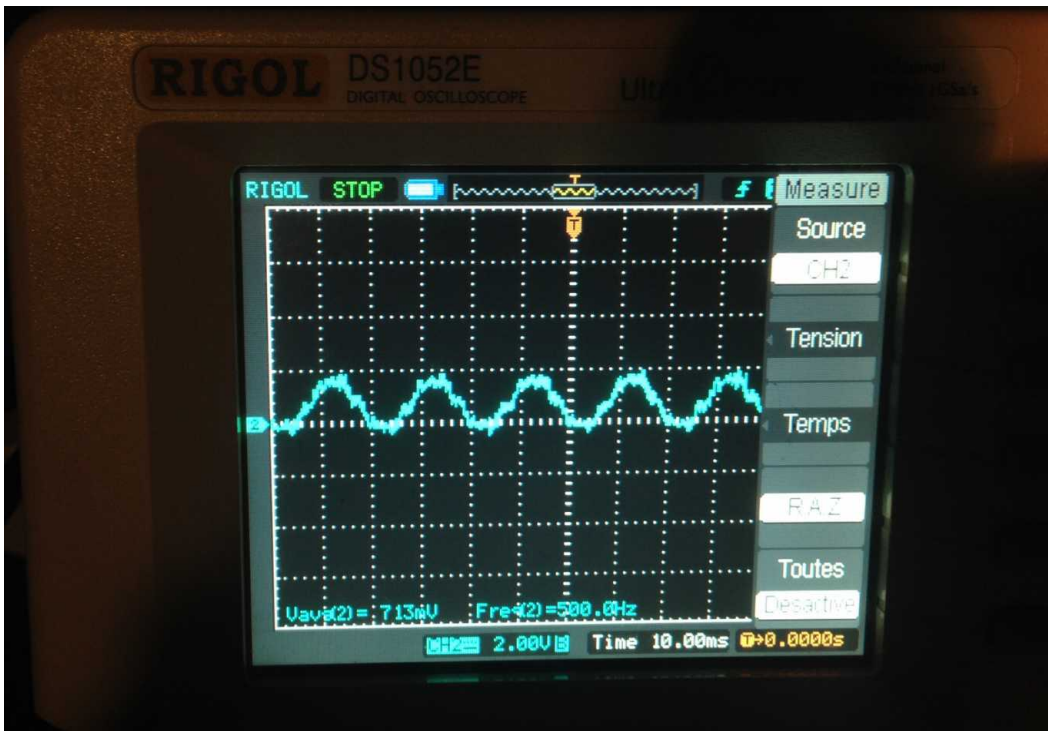
Résistance

Luxmètre

Photodiode

Lampe à LED

I - B) Convertir l'intensité lumineuse en tension : Expérimentation



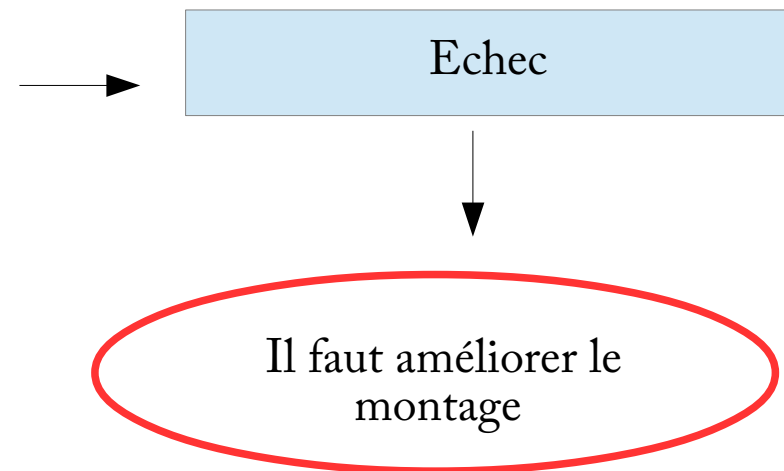
Lecture à l'oscilloscope du signal électrique mesuré avec la photodiode éclairée avec une intensité de 1000 lx

Tension moyenne de 713 mV

Problèmes :

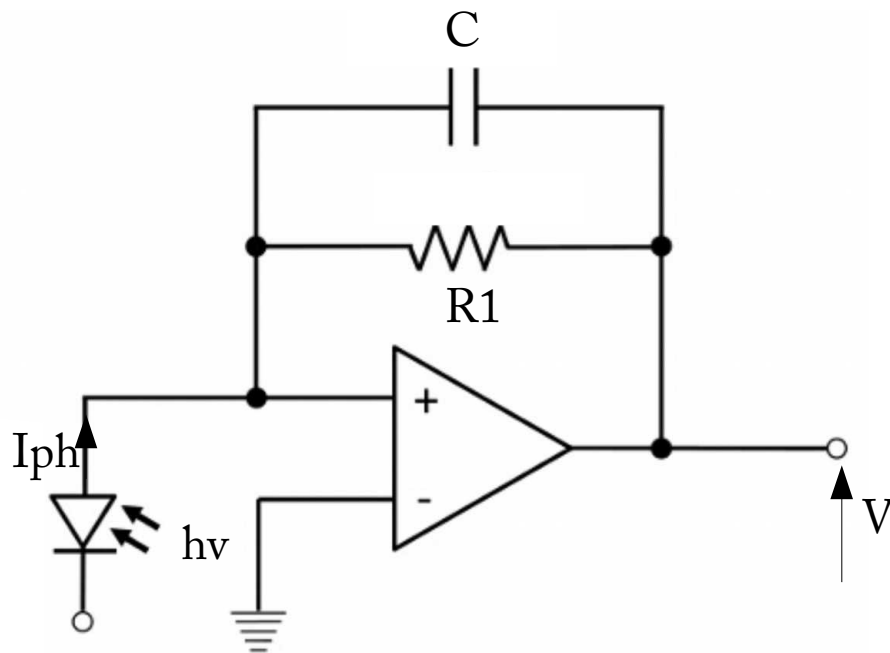
- L'alimentation de polarisation de la diode est coûteuse, volumineuse et lourde Cahier des charges

Le signal présente des oscillations d'amplitude 1Vpp : non désirable



I - B) Convertir l'intensité lumineuse en tension : **Améliorer le montage**

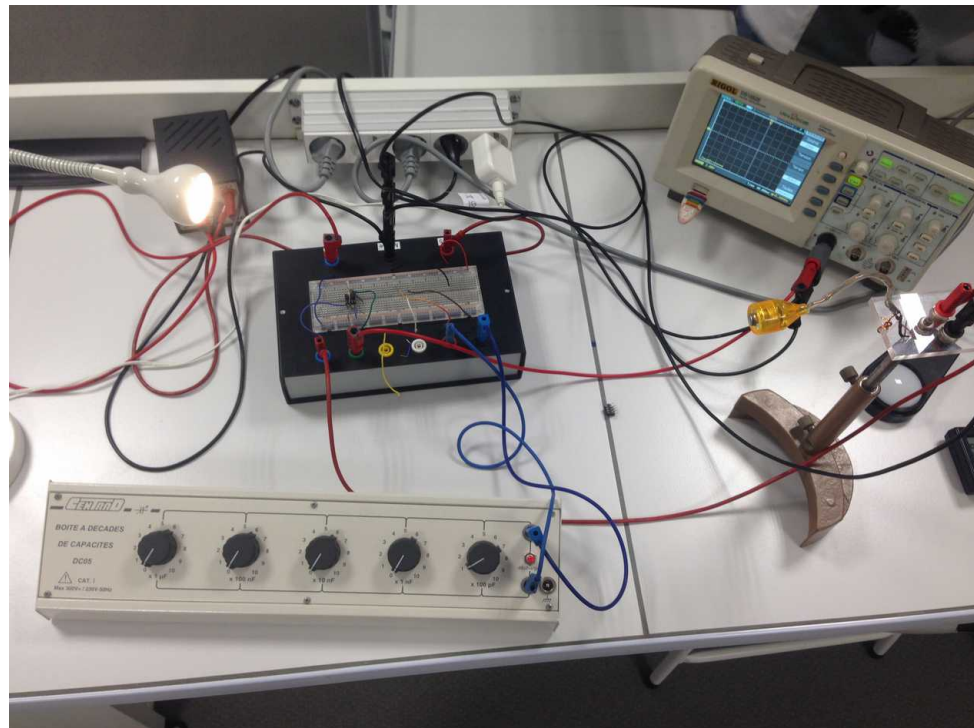
Montage électronique dit de « Transimpédance »



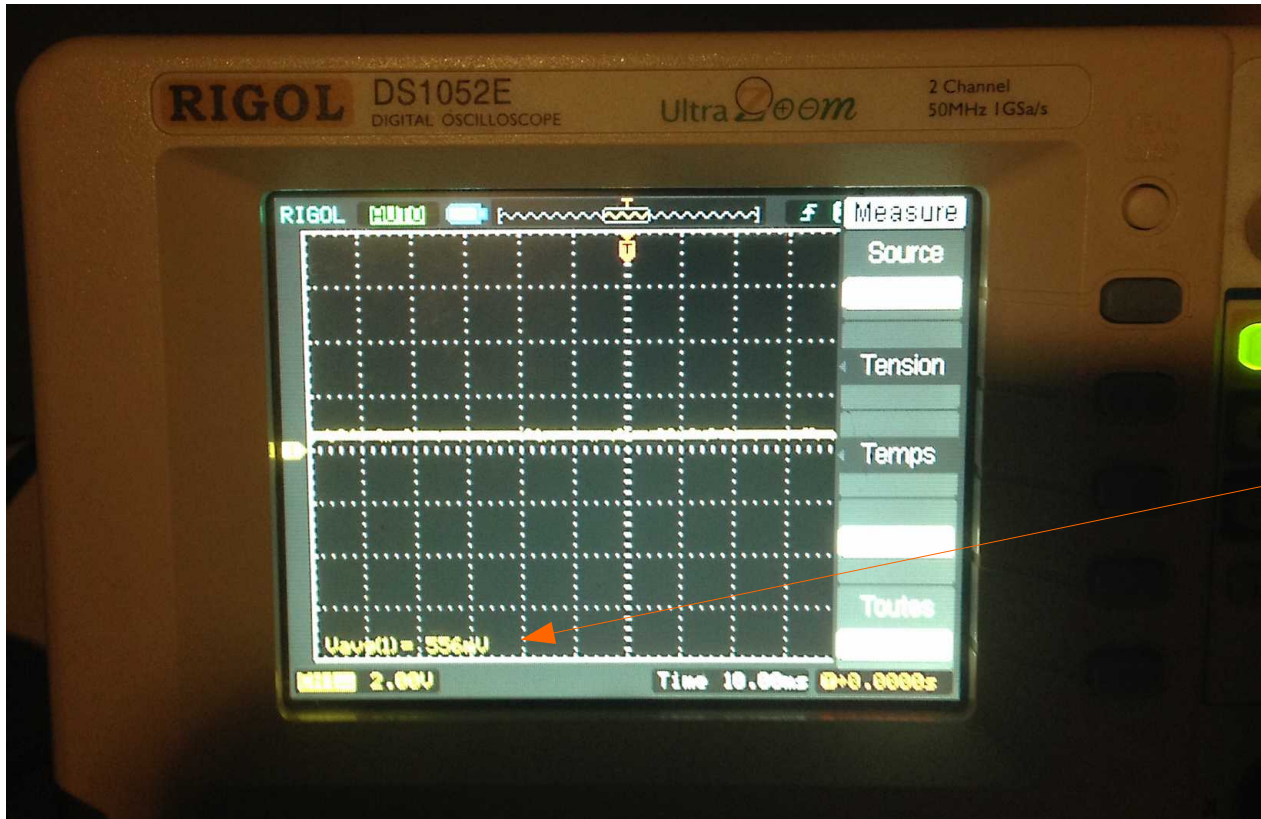
Par théorème de Millmann :

$$V \approx -R1 \cdot I_{ph}$$

Réalisation expérimentale



I - B) Convertir l'intensité lumineuse en tension : **Améliorer le montage**

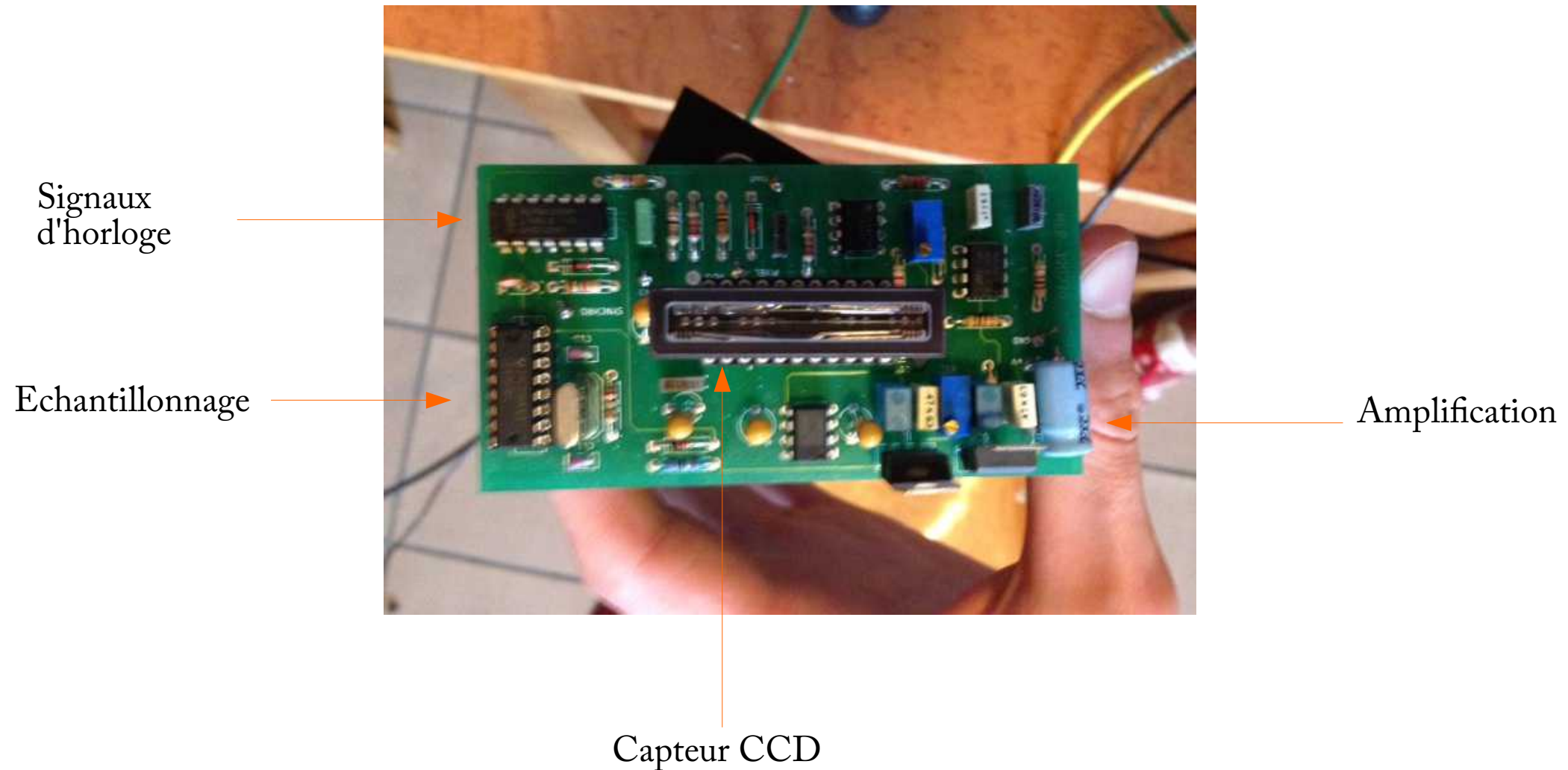


Lecture à l'oscilloscope du signal électrique mesuré avec la photodiode éclairée avec une intensité de 1000 lx

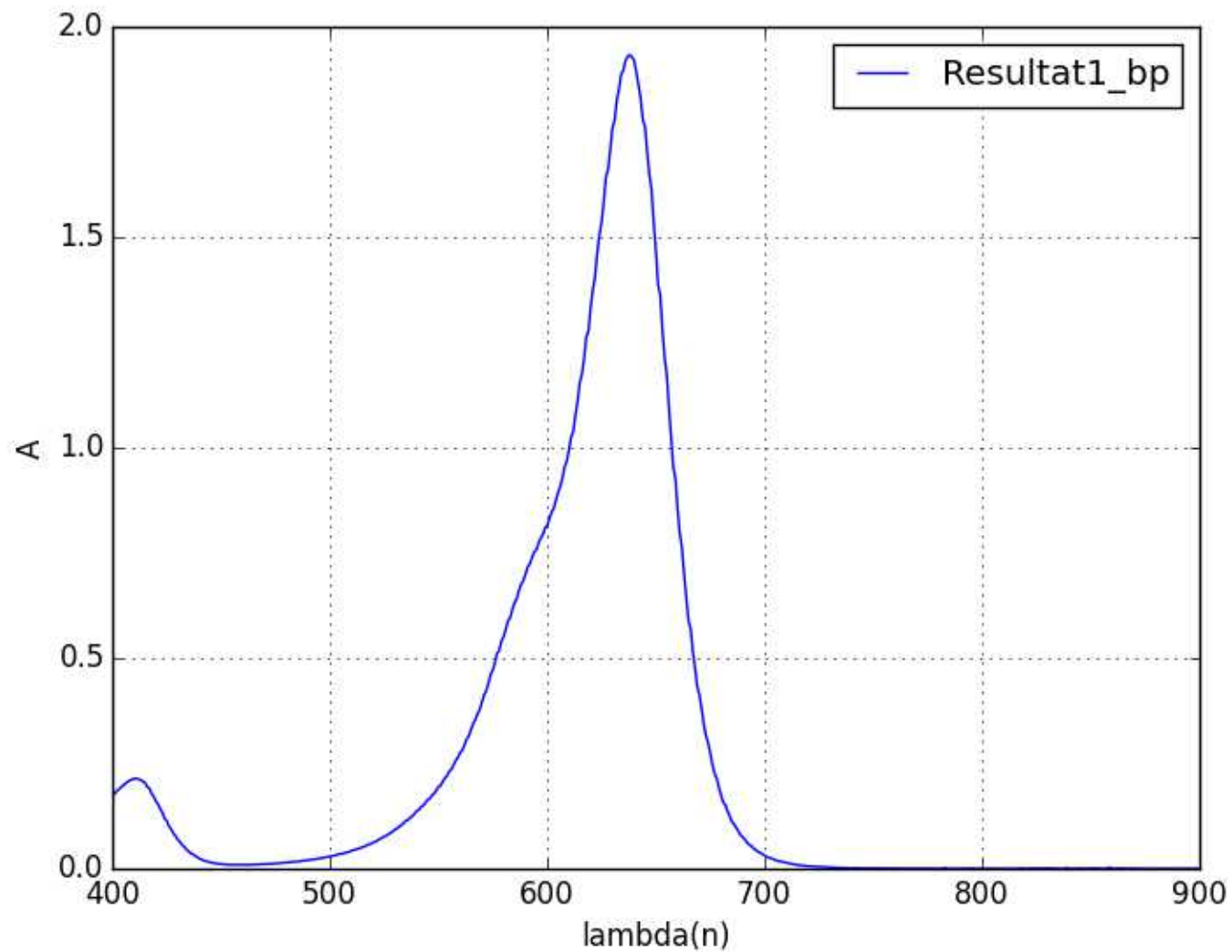
Tension moyenne de 556 mV

Objectif atteint : On obtient un signal stable, avec un montage léger et peu encombrant

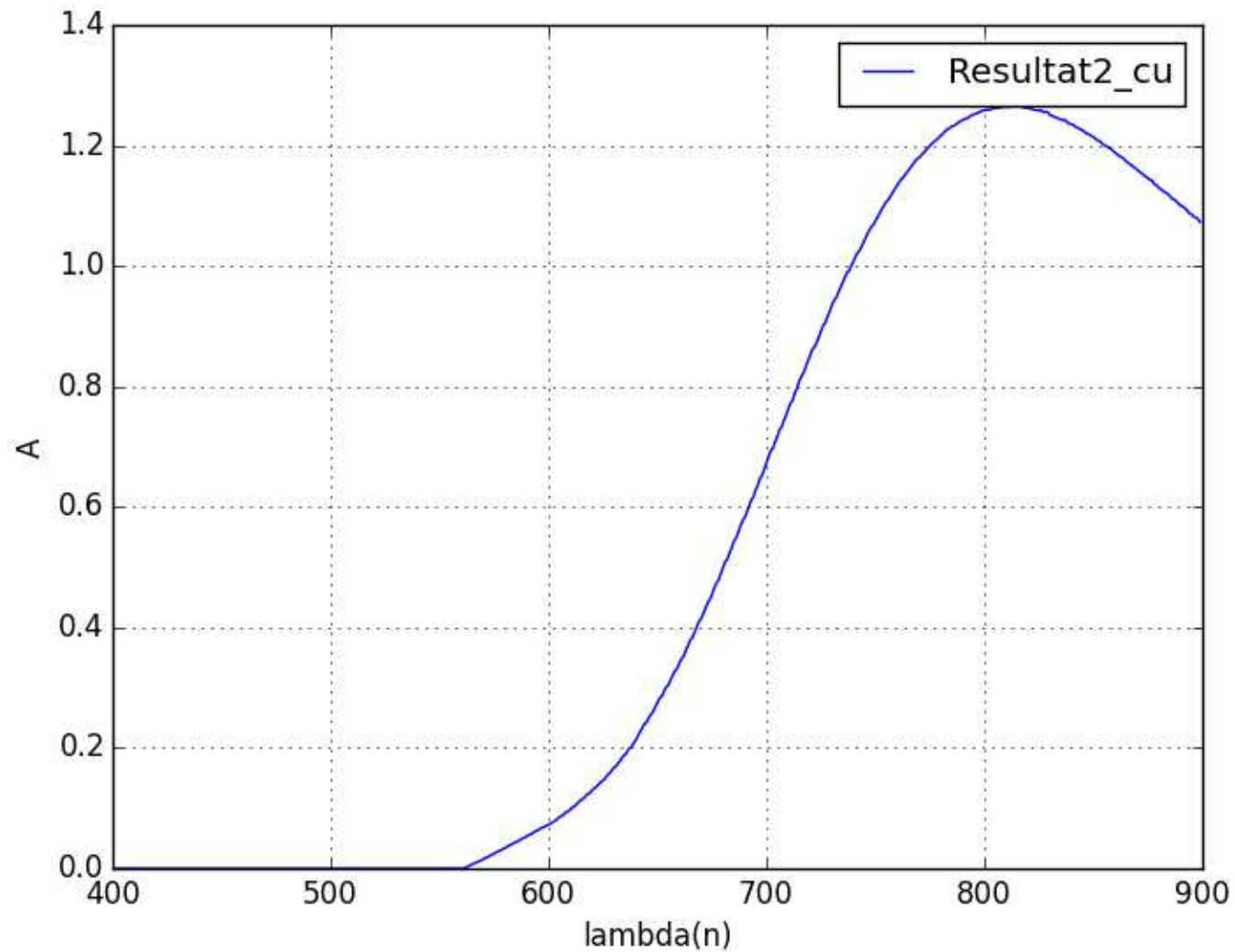
II – Le capteur CCD



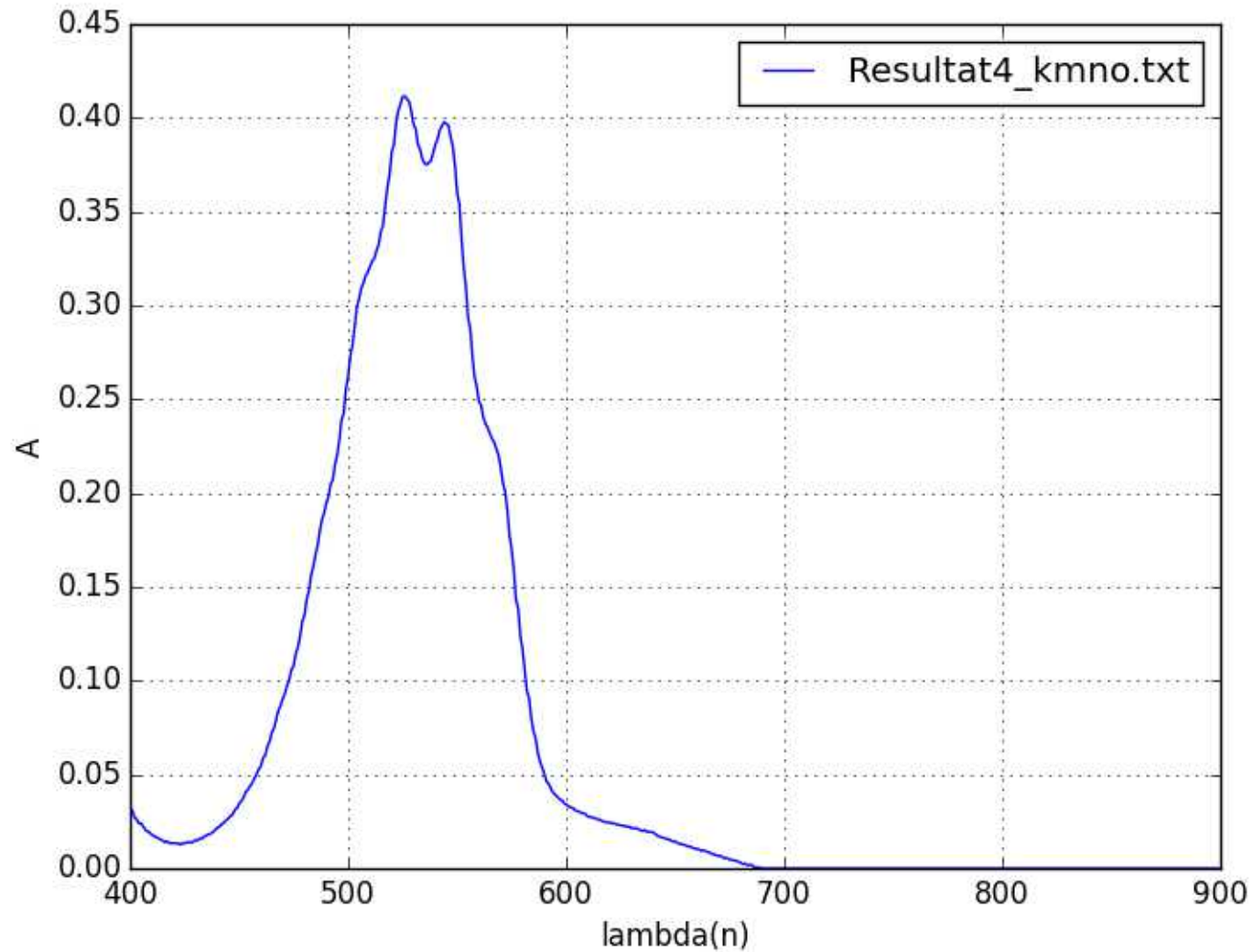
IV – Résultats : Dictionnaires (Bleu de Patenté)



IV – Résultats : Dictionnaires (Cu^{2+})



IV – Résultats : Dictionnaires (KMnO)



IV – Résultats : Différents mélanges

