CONCOURS CGENIAL 2017

LE SPECTROPHOTOMÈTRE ABORDABLE

“PAS DE PATIENCE, PAS DE SCIENCE”

Jean-Pierre Jarroux

Est-ce possible, quand on est au lycée, de concevoir un spectrophotomètre performant, pédagogique et bon marché ?

LE SPECTROPHOTOMETRE ABORDABLE

LE “SPECTROGO“

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier M. Clémence, qui nous a guidés, aidés et enseigné tout ce que nous savons au sujet de la spectrophotométrie et de la robotique.

Nous remercions également Christian Lopez Arguello, présent au début de l’aventure, avec qui nous avons posé les premières pierres du projet, ainsi que José Armando Henriquez Roa pour avoir conçu et programmé l’interface graphique.

Nous voulons remercier M. Loeuillot pour ses remarques, ses conseils et sa disponibilité, et Mme Jaouen pour nous avoir aidés à revoir la structure et la cohérence de notre dossier.

Enfin, nous remercions nos partenaires Total et Dagoma pour leur soutien.

QUI SOMMES-NOUS ?

Nous sommes trois élèves de Première et Terminale S du lycée français de Saint Domingue, en République Dominicaine, passionnés par les sciences et la technologie. Nous nous sommes rencontrés au club robotique il y a deux ans. Nous avons appris ensemble les bases de la programmation et travaillé sur des défis jusqu’à nous unir autour de ce projet passionnant : la mise au point et l’optimisation d’un spectrophotomètre.

LE CLUB ROBOTIQUE

Notre professeur principal de 1ère S était M. Clémence, qui est aussi le fondateur du Club Robotique et notre professeur de Terminale S. Ce club regroupe des élèves de la 6ème à la Terminale. Le monde de la robotique et de la programmation est bien connu de certains d’entre eux, d’autres en ont une idée et d’autres encore découvrent un univers inconnu qui ne demande qu’à être exploré.

Grâce au matériel fourni par l'école et notamment les kit LEGO Mindstorms, les cartes Arduino ou notre imprimante 3D, nous pouvons réaliser nos propres objets, repoussant ainsi les limites de notre créativité.

Afin de réaliser ces projets, M. Clémence nous a montré qu’il fallait de la créativité, de la logique et des connaissances dans différents domaines, tels que les mathématiques, les sciences physiques et la SVT. Ce club nous a permis de développer notre sens de la démarche scientifique et de la maîtriser.

Nous avons pris connaissance de la notion de spectre en classe de seconde, c'est la première fois qu'on a parlé de spectres et vu un spectrophotomètre en fonctionnement. Cette même année, notre professeur de physique nous a invités au club de robotique où nous avons appris la programmation de base, nous avons commencé avec un kit EV3 et des blocs de LEGO avec lequel nous essayons de réussir de petits défis. A la fin de l'année nous avons décidé de démarrer le projet du spectrophotomètre.

En classe de 1ère S, nous avons découvert la notion d'absorbance et comment celle-ci permettait d'accéder à la concentration d'une solution. Grâce à cela nous avons réussi à intégrer le projet spectrophotomètre dans notre TPE, effectivement, nous l'avons utilisé afin de mesurer la concentration d'une solution d'algues et établir la relation entre la concentration en algues et taux de CO2 dans l´environnement.

Finalement en classe de terminale nous avons approfondi nos connaissances avec le microcontrôleur Arduino (Uno pour découvrir puis Nano pour miniaturiser), ce qui non seulement nous ouvre les portes à des nouveaux projets mais qui nous permet d'approfondir et améliorer notre projet actuel.

DEPUIS LE DEBUT DE NOS RECHERCHE, NOUS TENTONS A REPONDRE A LA PROBLEMATIQUE SUIVANTE :

EST-CE POSSIBLE, QUAND ON EST AU LYCEE, DE CONCEVOIR UN SPECTROPHOTOMETRE PERFORMANT, PEDAGOGIQUE ET BON MARCHE ?

SOMMAIRE

I. Vers un premier prototype en LEGO Mindstorms

A. Les bases de la spectrophotométrie
B. Notre premier robot
C. Les résultats

II. La révolution : le capteur CCD couplé à un microcontrôleur

A. Fonctionnement d'un capteur CCD
B. Conception de la boîte
C. Ce que fait " spectroGO"

III. L'optimisation

A. Auto étalonnage en intensité et en longueur d'onde
B. Et les mesures dans tout ça...
C. Les caractéristiques de notre spectroGO

IV. Les évolutions, les perspectives

A. La transition
B. Exploiter et Sauvegarder
C. Partager des données via Internet ou sms
D. Pour aller plus loin
E. Prélèvement automatique des échantillons

V. Utilisation Pratique

A. DEL Nocive !
B. Spectrospace

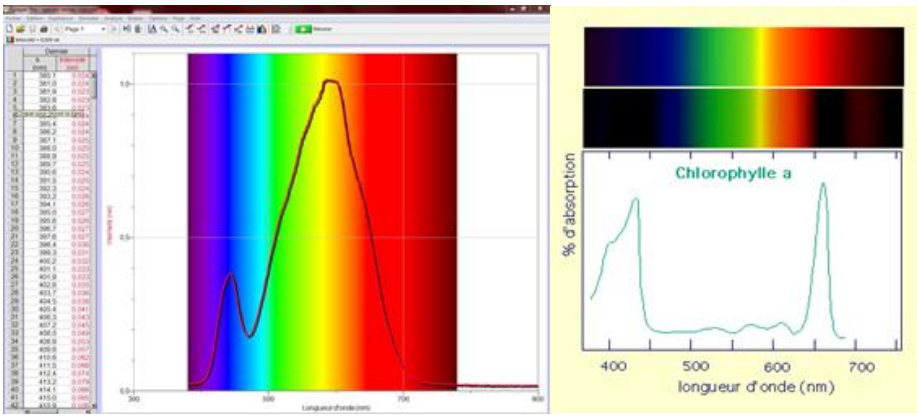
Conclusion

Bibliographie

I. VERS UN PREMIER PROTOTYPE EN LEGO MINDSTORMS

A. Les bases de la spectrophotométrie

La lumière est une onde périodique progressive et électromagnétique. La lumière que nous pouvons percevoir avec nos yeux fait partie du domaine du visible, c'est l'ensemble des lumières ayant une longueur d'onde comprise entre 400 et 700 nm. En envoyant de la lumière blanche sur un réseau par réflexion, nous observons un spectre de lumière blanche qui apparaît, celui-ci est composé de toutes les longueurs d'ondes comprises entre 400 et 700 nm. Si nous analysons cette lumière avec un spectrophotomètre nous obtenons la courbe ci-dessous :



A. Spectre de la lumière blanche d'une DEL obtenu sur Logger Pro avec un spectrophotomètre de la marque Vernier (réalisé en classe).

B. Spectre d'absorption de chlorophylle a

En faisant passer cette même lumière à travers une solution contenant une concentration donnée de chlorophylle nous observons le spectre B. ci-dessus.
Une grande partie des longueurs d'onde du bleu et une partie de celles du rouge ont été absorbées, on peut donc dire que les espèces chimiques qui font partie de la molécule de la chlorophylle ont absorbé ces longueurs d'ondes. Chaque espèce chimique a son propre spectre d'absorption, ce qui rend possible l'identification d'une espèce chimique par son spectre d'absorption.

L'absorbance A est une quantité numérique utilisé en spectrophotométrie, notamment dans le domaine des mesures de concentrations chimiques. Elle est définie par la relation :

$$A = \log\frac{I}{I_0}.$$

Où I est l'intensité énergétique transmise et I_0 l'intensité énergétique à une longueur d'onde donnée, avant traversée du milieu.

Pour qu'un spectrophotomètre accède à cette grandeur, il faut absolument qu'il soit en mesure de déterminer I_0 et I pour chaque longueur d'onde.

B. Notre premier robot

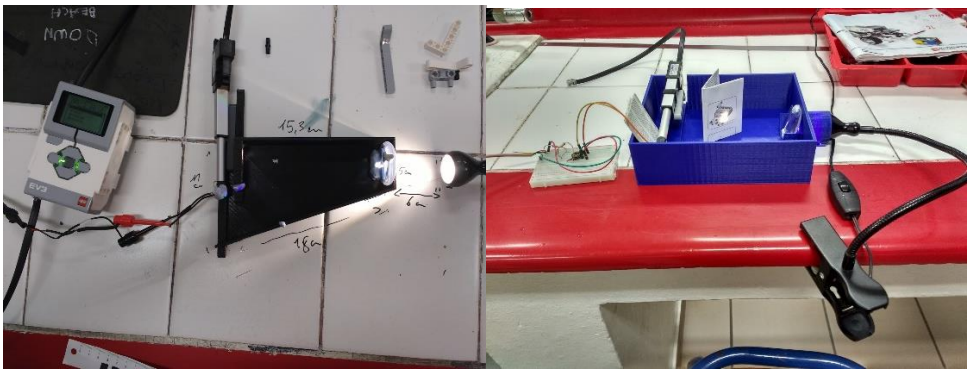
QU'EST-CE QU'UN ROBOT ?

Un robot, c'est un appareil automatique capable de manipuler des objets ou d'exécuter des opérations selon un programme.

Notre professeur nous avait donné la piste suivante pour créer notre premier robot : " Le principe est de déplacer un capteur de lumière le long d'un spectre obtenu grâce à une source de lumière blanche, une lentille convergente une fente et un réseau".

Alors que nous étions en Seconde, nous avons décidé d'utiliser une boîte de LEGO Mindstorms EV3, pour faire balayer le capteur le long du spectre obtenu. Nous avons construit un premier, un deuxième et un troisième prototype.

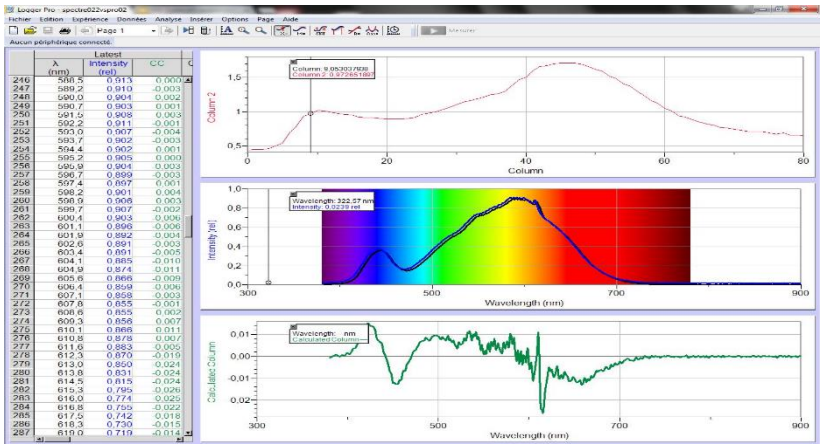
Quand l'ensemble a été mécaniquement stable, nous avons fait un premier programme qui enregistrerait à chaque déplacement élémentaire du capteur (environ 0,01 mm) la valeur de la tension aux bornes du capteur dans un fichier.



Deux prototypes

LES PREMIERS RESULTATS

Afin de vérifier nos résultats, nous gardions les valeurs et les longueurs d'ondes correspondantes sur un fichier de format .CSV et nous l'exportions dans un tableur (Logger Pro).
Voici nos meilleurs résultats avec le spectrophotomètre LEGO sur Logger Pro (spectre de lumière blanche DEL) :



Graphique de notre spectrophotomètre (au-dessus) et celui d'un spectrophotomètre commercial (en dessous)

***Note** : le décalage entre les deux spectres est dû au fait que l'étalonnage n´est pas présent et surtout car les deux graphiques sont en fonction de données différentes. La première montre l'intensité en fonction du nombre de tours de boucle i et le deuxième montre l'intensité en fonction de la longueur d'onde.

Notre niveau en programmation s'améliorant, nous avons enrichi notre robot de quelques fonctionnalités en particulier : l'affichage du "profil spectral" sur l'écran de l'interface LEGO ainsi que la valeur de lambda max (la longueur d'onde pour laquelle l'intensité est maximum).

Voici un algorithme simplifié de notre robot Mindstorms qui affiche l'intensité de la lumière incidente. On est encore bien loin des fonctions de base d'un spectrophotomètre…

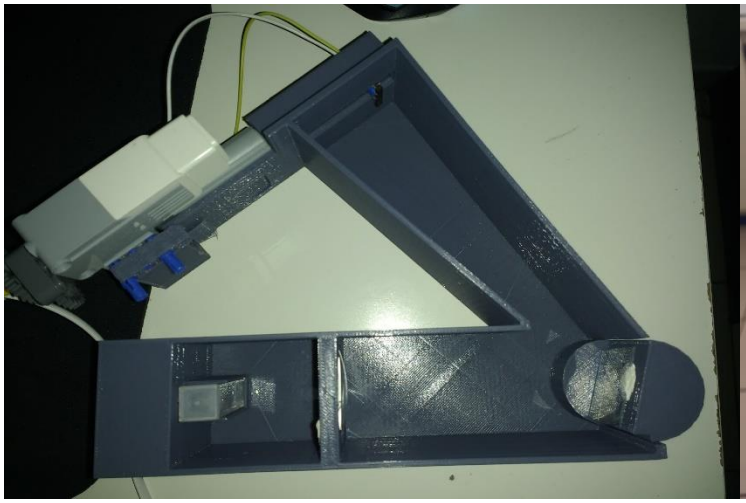
Au bout d'une année de travail et quelques huit prototypes différents, nous étions en mesure d'afficher l'ensemble des courbes sur l'écran de la brique LEGO. Une valeur de l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée apparaissait également et variait en fonction de la concentration de la solution interposée sur le trajet de la lumière.

```
Variables:
Nombre de tours, Lambda, intensité de la lumière, lambda max en intensité
lumineuse, lambda max en nm
Début :
Remettre le moteur en position de départ et effacer l´écran
Pour "Nombre de tours" allant de 0 à 300 faire :
        Lire capteur de lumière et stocker la valeur dans "intensité de lumière"
        "Lambda" prends la valeur "Nombre de tours" + 400
        Stocker "intensité de lumière" et "Lambda" dans un fichier texte
        Tracer sur l'écran point x avec x="Lambda" et point y avec
        y= "intensité de la lumière"
        Début tant que :
          Tant que l'intensité lumineuse du lambda précédent soit plus petit
          que "intensité de la lumière"
              "lambda max en nm" prends la valeur "Lambda"
        Fin Tant que
        Avancer le moteur de 0.05 mm
Fin Pour
Afficher sur l'écran "lambda max en nm"
Fin
```

DESCRIPTION DU FONCTIONNEMENT

- Déclaration des variables :
  - t : c'est à dire le nombre de degrés dont doit tourner le moteur afin de parcourir 4,0 cm pour 300 répétitions (le spectre fait 4,0 cm de large et va de 400 nm à 700 nm donc la première valeur correspond à 400 nm et à chaque t la longueur d'onde est augmentée d'une unité).
  - I_o : la variable correspondant à l'intensité de la lumière transmise passant par le solvant pour chaque longueur d'onde (pour chaque valeur de t).
  - I : la variable correspondant à l'intensité de la lumière transmise passant par la solution colorée pour chaque longueur d'onde (pour chaque valeur de t).
  - ABS : la valeur de l'absorbance pour chaque longueur d'onde.
  - LAM : la valeur de la longueur d'onde pour le maximum de l'absorption.
- Acquisition du spectre de la lumière qui passe à travers le solvant et stockage des valeurs de Io dans une boucle.
- Calcul du lambda max d'émission de la lampe (pour étalonnage et vérification).
- Affichage de la courbe obtenue et des outils de sélection du lambda max (curseur vertical).
- Acquisition du spectre de la lumière qui passe à travers la solution colorée et stockage des valeurs de l'intensité I dans une boucle.
- Calcul de l'absorbance pour chaque longueur d'onde et stockage des valeurs de ABS.

- Calcul du lambda max de l'absorbance.
- Déplacement du capteur vers de t tours correspondant à lambda max.
- Mesure en temps réel de I pour la solution interposée et affichage de la valeur de l'absorbance.



C. Les résultats

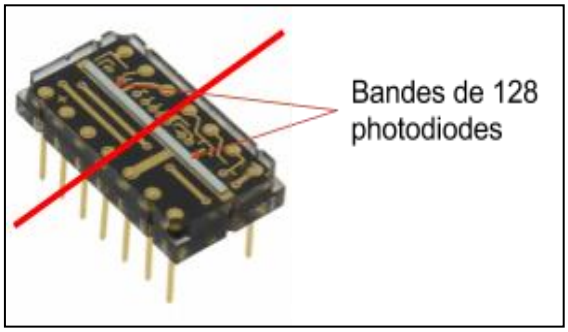
La courbe qui se dessine sur l'écran de la brique LEGO (spectre de lumière blanche sans étalonnage)

Nous avons obtenu des résultats médiocres dans l'ensemble car nous nous sommes rendu compte qu'il y avait plusieurs facteurs qu'il fallait prendre en compte : la source de lumière trop large provoquait de la lumière parasite et le spectrophotomètre était trop large dans l'ensemble et le capteur était peu sensible, ce qui rendait les mesures imprécises.
Bien que médiocres, les résultats paraissaient encourageants pour notre professeur.
Au cours du temps notre projet a évolué davantage, en même temps nos résultats sont devenus de plus en plus précis, nous nous rapprochions de notre but sans toutefois l'atteindre.

II. LA RÉVOLUTION : LE CAPTEUR CCD COUPLE A UN MICROCONTROLEUR

A. Fonctionnement d'un capteur CCD

En avril 2016, lorsque notre professeur nous a apporté un capteur CCD ("charged-coupled device", type TSL1402r) nous avons vu la possibilité d'améliorer nos résultats. Nous avons donc continué avec un microcontrôleur Arduino nano pour réduire les dimensions de notre spectrophotomètre.

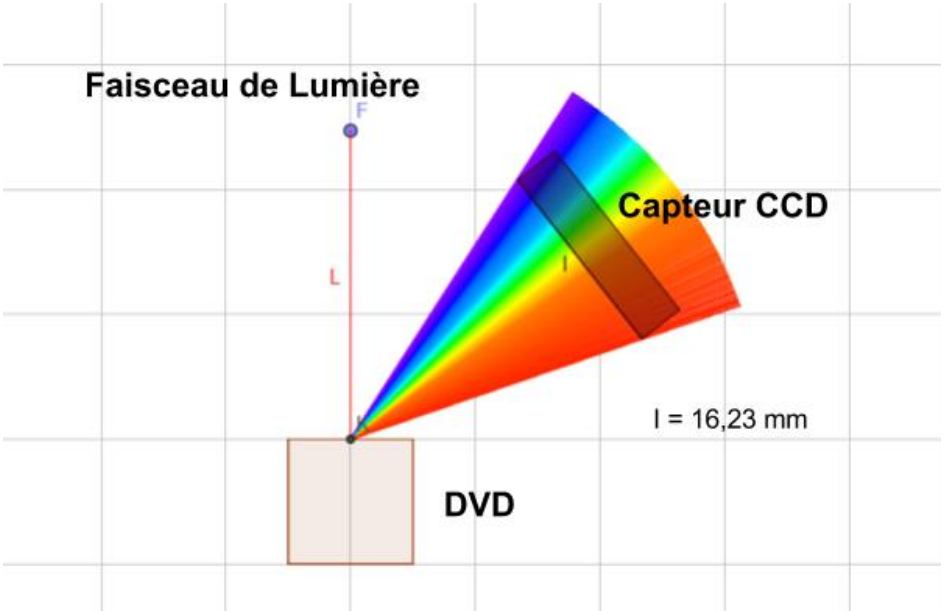


Ce capteur CCD est composé d'une rangée de 256 photodiodes de 55 x 55 microns espacées de 8 microns, pour une longueur totale de 16,23mm. Ce dernier possède des caractéristiques lui permettant de collecter des photons, proportionnellement à la lumière que le capteur reçoit.

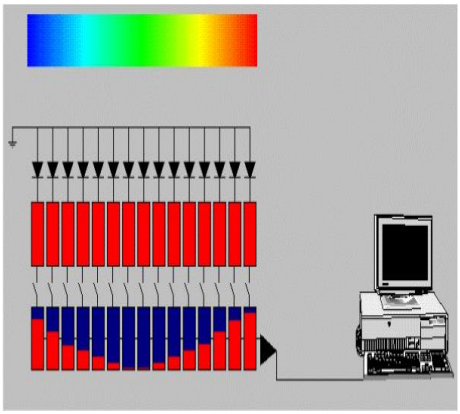
PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE NOTRE SPECTROMETRE AVEC CAPTEUR CCD

De la source de lumière jusqu'à la formation d'un spectre net sur le capteur, il existe de multiples étapes :

- Tout d'abord, on utilise une source de lumière variable : celle-ci peut être une DEL, une lampe spectrale, etc…
- Ensuite, on fait passer la lumière par une fente, ce qui va créer un rayon lumineux. On peut alors ajouter un milieu que ce rayon va traverser, et ce milieu peut contenir un solvant pur (eau distillée), ou une solution (exemple du permanganate de potassium).
- Puis ce rayon lumineux arrive sur un morceau de DVD, qui va décomposer la lumière.
- Finalement, le spectre se forme sur le capteur CCD (dimensions dans la partie III, A.), qui va ainsi lire pour chaque photodiode une tension ou signal (fonctionnement expliqué à la suite)



La modélisation qui nous a permis de dimensionner le boitier du spectrophotomètre



La barrette CCD fournit un signal électrique reproduisant l'intensité lumineuse perçue par ses différents pixels. La barrette CCD est modélisée par un ensemble de photodiodes reliées à des condensateurs, pendant le temps d'intégration (réglable par l'intermédiaire du programme et fondamental pour l'étalonnage en intensité), les interrupteurs sont ouverts et la lumière reçue par chaque photodiode crée un courant qui charge les condensateurs. Ensuite, les interrupteurs contrôlés par le microprogramme se ferment et la charge (proportionnelle à la lumière reçue pendant la durée d'intégration) est vidée, ce signal analogique était avant converti en signal numérique par un CAN 10 bits (signal de sortie variant entre 0 et 1023) et stocké dans une liste, le stockage et la gestion de cette information occupait une grande partie des 2ko de mémoire de notre microcontrôleur. C'est pour cela que nous utilisons maintenant un codage sous 8 bits (signal de sortie variant entre 0 et 255) qui utilise moins de mémoire et ainsi nous permet d'intégrer des nouvelles fonctions telles que la prise en compte du spectre obscur pour toutes les photodiodes du capteur ou envisager d'exploiter la loi de Beer-Lambert directement par notre spectroGO.

Une fois le signal électrique transmis, les interrupteurs s'ouvrent et une nouvelle période d'intégration commence.

Tout le travail réalisé sur le spectrophotomètre LEGO nous a énormément servi pour comprendre le principe et pouvoir associer un algorithme à chaque action à réaliser. Il fallait maintenant associer les différents éléments dans un boîtier optimisé.

PARVENIR A LIRE L'ENSEMBLE DES 256 PHOTODIODES DU CAPTEUR AVEC UNE CARTE ARDUINO

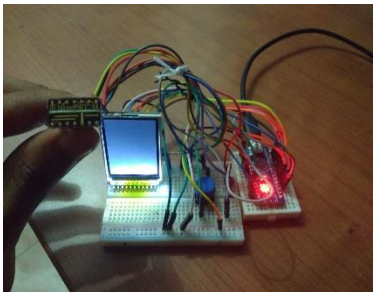


Photo de notre premier circuit avec l'Arduino et le capteur CCD

Avec ce nouveau matériel, il nous a fallu apprendre à programmer dans le langage de Arduino afin de faire communiquer les différentes parties du spectrophotomètre : capteur, écran, bouton.

Notre objectif était le suivant : nous envoyons un faisceau lumineux qui traverse une fente, puis une solution. La solution absorbe une partie de la lumière. La lumière arrive finalement sur un morceau de DVD, qui décompose la lumière, nous obtenons ainsi un spectre. Ensuite, par réflexion ce spectre est projeté sur le capteur CCD.

En ce qui concerne le capteur, nous avons eu la chance de trouver sur le playground Arduino (http://playground.arduino.cc/Main/TSL1402R) un petit programme permettant de décharger l'ensemble des photodiodes de notre TSL1402.

A partir de cet élément essentiel, nous avons élaboré un programme ***(en annexe)*** qui permet d'exploiter la lumière reçue par le capteur pour en extraire l'absorbance d'une solution en fonction de la longueur d'onde et surtout de se placer au maximum d'absorption afin d'utiliser la loi de Beer-Lambert.

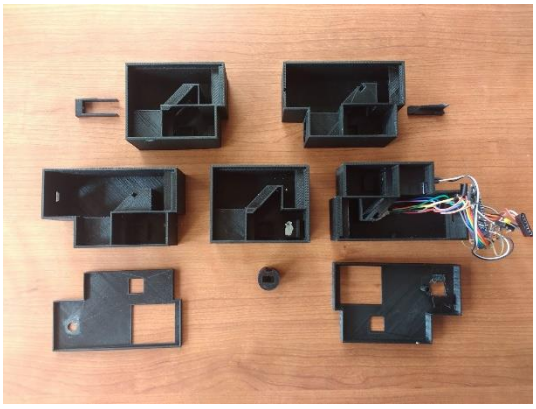
De la théorie à la pratique, il n'y a qu'un pas. Parfois, ce pas est très grand et nous avons pu nous en rendre compte lors de cette phase délicate qui consistait à faire cohabiter notre partie électronique avec la partie optique.

Dès que tout a été en place, nous avons fait des tests pour vérifier le fonctionnement du capteur CCD et l'affichage sur l'écran. Nous avons pu faire afficher la courbe, les longueurs d'ondes et avons retrouvé les valeurs des longueurs d'ondes reliées au point d'intensité maximale en comparant chaque valeur.

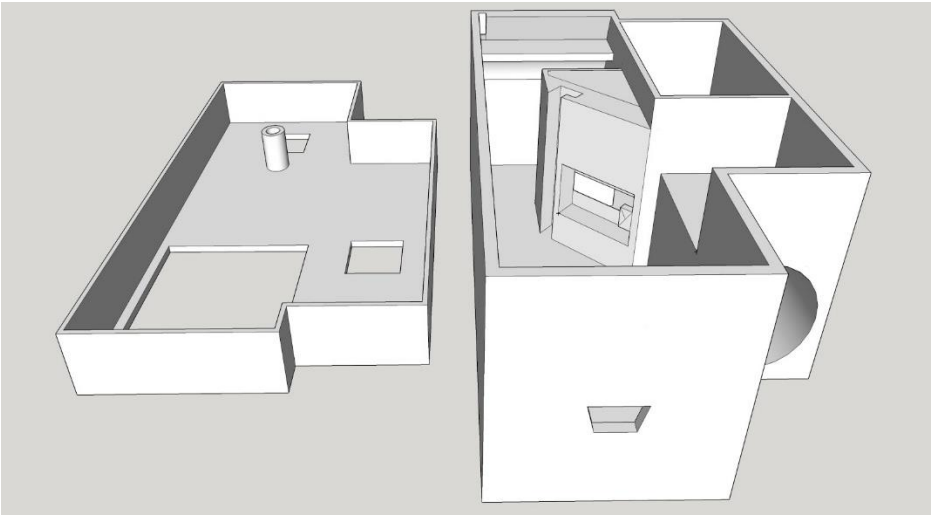
Nous avons veillé à ce que notre capteur ne recueille que le 1er ordre (animation geogebra), ainsi il n'y a pas de chevauchement entre le rouge du deuxième ordre et le bleu du premier.

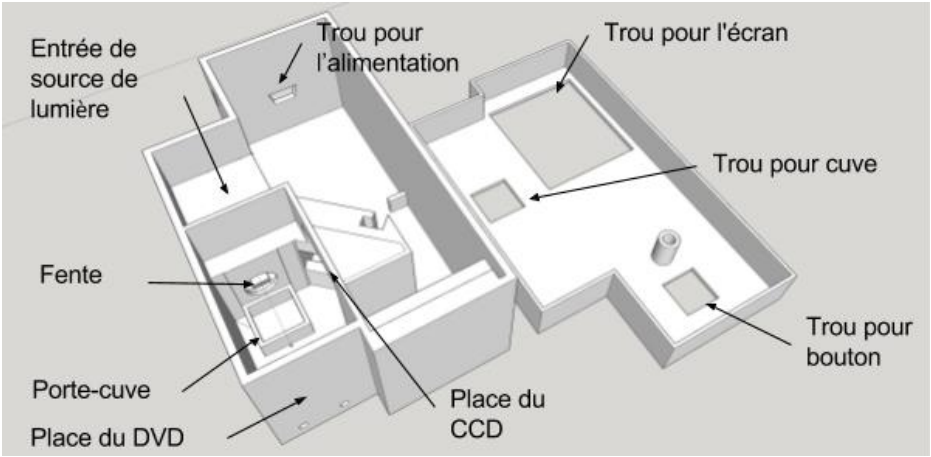
B. La conception de la nouvelle boite

La conception de la boîte du spectroGO n'a pas été une tâche simple. On a dû prendre en compte plusieurs facteurs. Le premier, et le plus important, fut de maintenir les dimensions de la boîte au minimum, afin de ne pas dépasser celles de notre référence (SpectroVis Vernier). Ensuite, on a dû prendre en compte, comme mentionné auparavant, l'animation Geogebra qui nous donne des chiffres clés sur la formation du spectre sur une surface grâce au réseau plan. Finalement, on a dû rajouter des fonctions à la boîte : la possibilité d'ajouter un milieu par lequel traversera le faisceau lumineux, la possibilité de pivoter le réseau afin que le spectre formé soit davantage sur le capteur, le positionnement de la lentille convergente de focale 20 mm, un dispositif de réglage fin du support de réseau pour l'étalonnage en longueur d'onde, dispositif de mise au point de l'image de la fente, les orifices pour la connectique etc…



Quelques modèles qui ont été réalisés





Voici deux vues du boitier qui, à l'heure actuelle, offre les meilleurs résultats

C. Ce que fait " spectroGO"

Le spectrophotomètre est donc capable de lire le spectre d'émission d'une source de lumière qui va du laser, à la lampe spectrale, en passant par la lumière blanche et le spectre d'absorption d'une espèce en solution. Pour ce dernier, il compare dans un premier temps, les valeurs d'intensité de la lumière incidente afin d'afficher la longueur d'onde pour laquelle l'intensité est maximale. Puis, il répète l'opération pour le spectre d'absorption, en déterminant et affichant pour lui aussi le lambda max. A partir de ce dernier, il mesure en permanence l'intensité transmise par la solution colorée et calcule en temps réel l'absorbance. Pour rendre ses mesures plus tangibles, l'ensemble des courbes est affiché et les valeurs d'absorbance sont également proposées et réactualisées chaque 2 secondes.

Une remarque à propos des spectres d'émissions.

Les spectres affichés sont bruts : il s'agit du spectre de la lumière vue par l'appareil de mesure, donc modifié par la sensibilité spectrale du capteur CCD, les caractéristiques du réseau, ... Il faut donc être prudent quand on interprète la forme des spectres d'émission (recherche d'un maximum d'émission, discussion de l'intensité relative de différents pics, ...).

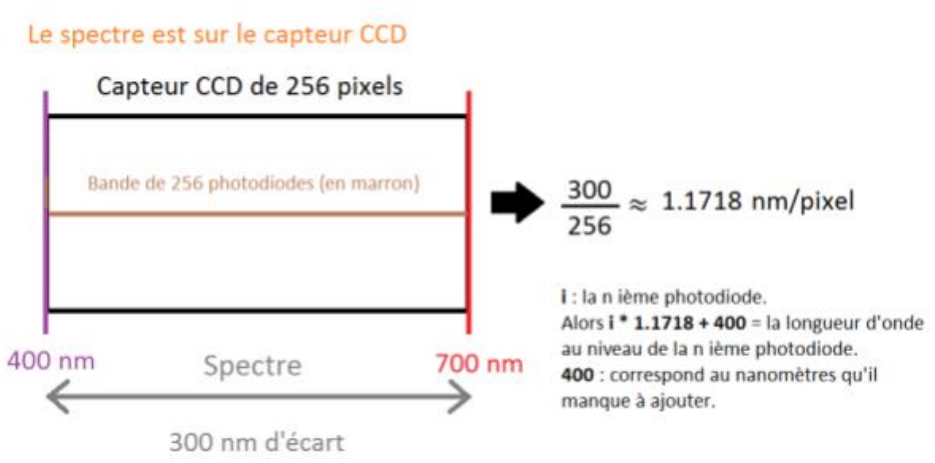
Pour corriger ce défaut, Il faudrait avoir plus que les 2ko de mémoire flash dont nous disposons sur la carte Arduino Nano, afin de déterminer et stocker la contribution de notre spectrophotomètre sur le spectre qu'il capture et la soustraire aux futures acquisitions.

III. L'OPTIMISATION

Grâce à une modélisation Geogebra de la situation, nous avons pu retrouver l'angle et la position exacte qu'il nous faut afin d'obtenir le spectre sur le capteur. Sachant que les valeurs d'intensité que lit le capteur de lumière peuvent être reliées aux longueurs d'ondes correspondantes. Ceci permet de réduire l'incertitude de la longueur d'onde affichée pour les premières mesures, mais n'évite pas le nécessaire étalonnage.

A. Auto étalonnage en intensité et en longueur d'onde

Dans un premier temps, grâce au fait que nous pouvons contrôler le temps d'intégration (c'est à dire la durée de collecte des photons) du CCD, nous pouvons contrôler l'intensité de la lumière et faire en sorte que notre capteur puisse afficher les 1023 états possibles de chaque pixel. Ainsi, pour notre spectrophotomètre, le graphique obtenu lors de la mesure du blanc possède un maximum qui affleure avec l'extrémité haute de l'écran, optimisant ainsi l'affichage et la précision.



Comment faire afficher les bonnes longueurs d'ondes ? (Schéma du calcul et de son origine ci-dessous)

La longueur d'onde est calculée de la façon suivante : Nous utilisons un capteur CCD de 256 photodiodes qui doit rendre compte des 300 nm de longueur d'onde entre 400 et 700 nm. Notre écran ne peut pas afficher toutes ces valeurs. Alors nous retrouvons combien de longueurs d'ondes par pixel nous allons afficher. Nous faisons 300/256 et nous retrouvons environ 1.1718. Nous le multiplions par le compteur i de la boucle de lecture du capteur (où i est le rang de la valeur captée par une photodiode, ex : i = 15 correspond à la 15ième photodiode qui reçoit une intensité). Puis nous ajoutons 400 pour les nanomètres qui manquent pour avoir 700nm.

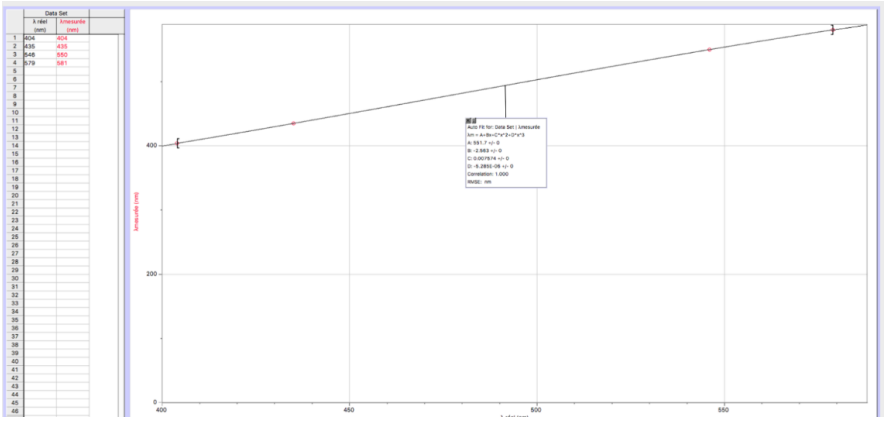
Donc i*(300/256) + 400.

Cette relation nous permet de retrouver pour chaque intensité, la longueur d'onde correspondante.

Mais celle-ci nous limite car cette installation ne nous permettra pas d'avoir des longueurs d'ondes précises au centième près (exemple du doublet de sodium qui est de 589,59 nm). Il nous faudrait un i = 161,783, malheureusement notre i est toujours un entier.

ETALONNAGE EN INTENSITE (OU COMMENT PROFITER AU MAXIMUM DES POSSIBILITES DU CAPTEUR ET DE L'ECRAN)

D'autre part, le code d'auto-étalonnage est finalement très simple : Tant que la valeur maximale de l'intensité lue pour chaque pixel est inférieure à l'intensité maximale affichable, on augmente le temps d'intégration par 50 microsecondes".



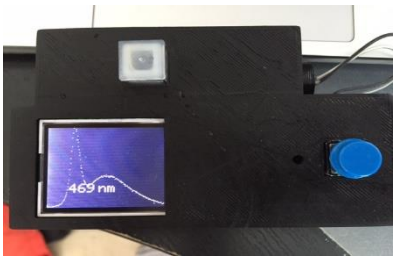
Capture d'écran du logiciel Logger Pro montrant comment on a déterminé le polynôme, celui-ci nous permet d'améliorer la précision

En utilisant le logiciel Logger Pro et sa fonction de modélisation nous avons fait la correspondance entre les lambda réels du mercure et les lambda expérimentaux mesurées par nous, ce qui nous donne un polynôme du 3ème degré. Grâce à celui-ci nous pouvons améliorer la justesse de notre spectrophotomètre.

Variables:
Intensité reçue, intensité précédente, temps d'intégration, ordonnée de mon point sur l'écran (l'intensité désirée à une longueur d'onde précise), longueur d'onde

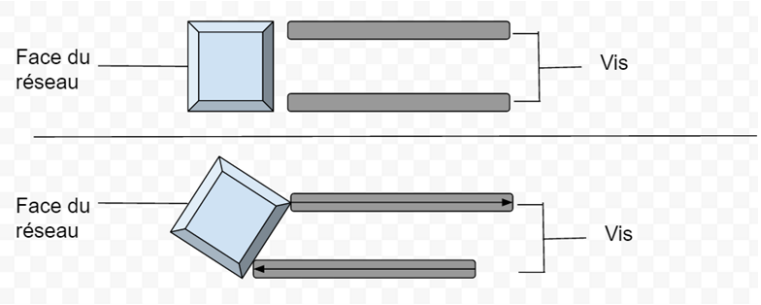
Début:
Toutes les variables sont à zéro même le temps d'intégration
Tant que "l'intensité précédente" maximale est plus petite que l'ordonnée de mon point sur écran
    Attendre le temps d'intégration en microsecondes
    Pour les 256 tours de ma boucle (Pour i allant de 1 à 256)
        Lire l'intensité reçue dans chaque photodiodes et mettre dans une liste de l'intensité
    Fin Pour
    Lire liste d'intensité
    Si l'intensité dans la liste est plus petite que celle de l'intensité la longueur d'onde suivante
        Alors on stock l'intensité de la longueur d'onde suivante dans la variable de l'intensité de la liste
        Calculer la longueur d'onde correspondante L = i*1.171875+400
    Fin Si
    Augmenter le temps d'intégration par 50 microsecondes
Fin Tant que

L'algorithme simplifié d'auto-étalonnage

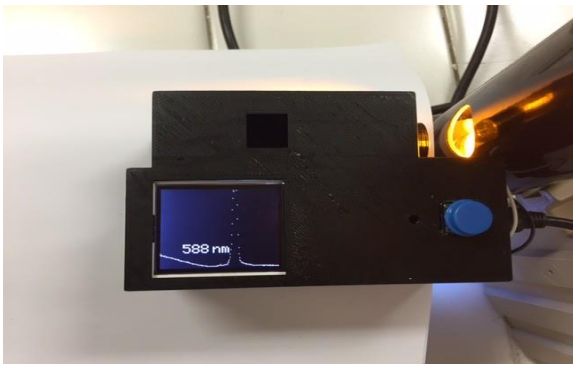


En ce qui concerne l'étalonnage en longueur d'onde, nous avons une première indication. Le fait d'avoir une diode comme source de lumière est certes un handicap pour les longueurs d'ondes proches de l'infrarouge (intensités faibles), mais elle présente un pic à 469 nm qui permet de vérifier lors de l'acquisition du spectre "blanc" que le capteur et le réseau demeurent correctement placés.

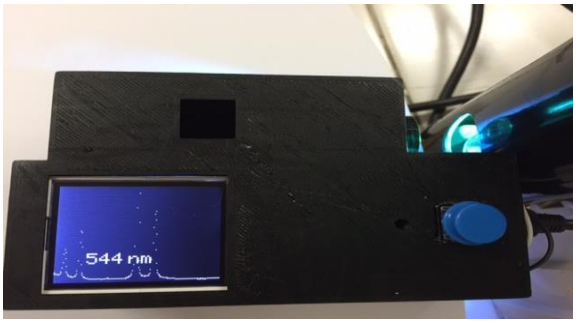
Cette stratégie très pratique n'est cependant pas suffisante pour garantir des mesures correctes pour le lycée. Nous avons donc utilisé plusieurs sources de lumière disponible dans le laboratoire. Puis, a l'aide de deux vis de réglage, nous avons pu faire correspondre la valeur des pics mesurée par spectroGO avec les valeurs attendues. Alors le réglage a pour but détalonner les longueurs d'ondes et l'intensité correspondante.



Schémas du principe



Avec une lampe à vapeur de sodium, le doublet n'est pas résolu, mais l'ordre de grandeur de la longueur d'onde est quant à lui tout à fait correct.



Pour la lampe à vapeur de mercure, le plus grand pic est fin et clairement à 544 nm, ce qui est très proche de la valeur attendue.

Une dernière confirmation avec un laser. Le spectroGO indique 533 nm pour 532nm théoriques.

B. Et les mesures dans tout ça…

LES PREMIERS RESULTATS EN SPECTROPHOTOMETRIE ET… LA DESILLUSION !

Les premières mesures qui ne s'intéressaient que superficiellement à l'intensité de la lumière en fonction de la longueur d'onde masquaient finalement un problème difficile à détecter.
En effet, malheureusement, lorsque nous tentions de vérifier la loi de Beer-Lambert, notre courbe présentait systématiquement une ordonnée à l'origine non nulle.
C'est finalement grâce à un document traitant du logiciel des spectrophotomètres CCD Oceanoptics disponible sur ce site https://phitem.univ-grenoble-alpes.fr/ que nous avons trouvé la solution.

Il s'agit du SPECTRE D'OBSCURITÉ !!!

Effectivement, dans le calcul de l'absorbance, nous considérons $A = \log \frac{I}{I_0}$ or, nous ne prenions pas en compte le fameux spectre d'obscurité qui est présent même quand le spectrophotomètre est éteint et l'orifice d'entrée de la lumière est obstrué.
En considérant ce dernier et en appelant I_{ob} l'intensité de ce spectre d'obscurité pour toutes les longueurs d'onde, l'absorbance est modifiée et devient : $A\ corrigée = \log \frac{(I - I_{ob})}{(I_0 - I_{ob})}$

Grâce à cette modification clairement visible dans le programme en annexe, la loi de Beer-Lambert est désormais vérifiée quelle que soit la couleur de la solution.

NOTRE SOLUTION FACE AU SPECTRE D'OBSCURITÉ

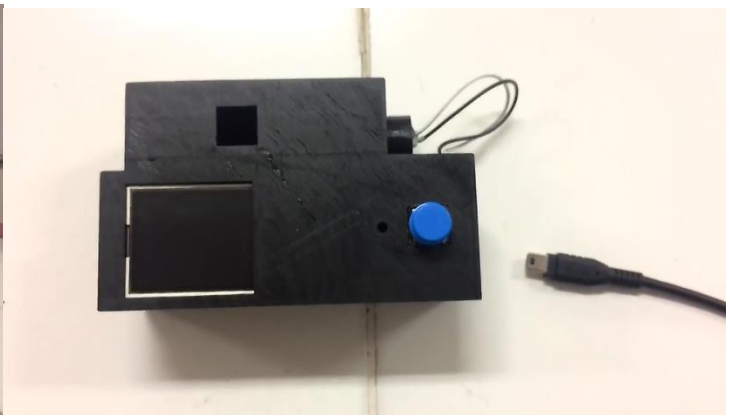
Afin d'enlever le spectre d'obscurité, nous avons créé un nouveau bloc de code qui permet de mesurer l'intensité de la lumière avec la DEL éteinte puis de stocker ces valeurs dans une liste "[IntArrayobs]". Maintenant avec cette liste nous pouvons enlever les valeurs parasites du spectre d'obscurité à chaque mesure que nous réalisons.

LA VERIFICATION EXPERIMENTALE

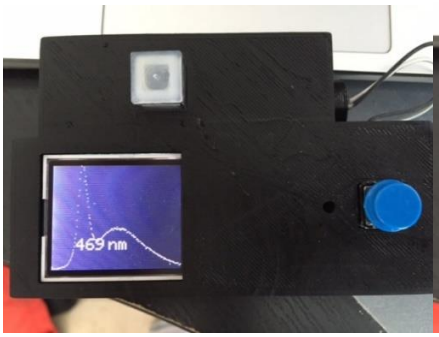
Afin de tester notre spectrophotomètre nous avons pris des solutions de permanganates de potassium de concentration connues. Nous les avons placés dans des cuves puis dans le spectrophotomètre dans le but de comparer la longueur d'onde maximale retrouvée avec celle des produits commerciaux. Dernièrement, si tout se passe bien, nous cherchons à retrouver la loi de Beer-Lambert ainsi que l'Absorbance est proportionnel à la concentration.

Voici quelques images du spectroGO et les données et les courbes qu'il affiche.

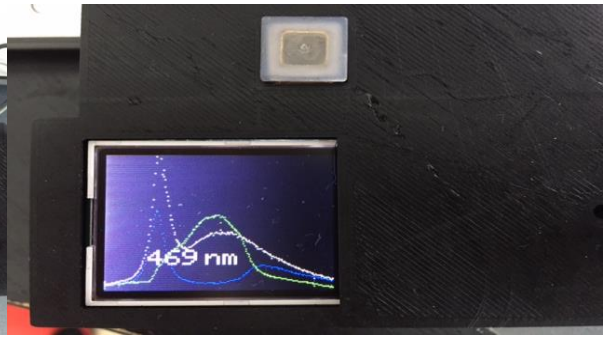
Solutions de permanganate de potassium, de plus concentré (droite) a mois concentré.



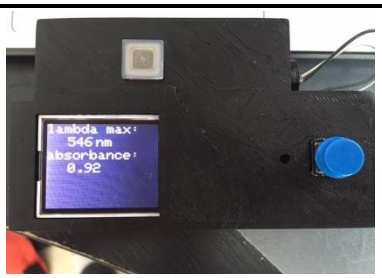
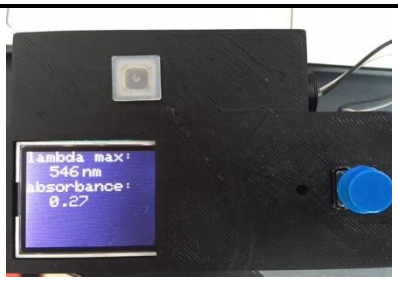
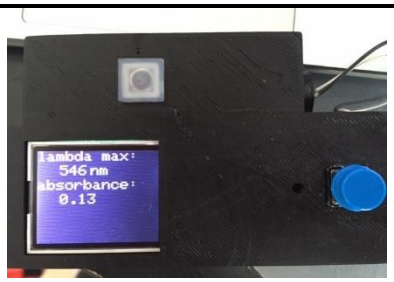
Vue du dessus du spectroGO



Le spectre de la lumière avec solvant



Le spectre d'absorption de la solution en bleu et absorbance en vert

		
Concentration de $3{,}0*10^{-4}$	*Concentration de $8{,}0*10^{-5}$*	*Concentration de $4{,}0*10^{-5}$*

Lectures permanentes de l'absorbance au lambda max (Solutions de permanganate de potassium)

C. Les caractéristiques de notre spectroGO

Notre spectrophotomètre permet de voir les spectres d'absorption en temps réel sur son écran ce qui veut dire, que l'on n'a pas besoin d'un ordinateur pour pouvoir accéder aux données collectées par le spectrophotomètre. Grâce à l'utilisation du microcontrôleur Arduino, tout le code du "spectroGO" est facilement accessible et ouvert à des modifications par l'utilisateur.

NOTRE “SPECTROGO” FACE A UN SPECTROPHOTOMETRE COMMERCIAL

	SpectroGO	***Spectrophotomètre Vernier***
Dimensions	12 cm x 12 cm x 5 cm	15 cm x 9 cm x 4 cm
Source de Lumière	Diode électroluminescente	Incandescent avec support LED
Senseur	Capteur CCD linéaire	Capteur CCD linéaire
Plage de longueur d´onde	400 - 700 nm	380 nm - 950 nm
Résolution	≅ 1.17 nm / pixel	~1 nm
Temps de scan	0,5 s	~2 s

Spécifications de notre spectrophotomètre

Pièce	**Prix**
Arduino nano	2,5 €
Capteur CCD TSL1402R	11 €
LED	0,10 €
Plaque d’essai	2 €
Réseau (1200 traits/mm) tarif unitaire	80 €
DVD (1351 traits/mm)	**Moins d’1€**
Boite	Quelques centimes
Total	95 € ou **26 €**

Tableau montrant les prix de notre matériel

Prix du SpectroVis Plus Spectrophotomètre Vernier (utilisé au Lycée)

Les caractéristiques que nous devons obtenir pour que notre spectrophotomètre soit compétitif sont nombreuses. Il doit arriver à donner les mesures les plus précises possibles tout en conservant un prix abordable comparé aux prix d´appareils similaires. Nous pouvons réduire la taille du boîtier afin de le rendre plus mobile. En plus de cela, nous cherchons à ce qu'il soit le plus autonome possible, c'est-à-dire, par exemple, qu'il n'ait pas besoin d'un ordinateur comme intermédiaire, on arrive par exemple à utiliser des batteries pour téléphone portable afin de l'alimenter. C'est pour cette raison que le calcul constant de l´absorbance ainsi que l'affichage des données et du spectre sur un écran propre au spectrophotomètre sont très importants. Il présente également un avantage non négligeable, puisque le logiciel étant libre et facile à modifier, l'interface d'utilisation est paramétrable à volonté. On peut ainsi tout à fait imaginer un TP pas à pas où les consignes seraient délivrées au fur et à mesure des étapes.

Finalement, le spectrophotomètre permettra d'analyser des espèces chimiques, avec une précision acceptable et pourra fonctionner indépendamment grâce à son écran, pour un prix de moins de 100 dollars. Cela le rend très compétitif face à un spectrophotomètre Vernier, par exemple, qui a une précision similaire et qui n'a pas d'écran indépendant pour un coût de 577 dollars.

IV. LES EVOLUTIONS, LES PERSPECTIVES, APPLICATIONS

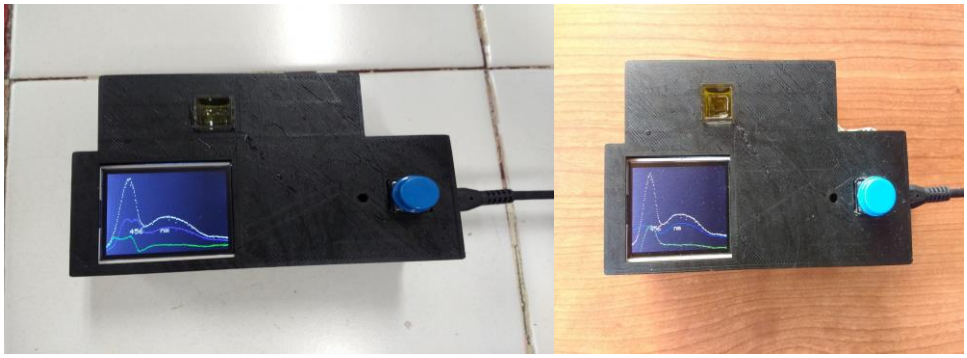
Dans un premier temps, nous voulons améliorer notre spectrophotomètre en ajoutant à notre diode électroluminescente une lampe à filament. En faisant ceci, nous augmentons l'intensité lumineuse vers les grandes longueurs d'onde, permettant ainsi d'augmenter la précision à ces longueurs d'onde.

Dans le futur, nous voulons ajouter la possibilité de sauvegarder les données collectées dans une carte SD pour qu'elles puissent être exploitées dans l'interface graphique programmée par Jose Armando. Cela nous permettra éventuellement de tracer des courbes d'étalonnage en utilisant la loi de Beer-Lambert et étudier d'une manière plus précise le spectre d'absorption et de bénéficier de plus de mémoire. Pour cela nous voulons ajouter la possibilité d'entrer des valeurs en utilisant une télécommande, nous avons déjà fait des essais mains nous n'avons pas encore réussi à l'intégrer dans le programme principal à cause de problèmes de mémoire insuffisante.

De plus, nous avons créé un menu pour que l'utilisation du spectrophotomètre soit conviviale pour les utilisateurs. C'est menu utilisateur modifiable signifiant qu'il peut être modifiée à la volonté de l'utilisateur.

Récemment la compagnie française Total nous propose un partenariat afin de créer la possibilité de travailler sur l'absorption de l'huile de vidange. Intéressé par cette offre nous avons commencé à tester notre spectrophotomètre avec de l'huile d'olive (Kirkland) et de soja (Crisol qui est une marque dominicaine).

Nous aimerions également travailler avec une carte Arduino possédant une plus grande mémoire afin de mieux gérer les spectres d'émissions.



Images des courbes prises par le spectroGO de gauche à droite l'huile d'olive et l'huile de soya.

Ce spectrophotomètre totalement modifiable pourrait nous permettre d'ajouter un système de prélèvement automatique d'échantillon. Ceci serait utile dans le cas où l'utilisateur voudrait mesurer l'absorbance de plusieurs solutions les unes à la suite des autres. Afin de faire cette action, nous avons pensé à utiliser un moteur et un porte-cuve qui permettra le déplacement des solutions devant le spectrophotomètre (c'est une idée qui est toujours en développement).

C'est un exemple d'utilisation du spectrophotomètre adaptable à de multiples situations.

V. UTILISATION PRATIQUE

A. DEL Nocives !!!

A l'heure où la lumière DEL semble être remise en cause par une étude de l'Inserm, le spectroGO permet d'éclairer les doutes sur les différentes DEL possiblement nocives.

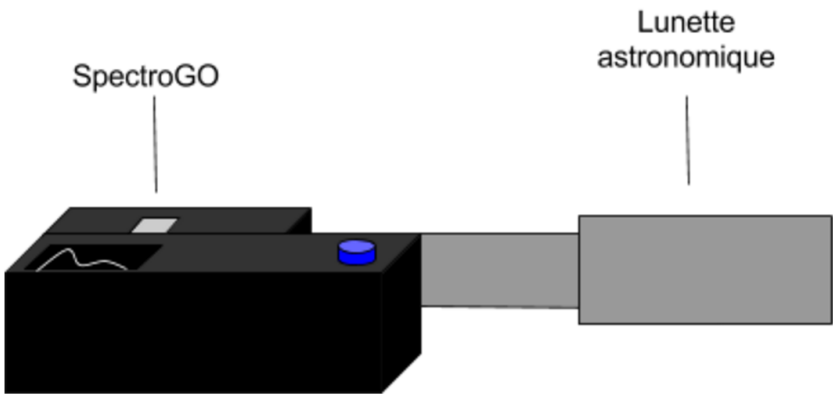
D'après l'article de l'Inserm, les DEL sont constitués des longueurs d'ondes de lumières bleues et de lumière jaune. La lumière bleue est celle qui provoque la dégénérescence de la rétine.

Comment ?

En sachant, quelles longueurs d'ondes des DEL affectent nos yeux nous pouvons déterminer si la DEL est nocive ou pas. Il suffit tout simplement de placer la DEL devant la fente du spectroGO et observer le spectre obtenu. Ce dernier affichera la longueur d'onde auxquelles l'intensité de la lumière est la plus élevée. Puis en comparant avec la longueur d'onde des DEL nocives nous pouvons déterminer si la DEL est nocive ou inoffensives.

B. Spectrospace

Lors de notre participation aux Olympiades de physique nous avons rencontré un membre du CLEA (Comité de Liaisons Enseignants et Astronomes), il a exprimé sa volonté de s'associer à nous pour développer un projet spectroSpace amateur. Nous sommes en train d'explorer la possibilité de rattacher un télescope au spectroGO pour analyser la lumière des étoiles. Il suffirait de se fixer sur une étoile avec le télescope puis de faire passer la lumière collectée par la lunette par la fente du spectroGO. Tout afin d'analyser la composition des couches superficielles des étoiles. Tout ceci est toujours une idée que nous aimerions développée dans le futur.



CONCLUSION

Après trois ans d'effort et d'amélioration constante, le spectrophotomètre a été pour nous, vraiment plus qu'un simple projet. Nous avons tous appris des choses fondamentales pour notre prochaine vie d'étudiant, comme l'importance du travail en équipe, la communication et l'autonomie et, peut-être plus que tout, la persévérance. Nous nous sommes souvent trouvés dans des moments difficiles et parfois nous ne parvenions pas à expliquer des résultats erronés, mais malgré tout cela, nous avons su garder notre calme et ne pas nous laisser démoraliser par l'adversité.

Nous avons appris à utiliser une interface Arduino et à la programmer pour qu'il interagisse avec des périphériques différents y compris un capteur CCD. Nous avons acquis la notion de spectroscopie de notre programme de Terminale S et la formule d'absorbance a désormais beaucoup plus de sens pour nous. La loi de Beer-Lambert n'est pas aussi accessible qu'il n'y paraît dès que l'on désire qu'un appareil de mesure la vérifie systématiquement. Notre parcours nous a en plus permis d'apprendre à utiliser différents logiciels, dont Logger Pro pour les mesures, Sketchup 3D pour créer nos pièces en 3 dimensions et Geogebra afin de modéliser une situation réelle dans le plan.

Enfin, nous avons atteint notre objectif : nous avons conçu un spectrophotomètre qui a des caractéristiques tout à fait honorables pour une utilisation en lycée et ce, à un prix relativement bas comparé aux spectrophotomètres commerciaux. Evidemment, notre spectroGO n'est pas "parfait". C'est un modèle simplifié, mais cela le rend sans doute plus accessible plus maniable, plus abordable et plus configurable car le code sera libre de toutes modifications.

Cela a vraiment été une aventure pour nous tous et nous espérons qu'elle ne se termine pas trop vite. La collaboration avec TOTAL nous incite à penser que cette aventure va se prolonger. La société Dagoma (créateur d'imprimantes 3D http://www.dagoma.fr/) va peut-être commercialiser notre "spectroGO" après sa phase de développement sous la forme d'une BOX.

BIBLIOGRAPHIE

- Nos cours de la classe de Seconde, Première S et Terminale S.
- http://tomodori.com/wikitomo/index.php?title=PMAEL:_Spectre_de_la_lumi%C3%A8re_produite_par_des_LED_et_son_efficacit%C3%A9
- http://www.optometrics.com/reflection-gratings
- http://www.vernier.com/products/sensors/spectrometers/visible-range/svis-pl/

- https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9seau_de_diffraction
- http://physique-eea.ujf-grenoble.fr/intra/Organisation/CESIRE/OPT/DocsOptique/Notices/SpectroCCD.pdf
- http://playground.arduino.cc/Main/TSL1402R
- http://forum.arduino.cc/index.php?topic=198881.0
- http://tomodori.com/wikitomo/index.php?title=PMAEL:_Spectre_de_la_lumière_produite_par_des_LED_et_son_efficacité
- https://media4.obspm.fr/public/FSU/pages_interference/impression.html

ANNEXE DU PROGRAMME QUI UTILISAIT NOTRE PREMIERE VERSION DU SPECTROGO AVEC DES LEGO MINDSTORMS.

ANNEXE : UNE BONNE PARTIE DU PROGRAMME QU'UTILISE ACTUELLEMENT NOTRE SPECTROGO :

```
// lecture parallèle d'un capteur CCD TSL1402R (de 256 photodiodes) pour exploiter l'absorbance d'une solution colorée entre 400 et 700 nm
//-----------------------------------------------------------------------------------------
#include <TFT.h> // bibliothèques nécessaires
#include <SPI.h>
#include <math.h>
// définition des sorties
#define cs   10
#define dc   9
#define rst 8
// paramètre pour changer la fréquence de calcul du microcontrôleur :
const unsigned char PS_32 = (1 << ADPS2) | (1 << ADPS0);
const unsigned char PS_128 = (1 << ADPS2) | (1 << ADPS1) | (1 << ADPS0);
int CLKpin = 4;  // signal de décharge (clock pulse)
int SIpin = 5;  // SI (serial-input) entrée série
int AOpin1 = 1; // sortie analogique 1
int AOpin2 = 2; // sortie analogique 2
int IntArray[256];// stockage des valeurs de chaque photodiodes dans une liste sous forme d'entiers de 0 à 1023 pour le solvant
int IntArrayab[256];// stockage des valeurs de chaque photodiodes dans une liste sous forme d'entiers de 0 à 1023 pour la solution
int a = 0; // paramètre de boucle
int spectobscur = 40; //valeur donnée par le capteur quand il est dans l'obscurité
float I0vmaxi = 0;// vrai maximum I0
int LmaxI0 = 0; // Lambda max de I0
float amax = 0; //Absorbance max en indice
float vamax = 0; // Absorbance max absolue
float absor = 0; // l'absorbance en temps réel
float I0maxi = 0;
float Ic = 0;
float I0c = 0;
const int bouton = 12;
int etatBouton;
int imax = 0;
int facteurintegration = 0;
int xPos = 0; //avant 10
TFT TFTscreen = TFT(cs, dc, rst);
void setup()
{
 pinMode(bouton, INPUT); //le bouton est une entrée
 etatBouton = HIGH;
 Serial.begin(9600);
 TFTscreen.setTextSize(2);
 TFTscreen.begin();
```

```
TFTscreen.background(0, 0, 0);
pinMode(CLKpin, OUTPUT);
pinMode(SIpin, OUTPUT);
ADCSRA &= ~PS_128;
ADCSRA |= PS_32;
for ( int i = 0; i < 7; i++ )
{
        digitalWrite(i, LOW);
}
for (int i = 0; i < 260; i++)
{
        ClockPulse();
}
digitalWrite(SIpin, HIGH);
ClockPulse();
digitalWrite(SIpin, LOW);
for (int i = 0; i < 260; i++)
{
  ClockPulse();
}
do {
  delayMicroseconds(facteurintegration); // c'est ici que l'on modifie le temps d'intégration
  digitalWrite(SIpin, HIGH);
        ClockPulse();
        digitalWrite(SIpin, LOW);
        for (int i = 0; i < 128; i++)
        {
        delayMicroseconds(20);
        IntArray[i] = analogRead(AOpin1) - spectobscur; // vidage des photodiodes auxquelles on
retranche spetrobscure
    IntArray[i + 128] = analogRead(AOpin2) - spectobscur;
        //Serial.print(IntArray[i]); Serial.print(";");
        //Serial.println("");
        ClockPulse();
        }
        digitalWrite(SIpin, HIGH);
        ClockPulse();
        digitalWrite(SIpin, LOW);
        for (int i = 0; i < 256; i++)
        {
    I0maxi = IntArray[i]; // lecture de la liste I0
    a = i * 1.172;
        if (I0maxi > I0vmaxi) { // condition sur valeur max de I0
        I0vmaxi = I0maxi; // stockage de la valeur max dans une variable
      LmaxI0 = a + 400;
        //Serial.println(IntArray[i]);-
```