

# Table des matières

<b>Résumé</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>iv</b>
<b>Table des matières</b>	<b>v</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>ix</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>x</b>
<b>Liste des symboles</b>	<b>xvii</b>
Variables . . . . .	xvii
Opérateurs . . . . .	xix
Notation . . . . .	xix
<b>Liste des abréviations</b>	<b>xx</b>
<b>Remerciements</b>	<b>xxi</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Électrochimie - Notions de base</b>	<b>3</b>
1.1 Définition . . . . .	3
1.2 Voltampérométrie cyclique . . . . .	6
1.2.1 Électrodes . . . . .	6
1.2.2 Tension d'excitation . . . . .	7
1.2.3 Courbes de VC . . . . .	8
1.2.4 Courbes de fond . . . . .	11
1.3 Potentiostats . . . . .	13
1.3.1 Appareils utilisés . . . . .	14
1.4 Exemple de signaux analysés . . . . .	16
1.5 Techniques actuelles - Caractérisation des pics . . . . .	19
1.5.1 Technique d'extrapolation . . . . .	19
1.5.2 Dérivation . . . . .	21
1.5.3 Caractérisation de la concentration . . . . .	28
1.5.4 Régression sur composantes principales (PCR) . . . . .	31
1.5.5 Ajustement de gaussienne . . . . .	32
1.5.6 Conclusion . . . . .	33

<b>2</b>	<b>Algorithme de 2<sup>e</sup> ordre - Notions de base</b>	<b>34</b>
2.1	Projection dans le sous-espace orthogonal . . . . .	34
2.2	Adaptation de MUSIC pour lidar . . . . .	37
2.2.1	Signaux utilisés . . . . .	37
2.2.2	Remplacement de la matrice de corrélation . . . . .	38
2.2.3	Matrice de conditionnement . . . . .	40
2.2.4	Projecteur dans l'espace bruit . . . . .	41
2.2.5	Génération du pseudo-spectre . . . . .	44
2.2.6	Performances . . . . .	45
2.3	Conclusion . . . . .	46
<b>3</b>	<b>Algorithme de 2<sup>e</sup> ordre et la voltampérométrie cyclique</b>	<b>47</b>
3.1	Intérêt de l'adaptation . . . . .	47
3.2	Validation des hypothèses . . . . .	50
3.2.1	Caractéristiques des pics en voltampérométrie cyclique . . . . .	50
3.2.2	Répétitions du signal en VC . . . . .	55
3.2.3	Amplitude des pics en VC . . . . .	59
3.2.4	Effet de la courbe de fond sur les résultats . . . . .	60
3.3	Conclusion . . . . .	65
<b>4</b>	<b>Méthodes d'approximation de la courbe de fond</b>	<b>66</b>
4.1	Méthodes actuelles . . . . .	66
4.1.1	Approximation linéaire . . . . .	66
4.1.2	Soustraction de courbe de référence . . . . .	67
4.1.3	CV pulsée . . . . .	68
4.1.4	Approximation par spline . . . . .	71
4.1.5	Approximation polynomiale itérative . . . . .	72
4.2	Hypothèses et prétraitement . . . . .	75
4.3	Méthodes proposées . . . . .	76
4.3.1	Approximation polynomiale itérative avec sections protégées . . . . .	76
4.3.2	Approximation polynomiale itérative avec sections protégées pondérées . . . . .	79
4.3.3	Approximation polynomiale itérative par poids . . . . .	81
4.4	Optimisations . . . . .	83
4.4.1	Analyse de la dérivée . . . . .	83
4.5	Comparaison des méthodes . . . . .	86
4.5.1	Simulateur de courbe de fond . . . . .	86
4.5.2	Comparaison des performances . . . . .	88
4.6	Conclusion . . . . .	96
<b>5</b>	<b>Adaptation de MUSIC à la VC</b>	<b>97</b>
5.1	Hypothèses . . . . .	97
5.2	Analyse des paramètres . . . . .	98
5.2.1	Effet de l'amplitude de la gaussienne . . . . .	98
5.2.2	Analyse des vecteurs propres . . . . .	100
5.2.3	Effet de la position des gaussiennes . . . . .	103
5.2.4	Effet de la largeur des gaussiennes . . . . .	106
5.2.5	Conclusions . . . . .	107
5.3	Pseudo-spectrogramme . . . . .	108

5.3.1	Définition . . . . .	108
5.3.2	Pseudo-spectrogramme par conditionnement gaussien . . . . .	109
5.3.3	Pseudo-spectrogramme par lissage . . . . .	110
5.4	Sélection des vecteurs propres . . . . .	112
5.4.1	Matrice de conditionnement rectangulaire $\mathbf{G}_1$ . . . . .	112
5.4.2	Matrice de conditionnement gaussienne $\mathbf{G}_3$ . . . . .	114
5.5	Choix du type de conditionnement utilisé . . . . .	119
5.6	Interprétation du pseudo-spectrogramme . . . . .	120
5.6.1	Détection de la position . . . . .	121
5.6.2	Détection de la largeur . . . . .	123
5.6.3	Détection de l'amplitude . . . . .	123
5.7	Conclusion . . . . .	123
<b>6</b>	<b>Résultats et comparaisons</b> . . . . .	<b>125</b>
6.1	Méthodes comparées . . . . .	125
6.1.1	Méthodes de détection de la position des pics . . . . .	125
6.1.2	Méthodes de caractérisation du signal . . . . .	126
6.1.3	Méthodes de comparaisons . . . . .	127
6.2	Signaux simulés - Pics isolés . . . . .	128
6.2.1	Pic unique . . . . .	128
6.2.2	Pics d'amplitudes différentes . . . . .	131
6.2.3	Pics avec chevauchement . . . . .	132
6.2.4	Signal contenant 5 pics . . . . .	135
6.2.5	Conclusion - pics isolés simulés . . . . .	137
6.3	Résultats expérimentaux . . . . .	138
6.3.1	Ferrocyanure . . . . .	138
6.3.2	Dopamine . . . . .	142
6.4	Conclusion - résultats expérimentaux . . . . .	147
	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>149</b>
<b>A</b>	<b>Circuits développés</b> . . . . .	<b>155</b>
A.1	Système NI . . . . .	155
A.2	Potentiostat haute fréquence . . . . .	156
A.3	Potentiostat compact . . . . .	157
<b>B</b>	<b>Définition du SNR</b> . . . . .	<b>159</b>
<b>C</b>	<b>Algorithme itératif de décomposition en vecteurs propres</b> . . . . .	<b>161</b>
<b>D</b>	<b>Autres méthodes de suppression de la courbe de fond explorées et rejetées</b> . . . . .	<b>163</b>
D.1	Suppression linéaire séquentielle . . . . .	163
D.2	Double mesure du courant . . . . .	166
<b>E</b>	<b>Analyse et comparaison des méthodes non retenues de sélection des vecteurs propres</b> . . . . .	<b>168</b>
E.1	Sélection des vecteurs propres avec $\mathbf{G}_3$ . . . . .	168
E.1.1	Sélection par itérations ou valeurs propres . . . . .	168

E.1.2	Sélection par la somme . . . . .	168
E.1.3	Sélection par la somme pondérée . . . . .	169
E.1.4	Sélection par distance inter maximum . . . . .	170
E.1.5	Optimisations . . . . .	171
<b>F</b>	<b>Analyse et comparaison des méthodes d'interprétation du PSG</b>	<b>172</b>
F.1	Détection de la position . . . . .	172
F.1.1	Maximum . . . . .	172
F.1.2	Sommation . . . . .	173
F.1.3	Multiplication . . . . .	174
F.1.4	Méthode retenue . . . . .	175
F.2	Détection de l'amplitude . . . . .	176
F.2.1	Méthode directe . . . . .	176
F.2.2	Méthode par valeur propre . . . . .	176
F.2.3	Méthode par sommation pondérée . . . . .	176
F.2.4	Méthode par optimisation . . . . .	177
F.2.5	Comparaison des méthodes . . . . .	178
	<b>Bibliographie</b>	<b>179</b>

# Liste des tableaux

3.1	Largeurs des gaussiennes obtenues lors de l'estimation des modèles avec les pics de VC pour différentes concentrations de ferrocyanure. . . . .	53
4.1	Coefficient de détermination ( $R^2$ ) de la régression obtenue à partir des approximations d'amplitudes selon les différentes méthodes. . . . .	93
4.2	Coefficient de détermination ( $R^2$ ) de la régression obtenue à partir des approximations d'amplitudes selon les différentes méthodes. . . . .	96

# Liste des figures

1.1	Représentation graphique de la réaction d'oxydoréduction de l'eau par électrolyse.	4
1.2	Résumé des différentes techniques électrochimiques. . . . .	5
1.3	Disposition des électrodes pour la VC. . . . .	6
1.4	Tension d'excitation appliquée entre les électrodes. . . . .	7
1.5	Exemple de diagramme de VC pour le ferrocyanure [34]. . . . .	8
1.6	Exemple de diagramme de VC où plusieurs réactions électrochimiques se produisent et effet de la fréquence de balayage sur la mesure du courant. (a) : $S_r = 100 \frac{mV}{s}$ , (b) : $S_r = 10 \frac{mV}{s}$ [8]. . . . .	10
1.7	Exemple de l'effet des électrodes sur le courant mesuré [52]. . . . .	10
1.8	(a) Exemple de courbe $i_{CF}(t)$ . (b) Exemple de courbe $i_{CF}(v)$ . (c) Exemple de courbe $i_{CF}(t) + i_p(t)$ . (d) Exemple de courbe $i_{CF}(v) + i_p(v)$ . . . . .	11
1.9	(a) $o(t)$ , section de $i_p(t)$ reliée à l'oxydation. (b) $r(t)$ , section de $i_p(t)$ reliée à la réduction. . . . .	12
1.10	Schéma fonctionnel simplifié d'un potentiostat. . . . .	13
1.11	(a) Amplificateur non-inverseur avec résistance shunt. (b) Amplificateur transimpédance. . . . .	14
1.12	Exemple de potentiostat commercial. . . . .	14
1.13	(a) Octentiostat. (b) Canal analogique. (c) Vue interne de l'octentiostat. . . . .	15
1.14	Schéma fonctionnel simplifié d'un canal de l'octentiostat. . . . .	15
1.15	Courbe expérimentale de dopamine de concentration de $10 \frac{mM}{L}$ sur électrodes de carbone. (a) Graphique $i(v)$ . (b) Graphique $i(t)$ . . . . .	16
1.16	Courbe expérimentale de dopamine de concentration de $10 \frac{mM}{L}$ sur électrodes de carbone doublement polymérisées. (a) Graphique $i(v)$ . (b) Graphique $i(t)$ . . . . .	17
1.17	Courbe expérimentale de ferrocyanure sur électrodes d'or. (a) Graphique $i(v)$ . (b) Graphique $i(t)$ . . . . .	18
1.18	Technique d'extrapolation appliquée à la courbe de la figure 1.17. (a) Mesure du pic d'oxydation. (b) Mesure du pic de réduction. . . . .	20
1.19	Technique manuelle appliquée à la courbe 1.15 (a) Mesure du pic d'oxydation. (b) Mesure du pic de réduction. . . . .	21
1.20	Comparaison des différentes méthodes de lissage des courbes pour un SNR de 32 dB. . . . .	23
1.21	Comparaison des différentes méthodes de lissage des courbes pour un SNR de 25 dB. . . . .	24
1.22	Identification des maximums par passage par zéro en fonction des différentes techniques de calcul de la dérivée pour un SNR de 32 dB. . . . .	25
1.23	Identification des maximums par passage par zéro en fonction des différentes techniques de calcul de la dérivée pour un SNR de 25 dB. . . . .	26

1.24	(a) Signal $\mathbf{i}$ en rouge et $\mathbf{i}_p$ en vert. (b) Dérivée première de $\mathbf{i}$ et $\mathbf{i}_p$ . (c) Dérivée seconde de $\mathbf{i}$ et $\mathbf{i}_p$ . [43]	27
1.25	(a) Signal $\mathbf{i}_p$ contenant 2 gaussiennes (b) Dérivée première de $\mathbf{i}_p$ . (c) Dérivée seconde de $\mathbf{i}_p$ . (d) Troisième dérivée de $\mathbf{i}_p$ . [43]	27
1.26	$\mathbf{i}_p$ pour différentes concentrations de sérotonine et relation entre $\hat{a}_k$ et $\rho$ . (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5, (d) 2.0, (e) 2.5, (f) 3.0, (g) 4.0, (h) 5.0 $\frac{\mu M}{L}$ . [11]	28
1.27	Analyse de $\hat{a}_k''$ pour déterminer $\rho$ . (a) $\mathbf{i}$ . (b) $\mathbf{i}''$ [12].	30
2.1	(a) Pseudo-spectre par l'algorithme MUSIC pour (b) deux sources situées aux angles $60^\circ$ et $90^\circ$ [22].	37
2.2	Exemple de signal lidar où $M = 500; N = 8; K = 7$ .	38
2.3	Représentation graphique de a) $\mathbf{X}^\top \mathbf{X}$ et b) $\mathbf{Z}_x$ .	39
2.4	Signal analysé. $K = 3, M = 200, N = 12, w = 5$ .	41
2.5	Pseudo-spectre résultant du bon dimensionnement de $\Psi_s$ .	42
2.6	Pseudo-spectre résultant du sous-dimensionnement de $\Psi_s$ .	42
2.7	Pseudo-spectre résultant du sur-dimensionnement de $\Psi_s$ .	42
2.8	Valeurs propres associées aux vecteurs propres.	43
2.9	Pseudo-spectre $\delta$ obtenu à partir du signal de la figure 2.2 pour lequel $K = 7$ .	44
2.10	(a) Signal $\mathbf{X}$ , $\tau_K = [40, 70, 76]$ , $N = 8, M = 100, L = 100, K = 3$ et SNR = 10 dB. (b) Pseudo-spectre $\delta$ , $\hat{\tau}_K = [40, 70, 76]$ .	45
2.11	(a) Signal $\mathbf{X}$ , $\tau_K = [40, 70, 90]$ , $N = 8, M = 100, K = 3, L = 200$ et SNR = 0 dB. (b) Pseudo-spectre $\delta$ , $\hat{\tau}_K = [40, 70, 90]$ .	46
3.1	Courbes de différentes concentrations de ferrocyanure en utilisant des électrodes en or obtenues avec l'octentiostat.	48
3.2	Courant isolé des pics d'oxydoréduction, $\mathbf{i}_p$ , pour différentes concentrations de sérotonine. Encadré : relation entre l'amplitude des pics mesurée, $\hat{a}_k$ , et la concentration, $\rho$ . (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5, (d) 2.0, (e) 2.5, (f) 3.0, (g) 4.0, (h) 5.0 $\frac{\mu M}{L}$ . [11]	49
3.3	Superposition des mesures de courant de VC du ferrocyanure (a) associées à la période d'oxydation pour plusieurs cycles; (b) associées à la période de réduction pour plusieurs cycles.	51
3.4	Demi-cycle d'oxydation de VC du ferrocyanure. (a) Rouge - Courbe de courant initiale. Bleu - Courbe utilisée pour l'approximation polynomiale. Noir - Approximation polynomiale de la CF. (b) Pic de VC isolé par approximation de la CF.	51
3.5	Superposition des pics (a) d'oxydation; (b) de réduction, isolés par approximation de la CF pour différentes concentrations de ferrocyanure.	52
3.6	Exemples d'ajustement de courbe gaussienne sur les pics isolés.	52
3.7	Exemple de signal $\mathbf{x}$ contenant un pic gaussien. $\tau_k = 60, K = 1, w = 8$ .	53
3.8	(a) Pseudo-spectre, $w_x = w_\nu = 8, Q = 1$ . (b) Pseudo-spectre, $w_x = w_\nu = 8, Q = 2$ . (c) Pseudo-spectre, $w_x = 8 \neq w_\nu = 5, Q = 1$ . (d) Pseudo-spectre, $w_x = 8 \neq w_\nu = 5, Q = 2$ .	54
3.9	Séquence de plusieurs cycles de la courbe de courant obtenue avec une solution contenant 1 $\frac{mM}{L}$ de dopamine.	55
3.10	Résultats de VC du ferrocyanure obtenus avec le circuit sans filtre sur la commande.	57

3.11	Résultats de VC du ferrocyanure obtenus avec le circuit avec filtre sur la commande. . . . .	57
3.12	(a) Variation de l'amplitude du pseudo-spectre selon $C$ et le SNR. (b) Variation du rapport de différence de l'amplitude du pseudo-spectre selon $C$ et le SNR. . . . .	58
3.13	Superposition de plusieurs cycles de pics d'oxydation de la dopamine isolés par approximation de la CF. . . . .	59
3.14	(a) Signal contenant seulement une gaussienne. (b) $\delta$ associé. $Q = 1$ . . . . .	60
3.15	(a) Gaussienne superposée à une CF. (b) $\delta$ associé. $Q = 1$ . . . . .	60
3.16	(a) Gaussienne superposée à une CF prononcée. (b) $\delta$ associé. $Q = 2$ . . . . .	61
3.17	(a) $Z_x$ résultant d'une seule gaussienne. (b) $Z_x$ résultant d'une gaussienne superposée à une CF. . . . .	61
3.18	(a) 7 premiers vecteurs propres pondérés résultant de la décomposition d'une seule gaussienne. (b) 7 premiers vecteurs propres pondérés résultant de la décomposition d'une gaussienne superposée à une CF. . . . .	62
3.19	(a) Signal contenant une gaussienne superposée à une CF. (b) $\delta$ associé. $Q = 6$ . . . . .	63
3.20	(a) Signal contenant une gaussienne superposée à une CF. (b) $\delta$ associé. $Q = 10$ . . . . .	63
3.21	Décalage avant du maximum du pic provoqué par l'augmentation de la pente de la CF. . . . .	64
3.22	Décalage arrière du maximum du pic provoqué par l'augmentation de l'amplitude du pic superposé sur une CF fixe. . . . .	64
4.1	Comparaison des méthodes d'approximations linéaires sur courbe simulée [45]. . . . .	67
4.2	(a) Voltampérométrie pulsée. (b) Voltampérométrie pulsée différentielle. (c) Voltampérométrie par palier. (d) Voltampérométrie pulsée par onde carrée. [24] . . . . .	69
4.3	Exemple de résultat idéal obtenu par SWV/DPV [5]. . . . .	70
4.4	Exemple de résultat fréquemment obtenu par SWV/DPV [1]. . . . .	70
4.5	(a) Exemple d'approximation de la CF par la méthode des splines [48]. (b) Comparaison de l'approximation de la CF en fonction du type de spline [20]. . . . .	71
4.6	(a) Voltamogramme initial. (b) Modification itérative du signal. (c) : (1) $i$ , (2) $\hat{i}_{CF}$ , (3) $\hat{i}_p$ . [19] . . . . .	73
4.7	Approximation de la CF pour une courbe contenant $5 \pm 0.1 \frac{ng}{L}$ de Pb(II) : (a) Superposition de $i$ et $\hat{i}_{CF}$ , (b) $\hat{i}_p$ . Approximation de la CF pour une courbe contenant $25 \pm 0.1 \frac{ng}{L}$ de Pb(II) : (c) Superposition de $i$ et $\hat{i}_{CF}$ , (d) $\hat{i}_p$ . [19] . . . . .	74
4.8	(a) $i$ . (a) Courbes $i_o$ obtenues de (a). (c) Courbes $i_r$ obtenues de (a). . . . .	75
4.9	(a) Superposition de $i_s$ et $\hat{i}_{CF}$ . (b) $\hat{i}_p$ obtenu selon l'approximation polynomiale itérative. . . . .	76
4.10	Superposition des approximations polynomiales des itérations menant à $\hat{i}_{CF}$ . . . . .	77
4.11	Comparaison de $\hat{i}_p$ obtenu avec l'algorithme initial versus l'algorithme modifié. . . . .	77
4.12	(a) Superposition des approximations polynomiales des itérations et (b) superposition de $i_s$ et $\hat{i}_{CF}$ obtenus avec l'algorithme à sections protégées. . . . .	78
4.13	Comparaison des $\hat{i}_{CF}$ obtenus avec sections protégées et sections protégées pondérées lorsque le pic est en fin signal. . . . .	79
4.14	Exemple de courbe pour laquelle l'algorithme avec sections protégées sous-estime $\hat{a}_k$ et l'algorithme avec sections protégées pondérées surestime $\hat{a}_k$ . . . . .	80
4.15	(a) Comparaison des estimations de la CF obtenues avec les trois méthodes proposées. (b) Exemple de distribution des poids associés aux points. . . . .	82
4.16	Approximation de la CF d'une courbe obtenue avec la dopamine (a) sans; (b) avec analyse de la dérivée. . . . .	83

4.17	Pics de courant isolés (a) d'oxydation; (b) de réduction selon les différentes méthodes. . . . .	85
4.18	Approximation de la CF d'une courbe obtenue avec du FeCN avec optimisation. . . . .	85
4.19	Représentation circuit commune de l'impédance d'un liquide. . . . .	86
4.20	Exemples de courbes simulées générées par le simulateur. . . . .	87
4.21	Distribution statistique du pourcentage d'erreur d'amplitude pour les 5000 courbes simulées (a) d'oxydation; (b) de réduction ayant un SNR de 60 dB et obtenu sans utiliser l'optimisation par analyse de la dérivée. . . . .	88
4.22	Distribution statistique du pourcentage d'erreur d'amplitude pour les 5000 courbes simulées (a) d'oxydation; (b) de réduction ayant un SNR de 60 dB et obtenu en utilisant l'optimisation par analyse de la dérivée. . . . .	89
4.23	Distribution statistique de la distance entre $\hat{i}_p$ et $i_p$ pour 5000 courbes simulées (a) d'oxydation; (b) de réduction ayant un SNR de 60 dB et obtenu en n'utilisant pas l'optimisation par analyse de la dérivée. . . . .	90
4.24	Distribution statistique de la distance entre $\hat{i}_p$ et $i_p$ pour 5000 courbes simulées (a) d'oxydation; (b) de réduction ayant un SNR de 60 dB et obtenu en utilisant l'optimisation par analyse de la dérivée. . . . .	91
4.25	Distribution statistique du pourcentage d'erreur de la pente pour 1000 courbes simulées (a) d'oxydation; (b) de réduction ayant un SNR de 60 dB et obtenu en n'utilisant pas l'optimisation par analyse de la dérivée. . . . .	92
4.26	Distribution statistique du pourcentage d'erreur de la pente pour 1000 courbes simulées (a) d'oxydation; (b) de réduction ayant un SNR de 60 dB et obtenu en utilisant l'optimisation par analyse de la dérivée. . . . .	93
4.27	Distribution statistique du pourcentage d'erreur d'amplitude pour les 5000 courbes simulées ayant (a) 60 dB; (b) 26 dB de SNR. . . . .	94
4.28	Distribution statistique de la distance entre $\hat{i}_p$ et $i_p$ pour 5000 courbes simulées ayant (a) 60 dB; (b) 26 dB de SNR. . . . .	95
4.29	Distribution statistique du pourcentage d'erreur de la pente pour 1000 courbes simulées ayant (a) 60 dB; (b) 26 dB de SNR. . . . .	95
5.1	Variation de l'amplitude (a) du pseudo-spectre; (b) de la valeur propre en fonction de l'amplitude du signal. . . . .	98
5.2	Comparaison du coefficient de variation obtenu par la mesure d'amplitude directe et par valeur propre en fonction de l'amplitude du pic. . . . .	99
5.3	Vecteurs propres obtenus avec $\mathbf{G}_3$ , $K = 1$ et SNR de (a) 60 (b) 26 dB. . . . .	101
5.4	Vecteurs propres obtenus avec $\mathbf{G}_3$ , $K = 2$ (a) sans; (b) avec chevauchement. . . . .	101
5.5	Vecteurs propres pondérés pour $\mathbf{G}_1$ , $K = 1$ et SNR de 60 dB. (b) Zoom. . . . .	103
5.6	Vecteurs propres pondérés pour $\mathbf{G}_1$ , $K = 2$ (a) sans; (b) avec chevauchement. . . . .	103
5.7	Superposition des pseudo-spectres obtenus avec (a) $\mathbf{G}_3$ ; (b) $\mathbf{G}_1$ pour différentes positions $\tau_1 \in \{1, 5, 10, 20, 30, \dots, 180, 190, 195, 199\}$ . . . . .	104
5.8	Superposition des $M$ colonnes de $\mathbf{Z}_x$ pour $\mathbf{G}_3$ et (a) $\tau_1 = 100$ ; (b) $\tau_1 = 1$ . . . . .	104
5.9	Superposition des $M$ colonnes de $\mathbf{Z}_x$ pour $\mathbf{G}_1$ et (a) $\tau_1 = 100$ ; (b) $\tau_1 = 1$ . . . . .	105
5.10	Vecteurs propres pondérés pour $\tau_1 = 1$ avec (a) $\mathbf{G}_3$ ; (b) $\mathbf{G}_1$ . . . . .	105
5.11	Superposition des signaux $\mathbf{x}$ où $w_1 \in \{3, 4, 5, \dots, 29, 30\}$ et SNR = 60dB. . . . .	106
5.12	Variation de l'amplitude du pseudo-spectre en fonction de $w_1$ . . . . .	106
5.13	Variation du pourcentage de différence de (a) $\delta_k$ ; (b) $\delta_w$ en fonction de $w$ . . . . .	107
5.14	(a) Vecteur $\mathbf{x}$ où $K = 3$ , SNR = 26 dB, $\mathbf{w} = [8, 10, 15]$ , $\boldsymbol{\tau} = [30, 80, 150]$ . (b) PSG résultant pour $\mathbf{w} = [5, 6, \dots, 19, 20]$ , $L = M = 200$ . . . . .	109

5.15	(a) Temps requis pour la décomposition en vecteurs propres. (b) Temps requis pour calculer les vecteurs propres d'un signal de 300 points en fonction de $\frac{M}{N}$ .	111
5.16	Signal simulé pour lequel $\boldsymbol{\tau} = [30, 60, 120, 180, 225]^\top$ , $\boldsymbol{w} = [10, 10, 14, 10, 6]^\top$ , $\boldsymbol{a} = [1, 0.8, 0.7, 0.1, 0.6]^\top$ et SNR = (a) 60 dB; (b) 26 dB.	112
5.17	Pseudo-spectre du signal de 26 dB de SNR où $w = 10$ , $\boldsymbol{G} = \boldsymbol{G}_1$ , $Q = 40$ .	112
5.18	(a) Vecteurs propres pondérés obtenus avec $\boldsymbol{G} = \boldsymbol{G}_1$ . (b) Valeurs propres associées.	113
5.19	Pseudo-spectre du signal de 26 dB de SNR où $w = 10$ , $\boldsymbol{G} = \boldsymbol{G}_3$ , $Q = 40$ .	114
5.20	Vecteurs propres pondérés obtenus avec $\boldsymbol{G} = \boldsymbol{G}_3$ et le signal de 60 dB.	114
5.21	(a) Détection avec $Q = 2$ , $\hat{\boldsymbol{\tau}} = [31, 58]$ . (b) Détection avec $Q = 3$ , $\hat{\boldsymbol{\tau}} = [29, 60]$ .	115
5.22	(a) Vecteurs propres pondérés. (b) Métriques $\sum_1^Q ( \boldsymbol{\Psi}_s ^\top  \boldsymbol{\psi}_m )$ associées aux 25 premiers vecteurs propres.	116
5.23	(a) Vecteurs pondérés. (b) Métriques $\zeta_m$ associées aux 25 premiers $\boldsymbol{\psi}_m$ .	117
5.24	Schéma fonctionnel de l'algorithme de sélection des vecteurs propres hybride.	118
5.25	Signal ayant un SNR de 26 dB pour lequel $\boldsymbol{\tau} = [50, 150]$ , $\boldsymbol{a} = [1, 0.2]$ et $\boldsymbol{w} = [15, 10]$ .	119
5.26	Courbes de niveau du PSG du signal de la figure 5.25 obtenu avec le conditionnement (a) rectangulaire; (b) gaussien.	119
5.27	Signal simulé pour lequel $\boldsymbol{\tau} = [30, 60, 120, 180, 225]^\top$ , $\boldsymbol{w} = [10, 10, 14, 10, 6]^\top$ , $\boldsymbol{a} = [1, 0.8, 0.7, 0.1, 0.6]^\top$ et SNR = 26 dB.	120
5.28	(a) Surface; (b) Courbes de niveau du PSG du signal de la figure 5.27.	120
5.29	(a) Signal pour lequel $K = 2$ , $\boldsymbol{\tau} = [100, 250]^\top$ , $\boldsymbol{w} = [25, 15]^\top$ , $\boldsymbol{a} = [1, 0.2]^\top$ et SNR = 60 dB. (b) PSG résultant.	121
5.30	(a) Signal de la figure 5.29 où le SNR vaut 26 dB. (b) PSG résultant.	121
5.31	Vecteur d'analyse par la somme, $\boldsymbol{\Delta}_{\text{sum}}$ , pour le signal de la figure 5.27.	122
6.1	Comparaison en fonction du SNR des distances euclidiennes entre le vecteur simulé contenant un seul pic et la reconstruction obtenue avec les différents algorithmes de la section 6.1.2 lorsque $C = 1$ .	128
6.2	Comparaison en fonction du SNR des distances euclidiennes entre le vecteur simulé et la reconstruction obtenue avec les différents algorithmes lorsque (a) $C = 2$ ; (b) $C = 4$ .	129
6.3	Comparaison en fonction du SNR de l'erreur de l'approximation de la position obtenue avec les différents algorithmes pour un signal simulé contenant un seul pic.	130
6.4	Comparaison en fonction du SNR du nombre moyen de pics détectés avec les différents algorithmes pour un signal simulé contenant un seul pic.	130
6.5	Exemple de signal aléatoirement généré contenant deux pics ayant un SNR de 26 dB et superposition des reconstructions de celui-ci selon les différentes méthodes.	131
6.6	Comparaison en fonction du SNR des distances euclidiennes entre le vecteur simulé contenant deux pics d'amplitude distincte et la reconstruction obtenue selon les différents algorithmes.	131
6.7	Comparaison en fonction du SNR du nombre moyen de pics détectés avec les différents algorithmes pour un signal simulé contenant deux pics d'amplitude distincte.	132
6.8	Exemples de signaux aléatoirement générés contenant deux pics avec chevauchement et superposition des reconstructions de ceux-ci selon les différentes méthodes. Le SNR vaut (a) 26 dB et (b) 40 dB.	133

6.9	Comparaison en fonction du SNR des distances euclidiennes entre le vecteur simulé contenant deux pics avec chevauchement et la reconstruction obtenue selon les différents algorithmes. . . . .	133
6.10	Comparaison en fonction du SNR de la fréquence de positionnement en deçà de (a) 1 ; (b) 3 échantillons selon les différents algorithmes pour un signal contenant 2 pics avec chevauchement. . . . .	134
6.11	Comparaison en fonction du SNR du nombre moyen de pics détectés avec les différents algorithmes pour un signal simulé contenant deux pics avec chevauchement. . . . .	134
6.12	Exemple de signal pour lequel $\boldsymbol{\tau} = [30, 60, 120, 180, 225]^\top$ , $\boldsymbol{w} = [10, 10, 14, 8, 6]^\top$ , $\boldsymbol{a} = [1, 0.8, 0.7, 0.15, 0.6]$ et SNR = 26 dB. . . . .	135
6.13	Comparaison en fonction du SNR des distances euclidiennes entre le vecteur simulé contenant 5 pics et la reconstruction obtenue selon les différents algorithmes. . . . .	136
6.14	Comparaison en fonction du SNR du nombre moyen de pics détectés selon les différents algorithmes pour un signal simulé contenant 5 pics. . . . .	136
6.15	Superposition d'une mesure (a) d'oxydation ; (b) de réduction et des reconstructions obtenues selon les différents algorithmes pour une solution ayant une concentration de 7 $mML^{-1}$ de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ . . . . .	138
6.16	Superposition des pics de courant isolés d'une réaction (a) d'oxydation ; (b) de réduction et des reconstructions obtenues selon les différents algorithmes pour une solution ayant une concentration de 7 $mML^{-1}$ de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ . . . . .	139
6.17	Superposition d'une mesure (a) d'oxydation ; (b) de réduction et des reconstructions obtenues selon les différents algorithmes pour une solution ayant une concentration de 4 $mML^{-1}$ de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ . . . . .	140
6.18	Mesure (a) d'oxydation ; (b) de réduction et les reconstructions obtenues selon les différents algorithmes pour une concentration de 1 $mML^{-1}$ de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ . . . . .	140
6.19	Variation de l'amplitude du pic (a) d'oxydation ; (b) de réduction, de la position du pic (c) d'oxydation ; (d) de réduction et de la largeur du pic (e) d'oxydation ; (f) de réduction en fonction de la concentration de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ . . . . .	141
6.20	Mesure (a) d'oxydation ; (b) de réduction et reconstructions obtenues selon les différents algorithmes pour une solution ayant une concentration de 10 $mML^{-1}$ de dopamine analysée avec des électrodes de carbone non traitées au plasma et non polymérisées. . . . .	142
6.21	Superposition des pics de courant isolés de la réaction (a) d'oxydation ; (b) de réduction et des reconstructions obtenues selon les différents algorithmes pour les mesures de la figure 6.20. . . . .	143
6.22	Dix premiers vecteurs propres pondérés résultant de la décomposition dans le système propre du signal de la figure 6.21-(a) pour $w = 10$ . . . . .	144
6.23	Mesure (a) d'oxydation ; (b) de réduction et reconstructions obtenues selon les différents algorithmes pour une solution ayant une concentration de 10 $mML^{-1}$ de dopamine analysée avec des électrodes de carbone traitées au plasma et non polymérisées. . . . .	144
6.24	Superposition des pics de courant isolés de la réaction (a) d'oxydation ; (b) de réduction et des reconstructions obtenues selon les différents algorithmes pour les mesures de la figure 6.23. . . . .	145

6.25	Mesure (a) d'oxydation ; (b) de réduction et reconstructions obtenues selon les différents algorithmes pour une solution ayant une concentration de $10 \text{ mML}^{-1}$ de dopamine analysée avec des électrodes de carbone traitées au plasma et polymérisées. . . . .	145
6.26	Superposition des pics de courant isolés de la réaction (a) d'oxydation ; (b) de réduction et les reconstructions obtenues selon les différents algorithmes pour les mesures de la figure 6.25. . . . .	146
6.27	(a) Signal sinusoïdal ayant une fréquence variable dans le temps. (b) PSG résultant. . . . .	153
6.28	(a) $C = 8$ signaux sinusoïdaux ayant une fréquence variable dans le temps. (b) PSG résultant. . . . .	153
A.1	Module PXI-4130 . . . . .	155
A.2	Interface LabVIEW développée pour contrôler le PXI-4130 . . . . .	156
A.3	(a) Mojo et circuit comportant les ADC et le DAC. (b) Assemblage avec un canal analogique connecté. . . . .	157
A.4	(a) Face avant ; (b) face arrière du PCB du potentiostat compact. . . . .	157
D.1	(a) Superposition des approximations linéaires des fenêtres $m = [0, 25, 40, 60, 150]$ sur la courbe $\mathbf{i}_s$ . (b) Superposition des vecteurs $\mathbf{y}_1$ à $\mathbf{y}_{M-\sigma}$ . . . . .	164
D.2	(a) Matrice $\Sigma_{yy}$ . (b) Matrice $\Sigma'_{yy}$ . . . . .	165
D.3	Superposition des trois premiers vecteurs propres de la matrice $\Sigma'_{yy}$ . . . . .	165
D.4	Schéma fonctionnel du circuit à double mesure de courant expérimental. . . . .	166
D.5	Comparaison des mesures $\mathbf{i}_{CE}$ et $\mathbf{i}_{WE}$ obtenues avec une solution de ferrocyanure. . . . .	167
E.1	(a) Vecteurs pondérés. (b) Métriques $\zeta_m$ associées aux 25 premiers $\psi_m$ . . . . .	169
E.2	Métriques $\zeta_m^*$ associées aux 25 premiers $\psi_m$ . . . . .	169
F.1	Vecteur d'analyse par les maximums, $\Delta_{\max}$ , pour le signal de la figure 5.27. . . . .	173
F.2	Vecteur d'analyse par la somme, $\Delta_{\text{sum}}$ , pour le signal de la figure 5.27. . . . .	173
F.3	Vecteur d'analyse par la multiplication, $\Delta_{\text{mul}}$ , pour le signal de la figure 5.27. . . . .	174
F.4	Comparaison des méthodes d'analyse du PSG, méthode par (a) maximums ; (b) sommation. . . . .	175
F.5	Superposition du signal $\mathbf{x}$ , du modèle gaussien $\mathbf{g}$ et de la division de $\frac{\mathbf{n}}{\mathbf{g}}$ . . . . .	177
F.6	Superposition du signal simulé $\mathbf{x}$ bruité, non bruité et de l'estimation obtenue. . . . .	178
F.7	Comparaison de la distance entre $\mathbf{i}_p$ et $\hat{\mathbf{i}}_p$ en fonction du SNR. . . . .	178

# Liste des symboles

## Variables

1.  $a$  : Amplitude des pics.
2.  $\alpha$  : Exposant modifiant le vecteur modèle.
3.  $[A]$  : Ampère. Unité de mesure du système international d'unités de l'intensité du courant électrique.
4.  $B/b$  : Matrice des coefficients du polynôme / coefficients de polynômes.
5.  $C/c$  : Nombre de cycles complets du potentiel d'excitation / c<sup>ième</sup> cycle.
6.  $d$  : Degré du polynôme.
7.  $\Delta/\delta$  : Pseudo-spectrogramme / Pseudo-spectre. Résultat de l'algorithme MUSIC.
8.  $E$  : Espérance mathématique
9.  $f$  : Fréquence.
10.  $f_{exc}$  : Fréquence du potentiel d'excitation de la VC [Hz].
11.  $G$  : Matrice de conditionnement.
12.  $i$  : Courant électrique circulant dans la solution analysée, exprimé en ampères [A].
13.  $i_{CF}$  : Courant dû à la courbe de fond.
14.  $i_p$  : Courant dû aux réactions d'oxydoréduction.
15.  $i_o$  : Courant relié à l'oxydation mesuré lors du balayage avant de la tension.
16.  $i_r$  : Courant relié à la réduction mesuré lors du balayage arrière de la tension.
17.  $i_s$  : Segments de la courbe de courant  $i_o$  et  $-i_r$
18.  $\mathbf{I}$  : Matrice identité.
19.  $j$  : Notation complexe.  $j = \sqrt{-1}$
20.  $K/k$  : Nombre de pics / k<sup>ième</sup> pic.
21.  $\kappa$  : Vecteur booléen utilisé pour déterminer quelles sections remplacer dans l'approximation polynomiale itérative.

22.  $L/l$  : Nombre de discrétisation utilisé pour former le pseudo-spectre /  $l^{\text{ième}}$  discrétisation de  $\delta$ .
23.  $\Lambda/\lambda$  : Matrice des valeurs propres / valeurs propres.
24.  $M/m$  : Nombre d'échantillons /  $m^{\text{ième}}$  échantillon.
25.  $N/n$  : Variables locales au texte. Voir la définition donnée dans le contexte.
26.  $\nu$  : Vecteur modèle. Vecteur qui est projeté dans l'espace orthogonal.
27.  $O/o$  : Courant dû aux réactions d'oxydation.
28.  $\Psi/\psi$  : Matrice des vecteurs propres / Vecteur propre.
29.  $P_n$  : Projecteur dans l'espace bruit (ou orthogonal).
30.  $Q/q$  : Nombre de vecteurs propres sélectionnés dans  $\Psi_s$  /  $q^{\text{ième}}$  vecteur propre sélectionné.
31.  $R/r$  : Courant dû aux réactions de réduction.
32.  $\rho$  : Concentration d'un composé en solution [mol/L].
33. [s] : Seconde. Unité de mesure du système international d'unités du temps.
34.  $S_r$  : Vitesse de balayage du potentiel d'excitation électrochimique (scan rate) [V/s].
35.  $\Sigma$  : Matrice de covariance
36.  $\sigma$  : Nombre impair d'échantillon décrivant la gaussienne.
37.  $t$  : Temps, exprimé en secondes [s].
38.  $T$  : Période d'échantillonnage.
39.  $\tau$  : Point autour duquel la gaussienne est centrée dans le vecteur modèle.
40.  $U([x, y])$  : Distribution uniforme bornée par  $x$  et  $y$ .
41.  $v$  : Tension ou potentiel électrique, exprimée en volts [V].
42.  $v_{ap}(t)$  : la tension appliquée mesurée entre RE et WE [V].
43.  $v_i(t)$  : la tension représentant le courant  $i(t)$  mesuré [V].
44.  $v_{sig}(t)$  : la commande de tension demandée au potentiostat [V].
45. [V] : Volt. Unité de mesure du système international d'unités de la tension.
46.  $W/w$  : Nombre de largeurs recherchées avec l'algorithme MUSIC proposé / Coefficient de largeur de la gaussienne.
47.  $X/x$  : Variables locales au texte. Voir la définition donnée dans le contexte.
48.  $Y/y$  : Variables locales au texte. Voir la définition donnée dans le contexte.
49.  $Z$  : Matrice de corrélation modifiée

## Opérateurs

1.  $\mathbf{x}^\top$  : Transposée du vecteur  $\mathbf{x}$ .
2.  $\mathbf{x}^\dagger$  : Transposée conjuguée du vecteur  $\mathbf{x}$ .
3.  $\mathbf{x} \cdot \mathbf{y}$  : Produit matriciel de Hadamard entre les vecteurs  $\mathbf{x}$  et  $\mathbf{y}$ .
4.  $\sum_{x=1}^X \mathbf{y}_x$  : Sommation des  $X$  éléments du vecteur  $\mathbf{y}$ .
5.  $\mathbf{Y} \in \mathbb{C}^{N \times M}$  : Matrice  $\mathbf{Y}$  élément de l'espace complexe de dimension  $N$  par  $M$ .
6.  $\mathbf{Y} \in \mathbb{R}^{N \times M}$  : Matrice  $\mathbf{Y}$  élément de l'espace réel de dimension  $N$  par  $M$ .
7.  $\neg \mathbf{x}$  : Négation booléenne du vecteur booléen  $\mathbf{x}$ .
8.  $|\mathbf{x}| = [|x_1|, |x_2|, \dots, |x_M|]$  : Valeur absolue par élément du vecteur  $\mathbf{x}$ .
9.  $\|\mathbf{x}\| = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_M^2}$  : Norme du vecteur  $\mathbf{x}$ .
10.  $\text{diag}(\mathbf{x})$  : Matrice dont la diagonale est le vecteur  $\mathbf{x}$ .

## Notation

1.  $\hat{x}$  : Approximation ou estimation de la variable  $x$ .
2.  $m = 5$  : Les variables numériques sont notées avec des caractères normaux et minuscules.
3.  $M = 100$  : Les quantités totales sont notées avec des caractères normaux et majuscules. Les caractères minuscules représentent alors la  $m^{\text{ième}}$  valeur de cette quantité totale.
4.  $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_m, \dots, x_M]^\top$  : Les vecteurs colonnes sont notés avec des caractères gras et minuscules.
5.  $\mathbf{X} = [\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_M]$  : Les matrices sont notées avec des caractères gras et minuscules.
6.  $x \sim U([a, b])$  :  $x$  est une variable aléatoire obtenue à partir de la distribution uniforme bornée entre  $a$  et  $b$ .
7.  $\mathbf{x} \sim [U([a, b]), U([c, d])]^\top$  :  $\mathbf{x}$  est un vecteur aléatoire contenant deux variables obtenues à partir des distributions uniformes bornées par  $[a, b]$  et  $[c, d]$  respectivement.

# Liste des abréviations

1. CE : Contre-électrode, électrode auxiliaire. (Counter Electrode). Électrode servant à maintenir le potentiel.
2. CF : Courbe de fond. Il s'agit de la courbe de courant sur laquelle les pics d'oxydoréduction sont superposés.
3. dB : Décibel.
4. DPV : Voltampérométrie pulsée différentielle (Differential Pulse Voltammetry).
5. FFT : Transformée de Fourier rapide (Fast Fourier Transform).
6. GCF : Ajustement de gaussienne (Gaussian Curve Fitting).
7. lidar : Télédétection par laser.
8. MUSIC : Projection dans sous-espace orthogonal (MUltiple SIgnal Classification).
9. PCA : Analyse des composantes principales (Principal Component Analysis).
10. PCR : Régression sur composantes principales (Principal Component Regression).
11. PCHIP : Polynômes d'interpolation à Hermite Cubique (Piecewise Cubic Hermite Interpolating Polynomials).
12. PSG : Pseudo-spectrogramme.
13. RE : Électrode de référence (Reference Electrode). Électrode par rapport à laquelle la tension appliquée est référencée.
14. SG : Savitzky-Golay, algorithme de lissage par approximation polynomiale successive.
15. SNR : Ratio signal sur bruit (Signal on Noise Ratio). Celui-ci est défini plus précisément à l'annexe B
16. SWV : Voltampérométrie par onde carrée (Square Wave Voltammetry).
17. VC : Voltampérométrie cyclique.
18. WE : Électrode de travail (Working Electrode). Électrode où les réactions électrochimiques ont lieu.

# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de recherche, Dominic Grenier et Amine Miled pour leur enseignement et leurs judicieux conseils tout au long de ce projet.

J'aimerais remercier le CRSNG ainsi que le FRQNT pour le support financier qui a permis la réalisation de ce projet.

Finalement, j'aimerais aussi remercier ma famille et mes amis pour leur soutien durant ce projet. Mention spéciale à Katrine-Ann et Julia pour leur contribution à la révision de ce mémoire.

# Introduction

## Mise en contexte

Ce projet est issu de la collaboration entre deux champs de recherche distincts : le traitement de signal et l'électrochimie. Récemment, l'algorithme de deuxième ordre appelé MUSIC, qui est populaire en traitement d'antenne, a été adapté pour améliorer la précision de la détection des pics gaussiens contenus dans les signaux bruités obtenus avec un système lidar [14]. L'application de cet algorithme à la voltampérométrie cyclique (VC) est intéressante puisque cette technique électrochimique permet l'analyse du type ainsi que de la concentration des molécules présentes en solution par l'analyse des pics d'oxydoréduction. Plusieurs techniques permettent l'identification de la nature de composés chimiques en solution, mais la VC se distingue par la simplicité, la rapidité et la sélectivité des mesures électrochimiques.

## Problématique et buts du projet

L'algorithme MUSIC ne peut pas être appliqué directement à l'électrochimie. En effet, les hypothèses requises au fonctionnement de cet algorithme ne sont pas les mêmes que celles applicables à la VC. Des ajustements sont donc nécessaires afin de permettre son utilisation. De plus, l'algorithme précédemment développé permet uniquement une classification en position des pics contenus dans le signal. Pour être appliqué à la VC, il est nécessaire de permettre la détection en position et en largeur des pics. Ce projet permet donc d'ajouter une deuxième dimension à l'algorithme MUSIC. À partir des informations de largeur et de position, l'algorithme proposé doit aussi détecter précisément l'amplitude des pics d'oxydoréduction.

L'analyse des courbes de voltampérométrie cyclique permet de caractériser la concentration de molécules à partir des pics d'oxydoréduction, mais cette analyse est complexe. Typiquement, chaque courbe doit être traitée individuellement par un utilisateur pour réussir à extraire l'information qu'elle contient. Ce projet vise donc à rendre plus simple et plus précise l'interprétation des courbes de voltampérométrie cyclique. Dans la même optique, l'algorithme développé doit permettre de caractériser les courbes de VC de manière automatique. Un tel algorithme est particulièrement utile à l'imagerie chimique [32] puisque l'analyse des courbes obtenues par les différentes électrodes peut alors être accélérée, permettant plus d'expérimentation avec ce type de système.

L'algorithme proposé doit aussi être versatile de manière à permettre la détection de différentes molécules en solution. En effet, l'algorithme devrait permettre de caractériser des molécules comme le ferrocyanure ainsi que la dopamine, deux molécules fréquemment analysées par VC.

Ainsi, les modifications à l'algorithme MUSIC proposées devraient permettre de détecter et caractériser précisément et automatiquement les pics contenus dans les courbes de voltampérométrie cyclique.

### **Organisation du mémoire**

Le chapitre 1 détaille les notions de base par rapport à l'électrochimie, la VC et les courbes analysées. Une revue des algorithmes couramment utilisés pour analyser les courbes de VC y est aussi présentée. Le chapitre 2 présente brièvement l'algorithme MUSIC standard et détaille les modifications précédemment effectuées qui ont permis son adaptation aux signaux lidar. Au chapitre 3, les hypothèses requises au fonctionnement de l'algorithme MUSIC modifié sont comparées aux hypothèses des courbes de VC. Au chapitre 4, une revue des techniques utilisées pour retirer la courbe de fond, un problème important qui empêche l'adaptation de l'algorithme MUSIC à la VC, est effectuée. Diverses méthodes pour améliorer la suppression de la courbe de fond y sont ensuite proposées et comparées. Le chapitre 5 présente une analyse de l'effet de certains paramètres sur les résultats de l'algorithme MUSIC modifié. Des solutions sont alors proposées en fonction de cette analyse pour permettre l'adaptation de cet algorithme aux courbes de VC et l'ajout de la nouvelle dimension de l'algorithme est détaillé. Finalement, le chapitre 6 compare d'abord les performances de l'algorithme proposé par rapport à celles des autres algorithmes fréquemment utilisés à l'aide de courbes simulées, puis à l'aide de courbes obtenues expérimentalement avec les systèmes électroniques développés.

# Chapitre 1

## Électrochimie - Notions de base

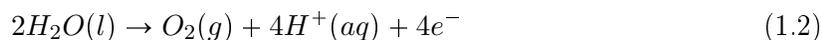
Dans cette section, les concepts théoriques de l'électrochimie et de la voltampérométrie cyclique sont abordés, les appareils électroniques utilisés pour effectuer ces mesures sont présentés et une revue des techniques actuelles d'analyse des résultats est effectuée.

### 1.1 Définition

Les amateurs d'étymologie auront deviné que l'électrochimie est l'étude des relations entre l'électricité et la chimie. Cette discipline regroupe toutes les technologies et techniques reliées aux échanges d'énergie électrique dus à des réactions chimiques. Les piles et l'électrolyse sont deux exemples très populaires des applications de l'électrochimie. Ces deux phénomènes se basent sur des réactions d'oxydoréduction, *i.e.* une réaction chimique caractérisée par un échange d'électrons. Ces réactions sont décrites dans (1.1) où *Re* représente la molécule réduite (le réducteur), *Ox* la molécule oxydée (l'oxydant) et *n* est le nombre d'électrons transférés [58].



L'oxydant reçoit les électrons et le réducteur libère ses électrons. Par exemple, dans l'électrolyse de l'eau, l'oxydation des ions hydroxydes décrite dans (1.2) se produit à l'anode. Une réaction de réduction décrite dans (1.3) se produit à la cathode. En combinant (1.2) et (1.3) on trouve (1.4), réaction qui décrit la production d'hydrogène (*H*) et d'oxygène (*O*) lors de l'hydrolyse de l'eau [21].





La figure 1.1 montre les réactions d'oxydoréduction en utilisant l'exemple de l'hydrolyse de l'eau. Le déplacement des électrons ( $e^-$ ) est mis en évidence puisqu'il s'agit de l'élément clé duquel découle la voltampérométrie cyclique.

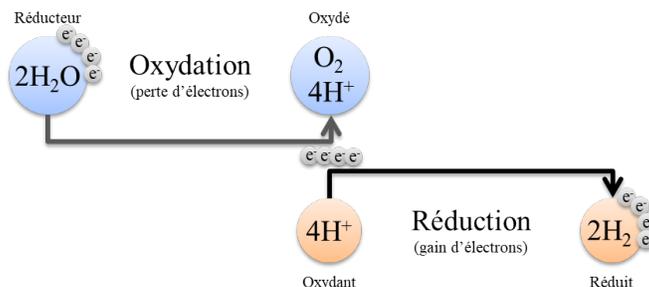
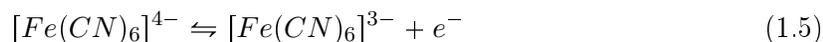


FIGURE 1.1 – Représentation graphique de la réaction d'oxydoréduction de l'eau par électrolyse.

Certains composés chimiques peuvent se comporter aussi bien comme réducteurs que comme oxydants. Ceux-ci sont appelés couples oxydant-réducteur. Par exemple, c'est le cas du ferrocyanure  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  qui peut être oxydé en ferricyanure  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  selon (1.5) et par la suite être réduit de nouveau. La réaction est dite réversible si le retour complet à l'état initial est possible. Autrement, la réaction est dite irréversible.



Les réactions peuvent être homogènes lorsque le transfert d'électrons se fait entre deux molécules qui sont dans la même phase (solide, liquide, etc.). La réaction est dite hétérogène lorsque la réaction se produit entre des composés dans des phases différentes. L'exemple le plus fréquent est celui d'électrodes immergées dans une solution conductrice. Dans ce cas, la réaction se produit à l'interface entre le solide et le liquide, comme c'est le cas lors de l'électrolyse de l'eau.

Le concept de potentiels d'oxydoréduction est aussi important à mentionner. Il s'agit d'une grandeur empirique exprimée en volt (V). Ce potentiel est exprimé par rapport à une référence, *i.e.* l'électrode normale à l'hydrogène. Par exemple, le potentiel associé à la réaction d'oxydation (1.2) est 1.23 V alors que le potentiel associé à la réaction de réduction (1.3) est de 0 V. Ces potentiels d'oxydoréduction diffèrent en fonction du type de référence, de la température et en fonction du type de molécules. Une réaction d'oxydoréduction peut être auto-induite ou encore être forcée comme dans le cas de l'électrolyse de l'eau par l'application d'un potentiel externe.

La possibilité de provoquer des réactions d'oxydoréduction a mené au développement de plusieurs techniques de mesure utilisant ces réactions. Dans le cas d'électrodes submergées dans la solution étudiée, il est possible de contrôler une tension ou un courant constant ou variable entre deux électrodes. La figure 1.2 résume les différentes techniques électrochimiques en fonction de la méthode de mesure électrique. La technique électrochimique qui est utilisée dans ce mémoire est la voltampérométrie cyclique à cause de la sélectivité offerte par cette technique. Celle-ci est décrite en détail dans la section suivante.

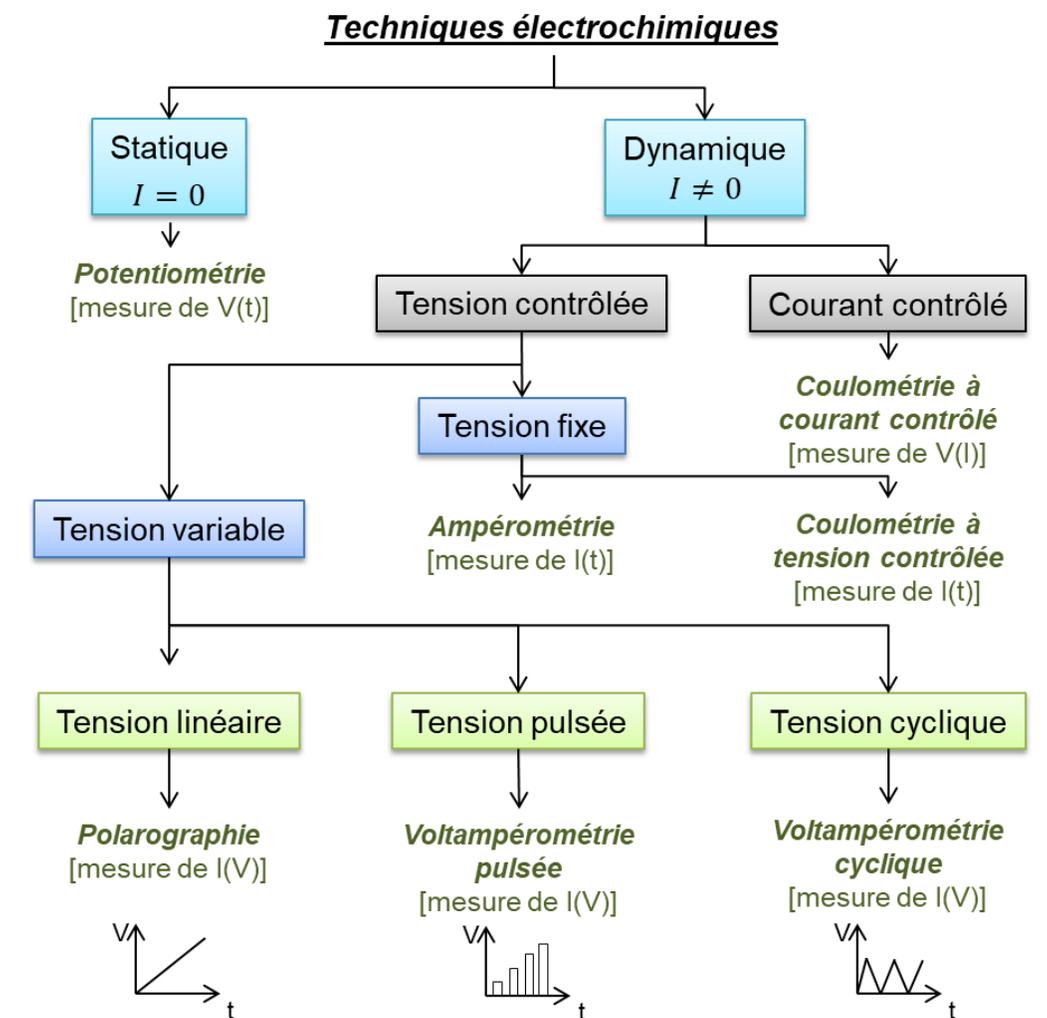


FIGURE 1.2 – Résumé des différentes techniques électrochimiques.

## 1.2 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique, ou plus simplement voltamétrie cyclique (VC), est une technique de mesure électrochimique qui se base sur le contrôle d'un potentiel alternatif  $v(t)$  entre deux électrodes tout en mesurant simultanément le courant  $i(t)$  circulant entre les électrodes [34, 42]. Elle permet d'identifier la présence de composés en solution grâce aux potentiels d'oxydoréduction distincts à chaque composé et de quantifier la concentration de ces composés grâce à l'analyse du courant mesuré.

### 1.2.1 Électrodes

La VC peut être effectuée avec différentes configurations d'électrodes. En effet, on distingue la technique à base de 2, 3 ou 4 électrodes. La plus commune et celle présentée et utilisée dans ce mémoire est la configuration à 3 électrodes. Dans cette configuration, les trois électrodes, nommées électrode de travail (WE), électrode de référence (RE) et contre-électrode (CE) sont immergées dans la solution à l'étude comme illustrées à la figure 1.3. La tension est contrôlée entre WE et RE. CE peut être vu comme un actionneur qui fournit le courant à la solution et permet de contrôler la tension entre WE et RE. L'électrode de référence RE doit être très stable. Elle peut être une électrode au calomel saturée, une électrode au chlorure d'argent ou encore d'autres électrodes dont le potentiel électrochimique est stable. Parmi ces électrodes stables, on compte entre autres l'or, le platine et le carbone. Typiquement, WE et CE sont aussi faites de matériaux stables pour éviter qu'ils s'oxydent ou se réduisent durant l'analyse. Le platine est le matériel de premier choix vu sa grande stabilité, mais à cause de son coût élevé, il est souvent remplacé par des électrodes d'or [46] ou de carbone [8].

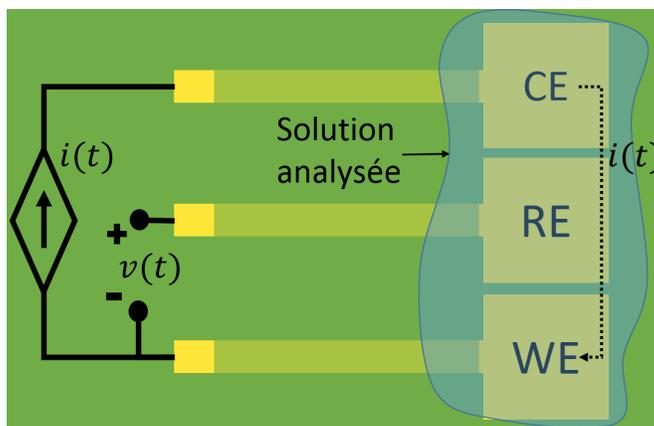


FIGURE 1.3 – Disposition des électrodes pour la VC.

L'électrode où se situent les réactions a une grande influence sur les résultats obtenus. En effet, les réactions hétérogènes se produisent à la surface de l'électrode et ainsi la surface de celle-ci doit préférablement être maximisée. Il est aussi possible de "fonctionnaliser" WE pour ajouter une sélectivité et une plus grande sensibilité à des réactions d'oxydoréduction spécifiques [40].

Ce champ de recherche dépasse le cadre de ce mémoire, mais il est tout de même pertinent de mentionner l'existence de cette approche.

### 1.2.2 Tension d'excitation

Comme montré à la figure 1.4, le potentiel d'excitation  $v(t)$  qui caractérise la VC est la forme triangulaire. Typiquement, les résultats obtenus par cette technique sont présentés sous la forme  $i(v)$ . Ainsi, la variation linéaire de  $v(t)$  facilite la compréhension de ce changement de base. La tension varie entre la tension minimale  $v_{min}$  et maximale  $v_{max}$  à une fréquence  $f_{exc}$ . Par contre, les chimistes utilisent fréquemment la vitesse de balayage  $S_r$  (scan rate) définie selon (1.6) en  $[\frac{V}{s}]$  plutôt que la fréquence. À des fins de simplicité,  $f_{exc}$ ,  $v_{min}$  et  $v_{max}$  seront utilisés pour décrire  $v(t)$  dans ce mémoire.

$$S_r = 2(v_{max} - v_{min})f_{exc} \quad (1.6)$$

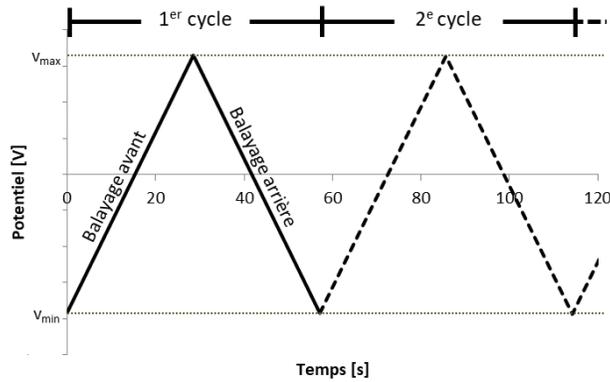


FIGURE 1.4 – Tension d'excitation appliquée entre les électrodes.

Un cycle de mesures de VC correspond à une période du potentiel d'excitation. Il est séparé en deux sections :

1. Balayage avant : Segment de l'excitation où le potentiel augmente dans le temps. C'est durant ce balayage que l'électrode permet l'oxydation des composés en solution.
2. Balayage arrière : Segment de l'excitation où le potentiel diminue dans le temps. C'est durant ce balayage que l'électrode permet la réduction des composés en solution.

Lorsque le système est réversible, les composés analysés peuvent être réduits et oxydés dans un même cycle, ce qui permet un retour au point initial et ainsi une répétition de l'expérience. Dans ce cas, il est possible d'utiliser  $C$  cycles d'excitation et ainsi d'obtenir  $C$  mesures identiques.

Lorsque le système est irréversible, la répétition de  $C$  cycles n'aboutit pas en  $C$  mesures identiques ni similaires. En effet, si les composés peuvent être oxydés, mais pas réduits, il n'y a pas de retour à l'état initial. Ainsi, seule la mesure du courant du premier cycle contiendra de l'information sur la concentration initiale de la solution.

Dans le cadre de ce projet, les expériences avec le ferrocyanure  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  et la dopamine  $[C_8H_{11}NO_2]$  sont considérées réversibles. Ceci permet l'utilisation de plusieurs cycles identiques.

### 1.2.3 Courbes de VC

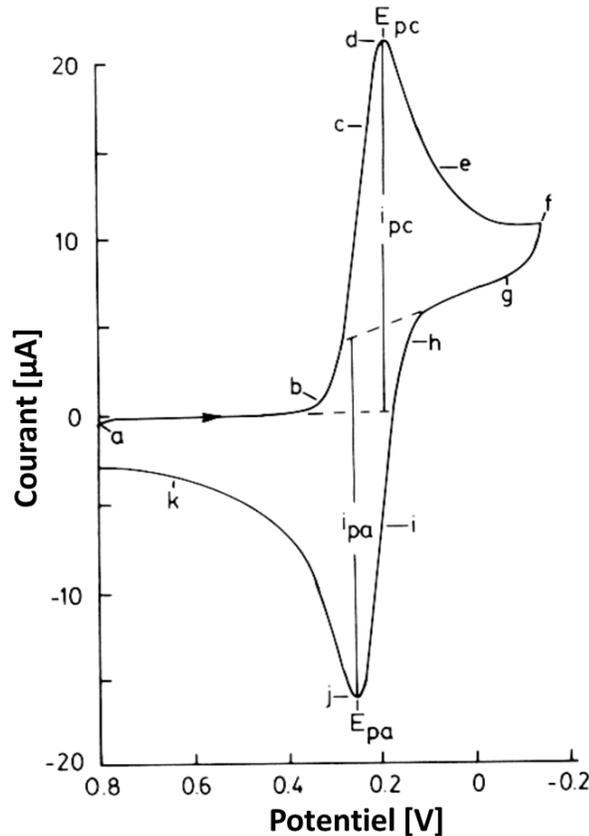
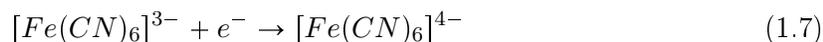


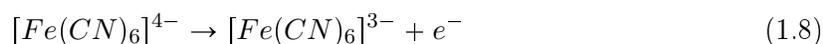
FIGURE 1.5 – Exemple de diagramme de VC pour le ferrocyanure [34].

La figure 1.5 montre un exemple de courbe obtenue sous la forme  $i(v)$  avec le ferrocyanure, des électrodes de platine et une RE au calomel saturé. Au début de l'expérience (a), le potentiel est maintenu à 0.8 V et un faible courant circule. Le potentiel est alors diminué jusqu'à -0.2 V. Durant ce balayage, lorsque le potentiel est suffisamment faible pour réduire le ferricyanure, un courant cathodique est généré (b). Le courant augmente alors rapidement (b → d) dû à la réaction de réduction (1.7) à l'électrode. Le courant diminue (d → f) lorsque l'environnement

adjacent à l'électrode devient épuisé en  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ .



La direction du balayage de potentiel est alors inversée (f). Lorsque le potentiel est suffisamment positif pour permettre l'oxydation (h), l'amplitude du courant augmente de nouveau (h → j) durant l'oxydation (1.8) du ferrocyanure. L'amplitude du courant diminue (j → k) lorsque l'environnement adjacent à l'électrode devient épuisé en  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ . Le cycle est complet lorsque le potentiel revient à 0.8 V.



Deux informations contenues dans la courbe du courant sont alors utilisées pour caractériser la solution analysée :

1. **La position des pics observés** : La position correspond à la tension à laquelle la réaction d'oxydation ou de réduction a lieu. Comme mentionné précédemment, le potentiel auquel la réaction d'oxydoréduction se produit est distinct pour chaque composé. Ainsi celui-ci permet l'identification du composé observé. En théorie, cette position correspond à l'endroit où la réaction débute (b), mais en pratique, on mesure souvent la position du maximum du pic (d) par simplicité.
2. **L'amplitude des pics observés** : L'amplitude des pics de courant générés est directement liée à la concentration du composé subissant les réactions d'oxydoréduction. En effet, la présence d'une faible quantité d'un réactif produira un pic d'amplitude moins élevée puisque la quantité disponible près de l'électrode s'épuisera plus rapidement. Cette mesure d'amplitude n'est pas simple puisque la courbe de fond doit être prise en compte. La figure 1.5 montre aussi un exemple d'une technique de mesure utilisée ( $i_{pc}$ ,  $i_{pa}$ ) pour calculer la hauteur des pics. Une droite est extrapolée à partir de la section linéaire de chaque direction de balayage. La mesure de hauteur est alors calculée comme étant la différence entre le maximum de  $i$  et la valeur de la droite extrapolée. Plusieurs autres techniques de mesure sont utilisées dans la littérature et les sections 1.5 et 4.1 aborderont plus en détail les techniques populaires.

La figure 1.6 donne un exemple visuel d'une courbe de VC résultant de l'analyse d'une solution où plusieurs réactions d'oxydoréduction se produisent. Les pics A et B sont causés par deux réactions distinctes d'oxydation alors que C et D sont causés par les réactions complémentaires de réduction. Dans cet exemple, les pics sont suffisamment espacés, mais il arrive dans certains cas que ceux-ci se chevauchent lorsque les potentiels associés aux réactions sont suffisamment rapprochés comme c'est le cas à la figure 1.7. La comparaison des figures 1.6-(a) et 1.6-(b)

illustre aussi l'effet que peut engendrer une variation de la fréquence de balayage utilisée sur un même montage expérimental.

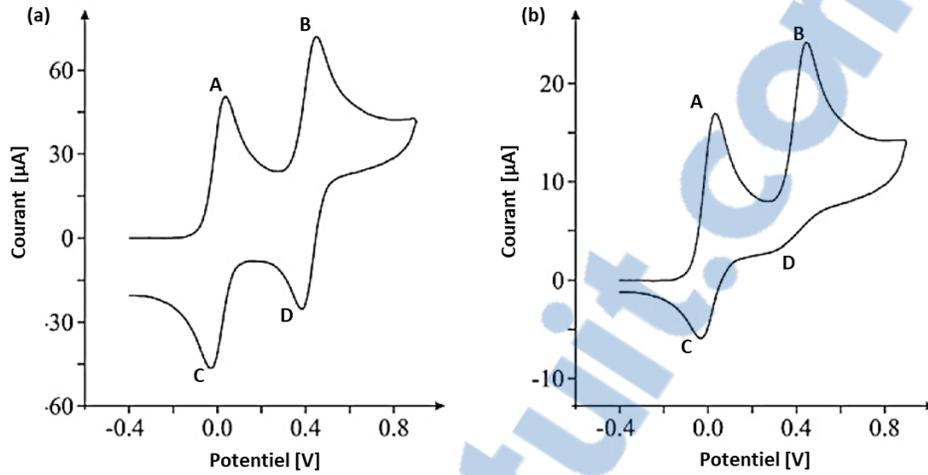


FIGURE 1.6 – Exemple de diagramme de VC où plusieurs réactions électrochimiques se produisent et effet de la fréquence de balayage sur la mesure du courant. (a) :  $S_r = 100 \frac{mV}{s}$ , (b) :  $S_r = 10 \frac{mV}{s}$  [8].

Dans le même ordre d'idée, la figure 1.7 montre l'effet de l'utilisation de différentes électrodes pour analyser une même solution.

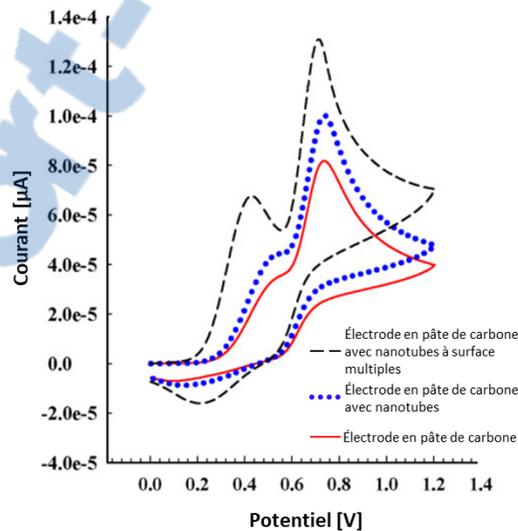


FIGURE 1.7 – Exemple de l'effet des électrodes sur le courant mesuré [52].

La comparaison des mesures électrochimiques est donc possible seulement lorsque le montage expérimental demeure identique. Il est important d'effectuer les mesures avec des électrodes qui ne se dégradent pas de manière notable durant les expériences, ou alors d'utiliser des

électrodes fabriquées de manière identique. Les paramètres  $f_{exc}$ ,  $v_{min}$  et  $v_{max}$  doivent aussi demeurer identiques pour que la comparaison des mesures soit valide.

### 1.2.4 Courbes de fond

La courbe de fond ou courant de fond (CF) correspond au courant circulant dans le liquide qui n'est pas relié aux réactions d'oxydoréduction. Comme mentionné, elle doit être soustraite de la courbe de courant mesuré  $i(t)$  afin que la mesure de l'amplitude des pics soit corrélée avec la concentration de l'espèce chimique étudiée. L'équation (1.9) identifie la relation entre le courant de fond  $i_{CF}(t)$  et le courant relié aux réactions électrochimiques  $i_p(t)$ .

$$i(t) = i_{CF}(t) + i_p(t) \quad (1.9)$$

La figure 1.8-(a) montre  $i(t)$  lorsque  $i(t) = i_{CF}(t)$ , alors que la figure 1.8-(c) montre  $i(t)$  lorsque  $i(t) = i_{CF}(t) + i_p(t)$ . Les figures 1.8-(b) et (d) représentent (a) et (c) respectivement sous la forme  $i(v)$ . En effet, la figure 1.8-(b) montre une réponse à la tension d'excitation où il n'y a pas de pics d'oxydoréduction, il s'agit donc de la CF. La figure 1.8-(d) montre cette même CF à laquelle sont superposés deux pics d'oxydation et un pic de réduction. Il faut donc analyser  $i_p(t)$  pour caractériser le liquide et ses composants. Les courants des réactions d'oxydation  $o(t)$  et de réduction  $r(t)$  isolés à partir des courbes de la figure 1.8 sont montrés aux figures 1.9-(a) et (b) respectivement. La relation entre  $o(t)$ ,  $r(t)$  et  $i_p(t)$  est donnée par (1.10).

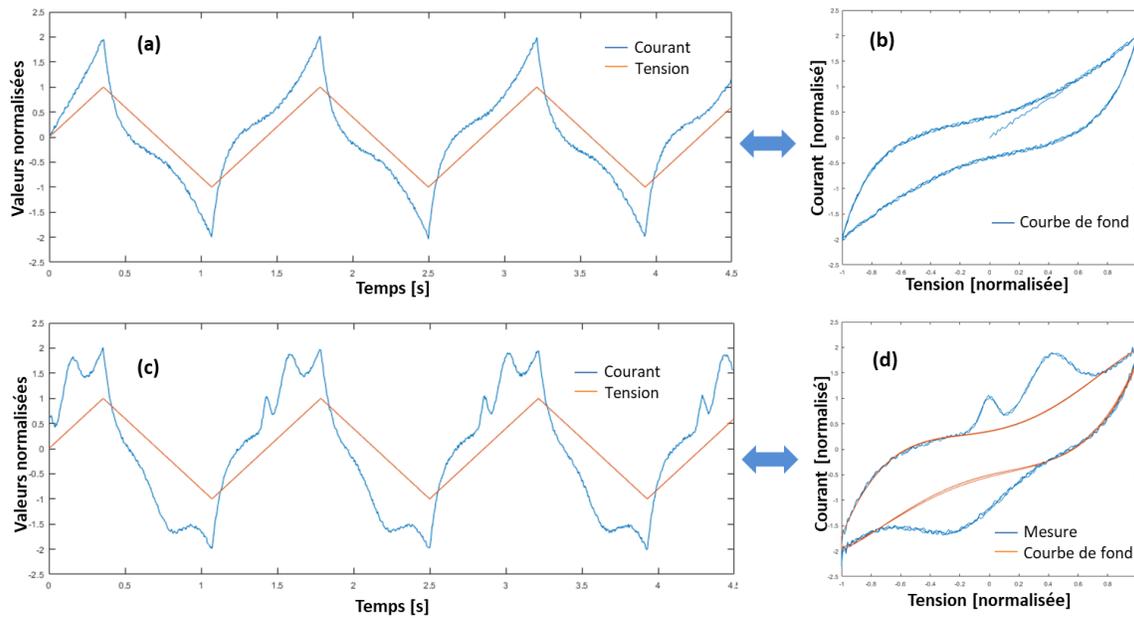


FIGURE 1.8 – (a) Exemple de courbe  $i_{CF}(t)$ . (b) Exemple de courbe  $i_{CF}(v)$ . (c) Exemple de courbe  $i_{CF}(t) + i_p(t)$ . (d) Exemple de courbe  $i_{CF}(v) + i_p(v)$ .

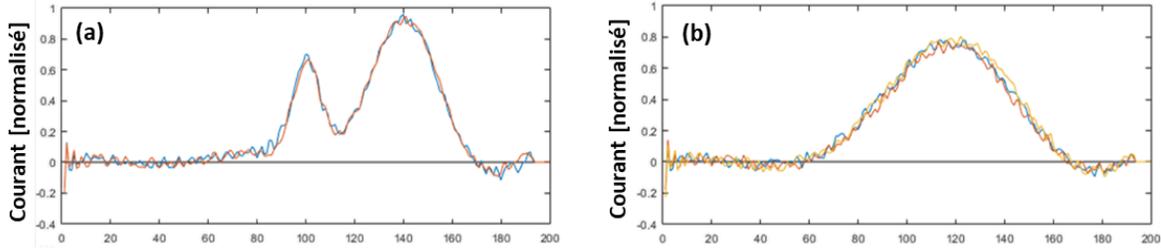


FIGURE 1.9 – (a)  $o(t)$ , section de  $i_p(t)$  reliée à l'oxydation. (b)  $r(t)$ , section de  $i_p(t)$  reliée à la réduction.

$$i_p(t) = o(t) + r(t) \quad (1.10)$$

Une des difficultés lors de l'analyse des résultats en VC est de connaître  $i_{CF}(t)$  [30, 45]. Bien évidemment, celui-ci est différent pour chaque liquide analysé, pour chaque électrode utilisée, mais il varie aussi en fonction de la concentration du composé analysé. Il est donc difficile à connaître et approximer. Pour cette raison, la section 4.1 de ce mémoire sera dédiée à l'analyse des différentes techniques développées pour isoler  $i_p(t)$  à partir de  $i(t)$ . La section 1.5 présente diverses techniques pour détecter et caractériser les pics d'oxydoréduction. Puisqu'il existe des méthodes pour obtenir l'approximation  $\hat{i}_p(t)$ , certaines des techniques présentées utilisent l'hypothèse que  $\hat{i}_p(t)$  est connu.



### 1.3 Potentiostats

La VC nécessite un appareillage particulier pour effectuer les mesures selon la théorie décrite à la section précédente. En effet, la tension désirée doit être maintenue entre deux électrodes et le courant, qui est très souvent de faible amplitude, doit être précisément mesuré. Les appareils utilisés pour effectuer ces mesures sont appelés potentiostats. La figure 1.10 montre l'architecture simplifiée d'un circuit électrique de potentiostat [8, 16, 34, 39].

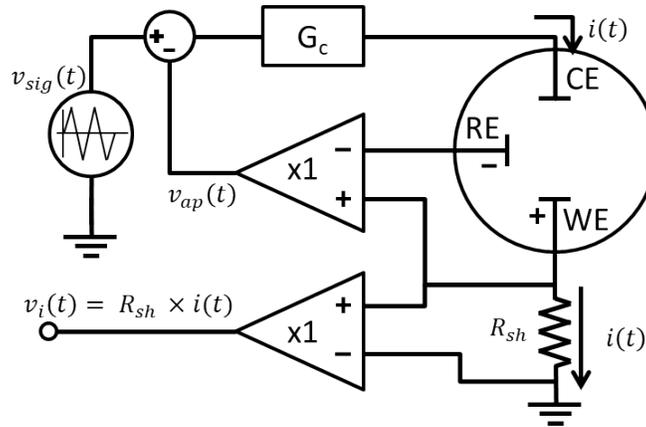


FIGURE 1.10 – Schéma fonctionnel simplifié d'un potentiostat.

On note que le courant est mesuré à la WE et que la RE est une entrée à haute impédance. En effet, aucun courant ne doit circuler via la RE pour ne pas altérer la mesure du courant [8]. On comprend alors mieux le rôle d'actionneur de la CE. Cette électrode permet d'assurer, grâce au système de contrôle  $G_c$ , que le potentiel entre WE et RE respecte bien la tension désirée. À cet effet, il convient d'identifier  $v_{ap}(t)$  : la tension réellement appliquée entre RE et WE,  $v_{sig}(t)$  : la commande de tension envoyée au système et  $v_i(t)$  : la tension représentant le courant  $i(t)$  mesuré.

Lorsque le système de contrôle fonctionne correctement, alors  $v_{ap}(t) \approx v_{sig}(t)$ . Par contre, il est possible que  $v_{ap}(t) \neq v_{sig}(t)$  lorsque le système sature ou si  $f_{exc}$  est trop élevée.

Puisque l'amplitude des courants mesurés est souvent entre l'ordre des milliampères et des nanoampères, les méthodes de mesure doivent être choisies adéquatement pour ne pas trop modifier l'impédance de la solution et permettre la mesure d'une grande plage de faibles valeurs de courant. Les topologies électroniques utilisées fréquemment pour ce type de mesure sont illustrées à la figure 1.11 [16, 39]. La topologie 1.11(a) permet une amplification du courant tant au niveau de la résistance de rétroaction que de la résistance shunt. Ainsi, cette dernière est préférée pour la mesure de faibles courants puisque la topologie 1.11-(b) permet seulement de modifier l'amplification du courant par la résistance de rétroaction.

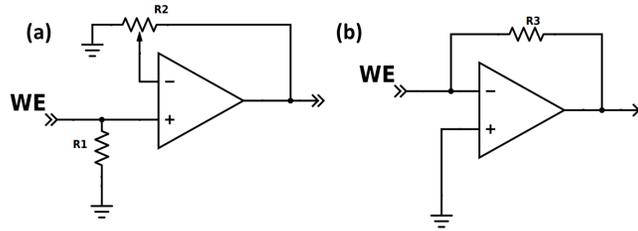


FIGURE 1.11 – (a) Amplificateur non-inverseur avec résistance shunt. (b) Amplificateur transimpédance.

### 1.3.1 Appareils utilisés

Les potentiostats commerciaux, comme celui montré à la figure 1.12, sont des appareils très spécialisés et précis. Ces deux caractéristiques obligent un prix particulièrement élevé. Cette raison couplée avec le désir de LABioTRON de développer des potentiostats miniaturisés et portables a mené à l'utilisation de potentiostats développés avant et pendant le projet de maîtrise. Certaines hypothèses du projet ont été orientées par rapport aux performances de la version initiale. Celle-ci sera donc décrite sommairement dans cette section. Des exemples de courbes obtenues avec cette version seront présentés à la section 1.4. D'autres versions ont été développées au cours du projet pour apporter différentes améliorations aux mesures. Celles-ci sont présentées dans l'annexe A.



FIGURE 1.12 – Exemple de potentiostat commercial.

L'appareil utilisé initialement, montré à la figure 1.13-(a), a été nommé l'octentiostat puisqu'il possède huit canaux de mesures électrochimiques qui peuvent être utilisés simultanément.

L'appareil est modulaire, c'est-à-dire qu'il possède des canaux analogiques amovibles tels qu'à la figure 1.13-(b). Ceux-ci permettent de contrôler des tensions de  $\pm 3.5$  V jusqu'à 5 kHz. La plage de mesure de courant est variable entre  $\pm 3$  mA et  $\pm 15$   $\mu$ A. La topologie du circuit est légèrement différente de celle décrite à la section 1.3, mais les résultats obtenus demeurent valides [10, 38]. Un schéma simplifié de cette topologie est montré à la figure 1.14.

Une carte-mère, visible à la figure 1.13-(c), permet la discrétisation des mesures analogiques et l'envoi des données à travers un port série à l'interface graphique. La discrétisation minimale

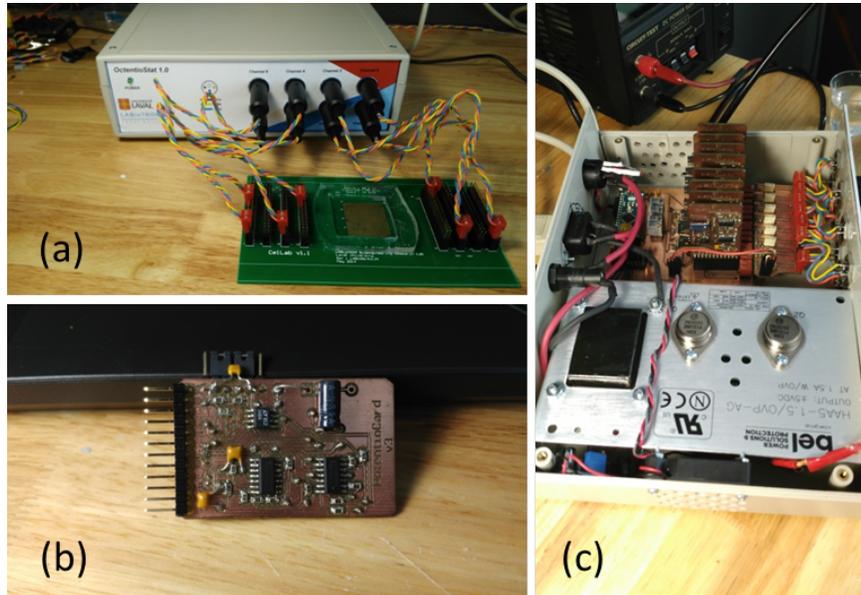


FIGURE 1.13 – (a) OctentioStat. (b) Canal analogique. (c) Vue interne de l’octentioStat.

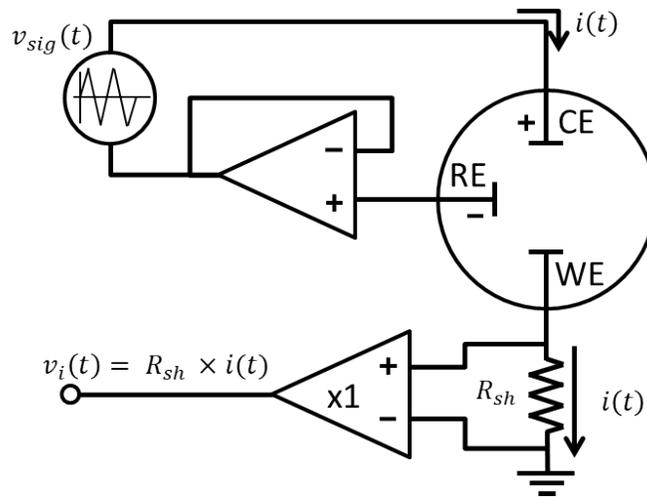


FIGURE 1.14 – Schéma fonctionnel simplifié d’un canal de l’octentioStat.

est de  $30 \text{ nA}$ . Par contre, la fréquence d’échantillonnage du microcontrôleur utilisé limite la fréquence maximale des mesures électrochimiques possible à environ  $5 \text{ Hz}$ , ce qui est bien inférieur à la limite de  $5 \text{ kHz}$  de la carte analogique. Si la fréquence de mesure est plus élevée que  $5 \text{ Hz}$ , le nombre de points acquis pour représenter la courbe de courant est insuffisant pour l’analyse subséquente.

## 1.4 Exemple de signaux analysés

Cette section présente des exemples de mesures obtenues avec la version initiale de l'octentio-stat disponible au début du projet. La figure 1.15 montre les courbes électrochimiques obtenues avec une solution de  $KCl$  ayant une concentration de  $10 \frac{mM}{L}$  de dopamine. L'oxydation de celle-ci génère un pic de courant d'oxydation qui atteint son maximum à environ 0.85 V et un pic associé à la réduction qui atteint son maximum à environ 0.2 V. On note que pour cette expérience, le courant varie entre -0.5 mA et 1 mA. La mesure est substantiellement plus bruitée que les mesures présentées jusqu'à maintenant, ce qui est une conséquence directe de l'utilisation d'un prototype compact développé au laboratoire pour lequel aucun filtrage pré ou post-acquisition n'est utilisé pour la mesure du courant. Malgré cela, le ratio signal sur bruit (SNR) est tout de même acceptable et il est possible de discerner les pics de courant reliés aux réactions d'oxydoréduction. Il est important de noter que sur la figure 1.15-(b), l'amplitude des pics n'est pas très prononcée par rapport à la CF. L'analyse des courbes électrochimiques doit donc permettre l'identification de pics de faible amplitude.

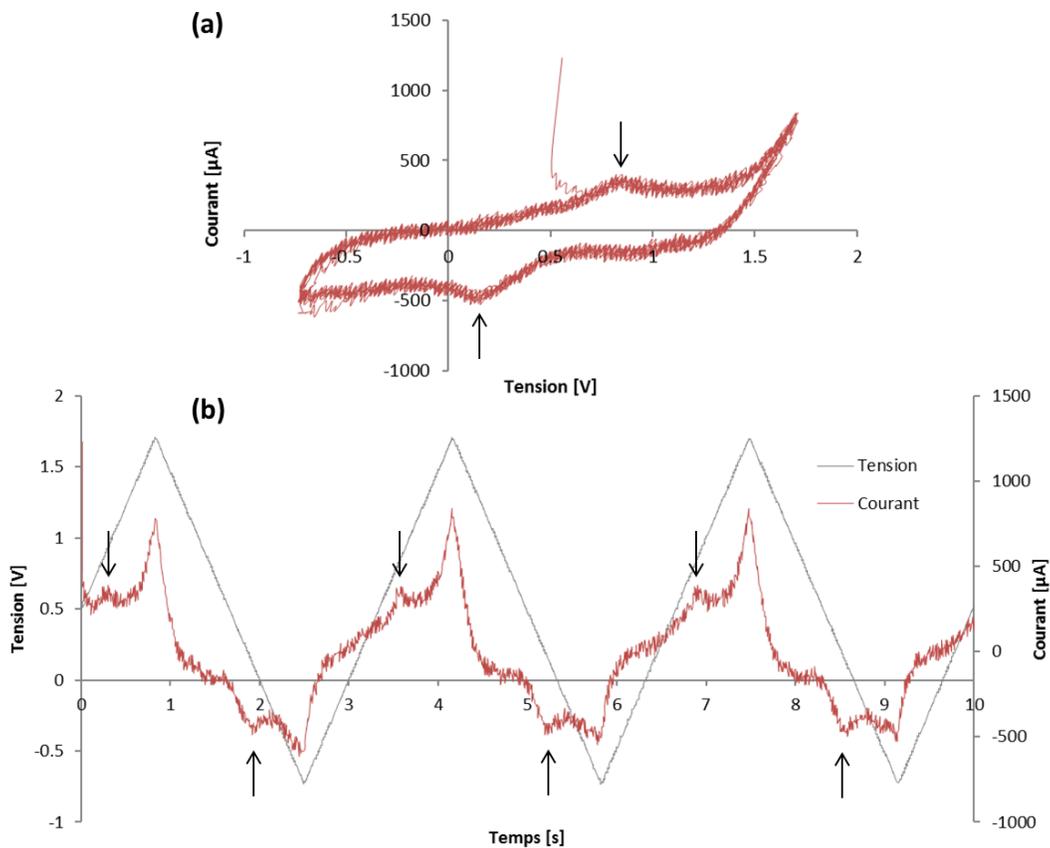


FIGURE 1.15 – Courbe expérimentale de dopamine de concentration de  $10 \frac{mM}{L}$  sur électrodes de carbone. (a) Graphique  $i(v)$ . (b) Graphique  $i(t)$ .

La figure 1.16 montre une courbe électrochimique obtenue en utilisant des électrodes de carbone ayant subi un prétraitement spécial pour permettre à deux réactions d'oxydoréduction de se produire dans un même cycle lors de l'analyse d'une solution de dopamine. Cette figure montre d'ailleurs un chevauchement des pics correspondants aux deux réactions de réduction (0.1 V et 0.35 V). L'analyse des courbes électrochimiques doit donc permettre la résolution de pics qui se chevauchent.

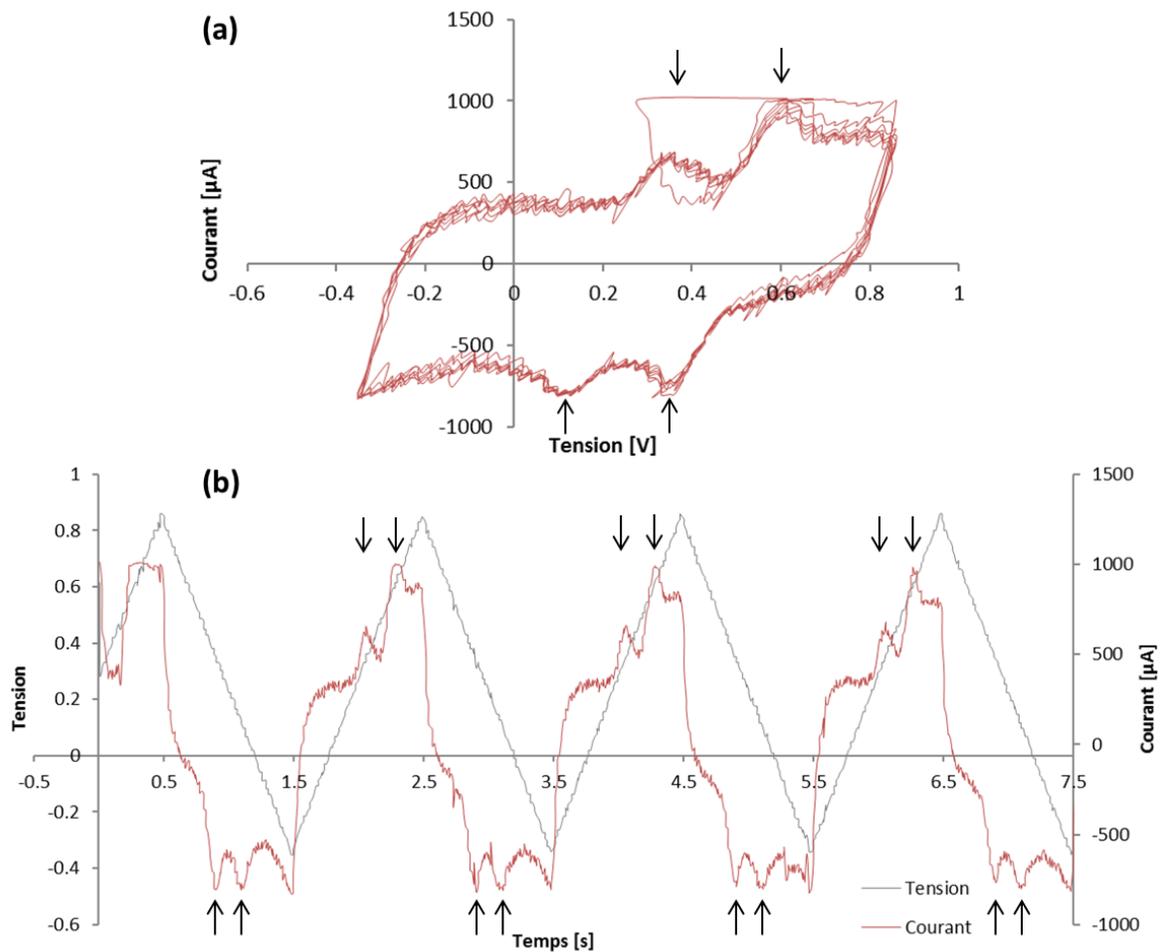


FIGURE 1.16 – Courbe expérimentale de dopamine de concentration de  $10 \frac{mM}{L}$  sur électrodes de carbone doublement polymérisées. (a) Graphique  $i(v)$ . (b) Graphique  $i(t)$ .

Finalement, la figure 1.17 montre la mesure effectuée à l'aide de trois électrodes en or et une solution contenant du ferrocyanure. On remarque ici que le signal est beaucoup plus bruité que dans les deux mesures précédentes. Il faut noter que le courant ne varie qu'entre  $50 \mu\text{A}$  et  $-50 \mu\text{A}$  dans ce cas. On comprend alors que l'analyse des courbes électrochimiques doit permettre la résolution de pics bruités.

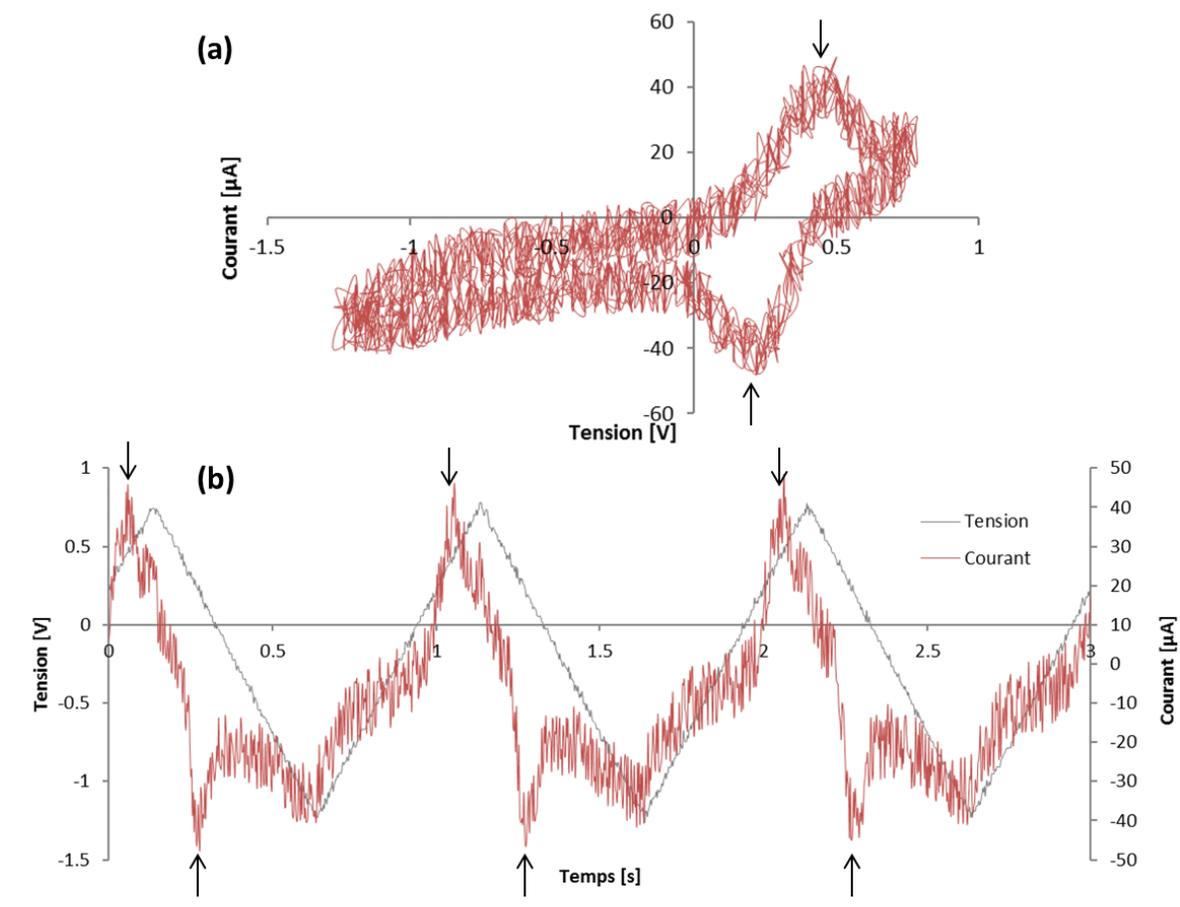


FIGURE 1.17 – Courbe expérimentale de ferrocyanure sur électrodes d'or. (a) Graphique  $i(v)$ . (b) Graphique  $i(t)$ .

## 1.5 Techniques actuelles - Caractérisation des pics

Cette section détaille les différentes techniques de traitement de signal utilisées dans la littérature pour caractériser les pics obtenus par VC. Le but de ces techniques est de calculer une variable qui offre une corrélation avec la concentration  $\rho$  des composés à l'étude. Tel que mentionné à la section 1.2.3, l'amplitude  $a_k$  des  $K$  pics contenus dans  $i_p(t)$  est corrélée à  $\rho$ . Plusieurs des techniques présentées ci-dessous fournissent une approximation de cette amplitude notée  $\hat{a}_k$ .

Il est important de noter ici les conventions utilisées quant à l'écriture des variables. Jusqu'à présent, les signaux étaient représentés comme étant des variables en fonction du temps, cette section nécessite l'utilisation de variables discrétisées comme montrées par :

$$\mathbf{o} = [o(T), o(2T), \dots, o(MT)]^\top \quad (1.11)$$

où  $T$  représente la période d'échantillonnage en secondes et  $M$  le nombre d'échantillons. Les variables minuscules écrites en gras (ex :  $\mathbf{o}$ ) signifient qu'il s'agit de vecteurs colonnes. Les variables majuscules écrites en gras (ex  $\mathbf{O}$ ) : signifient qu'il s'agit de matrices. Par exemple,

$$\mathbf{O} = [\mathbf{o}_1, \mathbf{o}_2, \dots, \mathbf{o}_C] \quad (1.12)$$

assemble les vecteurs colonnes des courants d'oxydation côte à côte pour les  $C$  cycles mesurés. Lorsqu'une variable majuscule n'est pas en gras et représente une quantité totale, par exemple  $M$  échantillons ou  $C$  cycles, alors la variable minuscule associée, ici  $m$  ou  $c$ , représente la  $m^{\text{ième}}$  valeur de la quantité totale. Par exemple,  $\mathbf{o}_m$  et  $\mathbf{o}_M$  représentent respectivement un point quelconque dans le vecteur  $\mathbf{o}$  et le dernier point du vecteur  $\mathbf{o}$ .

### 1.5.1 Technique d'extrapolation

La technique d'extrapolation est la technique la plus fréquemment présentée dans les ouvrages de référence [34, 8]. Elle consiste à définir l'approximation de la courbe de fond  $\hat{i}_{CF}$  comme étant l'approximation linéaire d'un segment droit de  $\mathbf{i}$  tel que :

$$\hat{i}_{CF} = \alpha \mathbf{t} + \beta \quad (1.13)$$

où  $\mathbf{t}$  est un vecteur représentant le temps. La mesure de  $\hat{a}_k$  pour l'oxydation est définie comme :

$$\hat{a}_k = \max(\mathbf{i} - \hat{i}_{CF}) \quad (1.14)$$

alors que  $\hat{a}_k$  pour la réduction est définie comme :

$$\hat{a}_k = \min(i - \hat{i}_{CF}). \quad (1.15)$$

La figure 1.18-(a) montre la mesure  $\hat{a}_1$  pour la courbe présentée à la figure 1.17. Dans ce cas, extrapoler une droite est relativement simple, la CF est très linéaire dans la plage [-0.5 V, 0 V]. On note par contre que cette approximation linéaire ne croise pas la fin du pic dans les environs de 0.8 V. Ceci signifie que la courbe de fond n'est pas approximée de manière optimale. La figure 1.18-(b) montre la mesure  $\hat{a}_2$  pour la même courbe. Le segment linéaire avant le pic de réduction est relativement court, mais l'approximation linéaire de ce segment reste possible et isole le pic de réduction.

Normalement, les estimations  $\hat{a}_1$  et  $\hat{a}_2$  sont mesurées pour plusieurs concentrations différentes et une relation linéaire de calibration entre  $\rho$  et  $[\hat{a}_1, \hat{a}_2]$  est déterminée. Les concentrations inconnues sont alors identifiées en évaluant cette équation de calibration pour les valeurs  $\hat{a}_k$  mesurées.

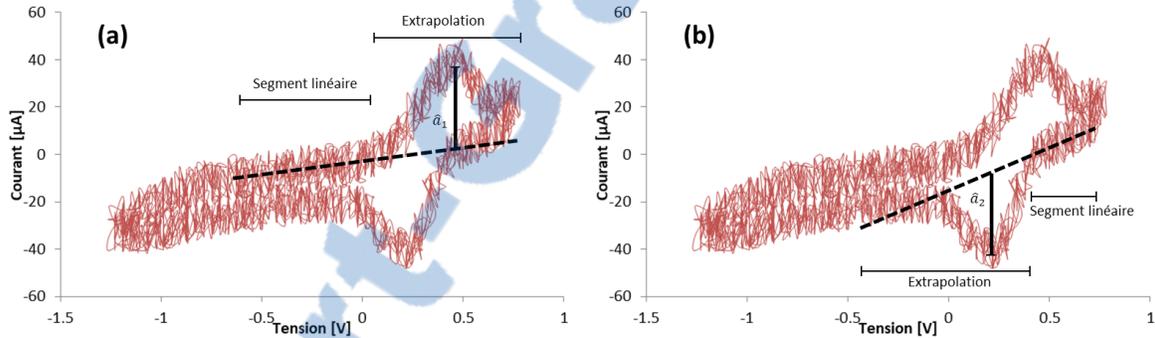


FIGURE 1.18 – Technique d'extrapolation appliquée à la courbe de la figure 1.17. (a) Mesure du pic d'oxydation. (b) Mesure du pic de réduction.

La figure 1.19 met en évidence les limitations de cette technique. Lorsque  $i$  n'est pas linéaire avant le pic, il devient difficile de déterminer  $\hat{i}_{CF}$ . Pire encore,  $\hat{a}_k$  varie énormément selon le segment de  $i$  initialement choisi pour l'approximation. Pour la mesure de l'oxydation, 1.19-(a) montre qu'une approximation nulle ou deux autres valeurs de grande variance peuvent être obtenues en utilisant la technique manuelle. La figure 1.19-(b) montre que les mêmes problèmes surviennent pour la mesure de la réaction de réduction.

Un autre problème majeur de cette technique est qu'il s'agit d'une technique manuelle. Elle est donc intrinsèquement plus longue à effectuer que les autres algorithmes. De plus, la méthode d'approximation linéaire de la CF utilisée est la moins performante des techniques de suppression de CF [45]. Les autres techniques possibles de suppression de CF seront présentées à la section 4.1.

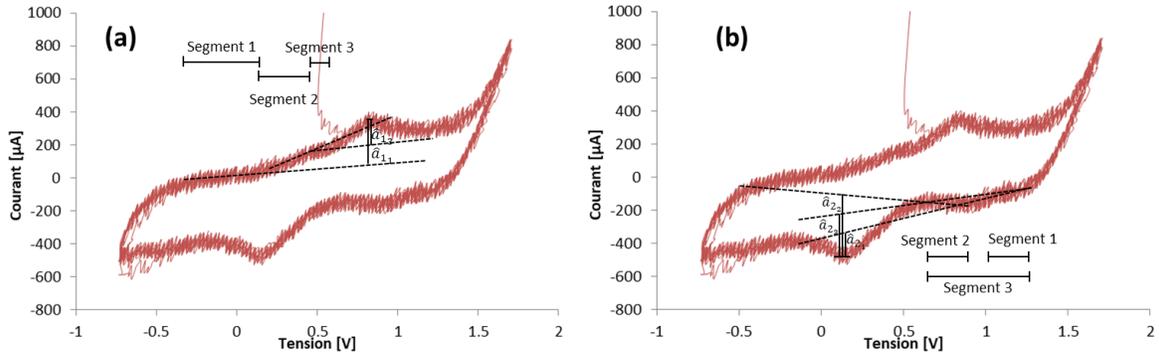


FIGURE 1.19 – Technique manuelle appliquée à la courbe 1.15 (a) Mesure du pic d’oxydation. (b) Mesure du pic de réduction.

### 1.5.2 Dérivation

La technique automatique la plus simple pour trouver la position et le nombre de maximums et de minimums d’une courbe de VC est la dérivée [43, 12, 30]. L’analyse utilise alors les courbes  $i'_p(t)$ ,  $i''_p(t)$  ou  $i^{n}_p(t)$  soit la dérivée première, deuxième ou  $n^{\text{ième}}$  du signal décrites par (1.16). En recherchant les passages par zéro de  $i'_p(t)$ , il est possible d’isoler les maximums et les minimums de la fonction du courant. Une fois que l’information sur le nombre  $K$  et la position  $m$  des maximums de  $i_p$  est connue, il est alors possible d’utiliser l’une des techniques présentées à la section 1.5.3 pour caractériser  $\hat{a}_k$ .

$$\begin{aligned}
 i'_p(t) &= \frac{d}{dt} i_p(t) \\
 i''_p(t) &= \frac{d}{dt} i'_p(t) \\
 i^{n}_p(t) &= \frac{d}{dt} i^{n-1}_p(t)
 \end{aligned} \tag{1.16}$$

### Lissage des courbes

L’utilisation de la dérivée permet en théorie d’obtenir les maximums et les minimums d’une fonction. Par contre, en pratique, le bruit inévitablement contenu dans les signaux mesurés pose problème à cette technique. La transformée de Fourier  $\mathcal{F}$  de  $i'_p(t)$  donnée à (1.17), où  $j$  représente la notation complexe et  $f$  la variable du domaine fréquentiel, permet de mieux comprendre ce phénomène.

$$\mathcal{F}(i'_p)(f) = 2\pi f j \mathcal{F}(i_p)(f) \tag{1.17}$$

Dans le cas des mesures obtenues, le bruit est principalement associé aux hautes fréquences. Ainsi, celui-ci est amplifié par l’opération de la dérivée à cause de la multiplication par  $f$

contenue dans (1.17). Cette amplification des hautes fréquences augmente l'impact du bruit et provoque un nombre de passages par zéro de  $i'_p(t)$  qui est beaucoup plus grand que le nombre de maximas de la fonction.

Pour cette raison, il est préférable de filtrer ou modifier  $i_p(t)$  avant de dériver celui-ci. Il faut par contre faire preuve de prudence dans cette opération, car l'utilisation de filtres peut altérer les signaux de VC de manière dommageable à cause des déphasages induits [4, 45].

Parmi les méthodes populaires dans la littérature, on compte la méthode Savitzky-Golay (SG) [12, 45, 49, 30], la troncature du spectre fréquentiel obtenu par transformée de Fourier rapide (FFT) [43, 45, 30, 26], le filtre à phase nulle [4] et le filtre moyennneur non causal [43].

1. La méthode SG fait l'approximation polynomiale d'une fenêtre glissante qui balaie l'ensemble du signal [49]. Le degré de l'approximation polynomiale est paramétrable, mais si celui-ci est supérieur à 1, la dérivée locale peut être directement obtenue en utilisant la dérivée du polynôme obtenu lors du lissage.
2. Le filtrage par troncature de spectre utilise la FFT pour obtenir le contenu fréquentiel du signal analysé, puis annule ou atténue les composantes associées au bruit [43]. Typiquement, ce sont les hautes fréquences qui seront rejetées. Il est alors possible de calculer la dérivée du signal résultant de la transformée inverse du spectre tronqué ou encore en calculant directement la transformé inverse du spectre tronqué et multiplié selon 1.17.
3. Le filtre à phase nulle est un filtre non causal à réponse impulsionnelle infinie qui n'induit pas de déphasage des composantes du signal lors du filtrage [4]. Celui-ci permet donc de mieux conserver l'intégrité du caractère temporel du signal. Ainsi, les pics filtrés ne seront pas décalés dans le temps.
4. Le filtre moyennneur non causal est le filtre le plus simple à implémenter parmi les options énumérées ci-dessus [43]. Il consiste à remplacer chaque point par la moyenne locale des valeurs du signal. Le nombre de points utilisés pour la moyenne locale est paramétrable, mais il doit être impair puisqu'une symétrie autour du point milieu est désirée.

Les figures 1.20 et 1.21 comparent les différentes techniques de lissage sur un signal contenant 4 gaussiennes sur lequel du bruit blanc est superposé. On note que les signaux filtrés par ces quatre filtres ne sont pas déphasés par rapport au signal initial. Dans le cas de la figure 1.20, le bruit haute fréquence est effectivement rejeté. On note que le filtre SG peut à première vue sembler le moins performant puisque le signal comporte plus d'oscillations. Il s'agit en fait d'un de ses avantages, i.e. il n'écrête pas les pics et conserve mieux les fortes variations contenues dans le signal.

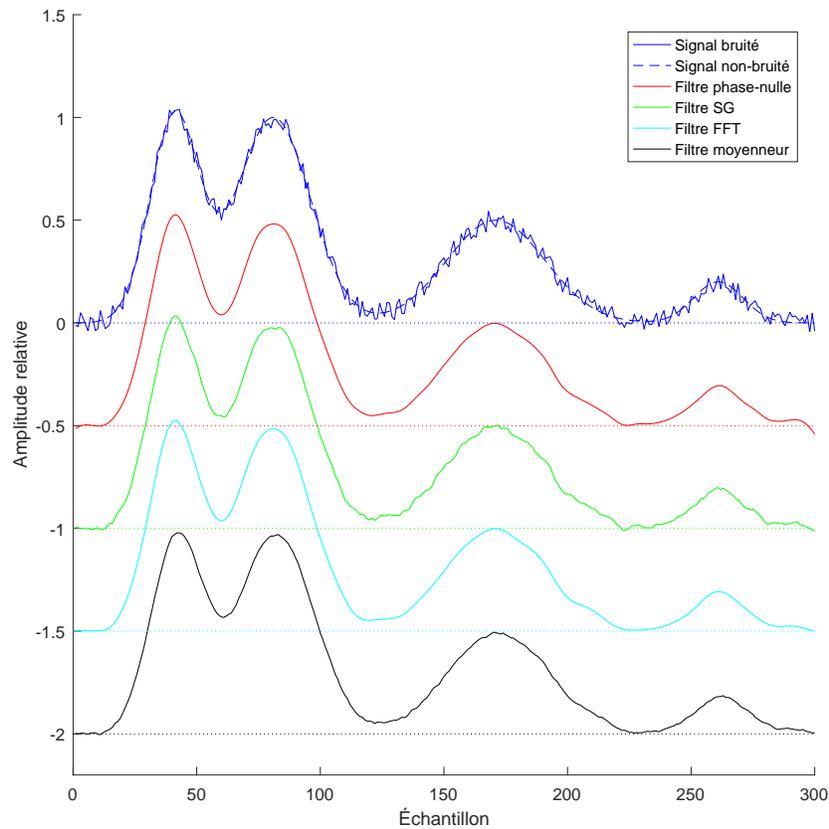


FIGURE 1.20 – Comparaison des différentes méthodes de lissage des courbes pour un SNR de 32 dB.

La figure 1.21 montre que les signaux filtrés sont plus déformés lorsque l'amplitude du bruit augmente. En effet, la forme des gaussiennes est maintenant plus triangulaire, mais ceux-ci ne sont pas décalés temporellement. À première vue, ce sont les filtres moyennneur et Fourier qui offrent le meilleur filtrage. La section suivante montre comment réaliser la dérivée de ces signaux.

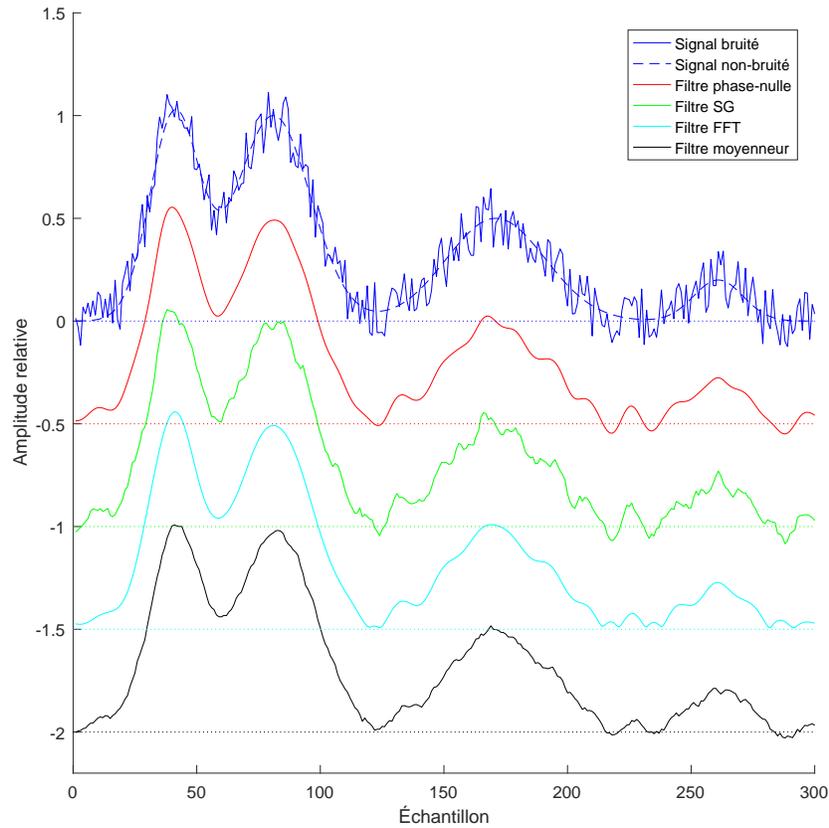


FIGURE 1.21 – Comparaison des différentes méthodes de lissage des courbes pour un SNR de 25 dB.

### Premier ordre

Le calcul de la dérivée de  $\mathbf{o}$  et  $\mathbf{r}$  permet de déterminer la position et le nombre de pics contenu dans le signal. Celui-ci est réalisé en utilisant différentes méthodes :

1. L'approximation de la dérivée discrète est définie comme :

$$\mathbf{o}'(m) = \frac{\mathbf{o}(m+1) - \mathbf{o}(m)}{\mathbf{t}(m+1) - \mathbf{t}(m)}; [m < M]. \quad (1.18)$$

Cette approche implique que le signal de dérivée contient un point de moins que le signal original. Il s'agit de la méthode la plus simple de calcul de la dérivée.

2. Le calcul de la dérivée est aussi possible en utilisant la transformation de Fourier. Avec cette méthode, on a :

$$\mathbf{o}' = FFT^{-1}[2\pi f j FFT(\mathbf{o})]. \quad (1.19)$$

Cette approche est plus lourde à calculer, par contre, si le lissage par FFT est déjà utilisé, celle-ci n'apporte pas de complexité de calcul supplémentaire.

3. La dérivée peut aussi être obtenue en utilisant SG. Puisque cette méthode utilise l'approximation locale :

$$\hat{\boldsymbol{o}}(m) = b_n \boldsymbol{o}(m)^n + b_{n-1} \boldsymbol{o}(m)^{n-1} + \dots + b_1 \boldsymbol{o}(m) + b_0 \quad (1.20)$$

où  $b_n$  correspond aux coefficients de l'approximation polynomiale de degré  $n$  calculés à partir de la fenêtre centrée sur le point  $\boldsymbol{o}(m)$ . Il est possible d'utiliser la dérivée de ce polynôme plutôt que d'utiliser le signal directement :

$$\hat{\boldsymbol{o}}'(m) = nb_n \boldsymbol{o}(m)^{n-1} + (n-1)b_{n-1} \boldsymbol{o}(m)^{n-2} + \dots + 2b_2 \boldsymbol{o}(m) + b_1. \quad (1.21)$$

Le calcul de la dérivée par cette méthode n'apporte pas notablement de complexité calculatoire supplémentaire lorsque SG est aussi la technique utilisée pour le lissage.

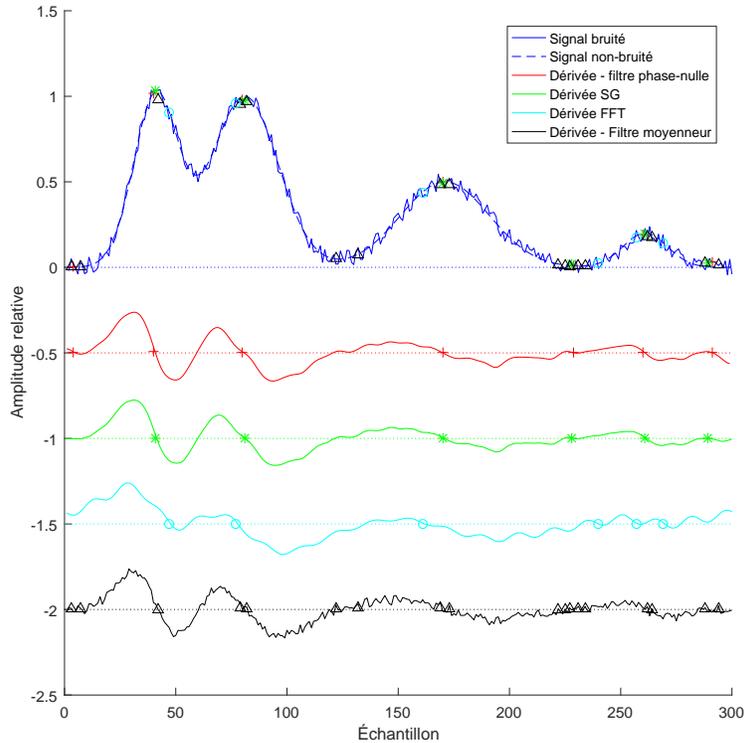


FIGURE 1.22 – Identification des maximums par passage par zéro en fonction des différentes techniques de calcul de la dérivée pour un SNR de 32 dB.

La figure 1.22 compare les différentes méthodes du calcul de la dérivée. L'approximation de la dérivée discrète est utilisée sur les signaux filtrés par les filtres moyeneur et à phase nulle. Les

marqueurs sur la courbe du signal positionnent les maximums détectés par les passages par zéro de la dérivée. On voit que même pour un SNR élevé, plus de  $K = 4$  pics sont détectés. La pire méthode est le filtre moyeneur. La dérivée en utilisant la transformée de Fourier semble induire un décalage dans la position détectée.

La figure 1.23 compare les différentes méthodes du calcul de la dérivée lorsque le SNR du signal est plus faible. On note que le nombre de maximums détectés augmente considérablement. La méthode SG et par filtre à phase nulle permettent les meilleurs résultats lorsque le SNR diminue. Ce sont donc seulement ces deux dernières qui seront conservées pour les comparaisons finales. En effet, même si celles-ci sont loin d'être des méthodes parfaites (6 et 4 fausses détections dans cet exemple), les deux autres techniques conservent un nombre bien trop élevé de fausses détections (10 et 30 respectivement).

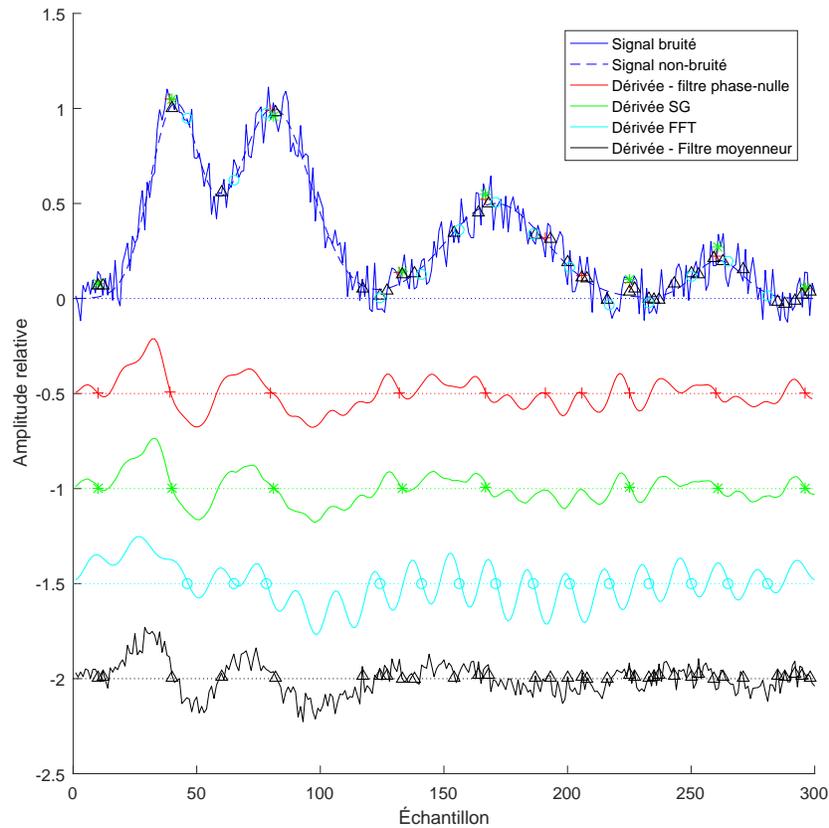


FIGURE 1.23 – Identification des maximums par passage par zéro en fonction des différentes techniques de calcul de la dérivée pour un SNR de 25 dB.

Une fois les positions des pics connues, les techniques présentées à la section 1.5.3 sont utilisées pour mesurer un paramètre corrélé à la concentration.

## $n^{\text{ième}}$ ordre

La dérivée de  $n^{\text{ième}}$  ordre tel que définie par (1.16) est utilisée pour déterminer la position des pics et caractériser leur largeur sans la suppression de la courbe de fond. La figure 1.24 montre que les dérivées de  $i_p$  et  $i$  deviennent de plus en plus similaires lorsque l'ordre de la dérivée augmente [43]. En effet, à la figure 1.24-(a), les signaux sont très différents alors qu'à la figure 1.24-(c), ceux-ci sont très similaires.

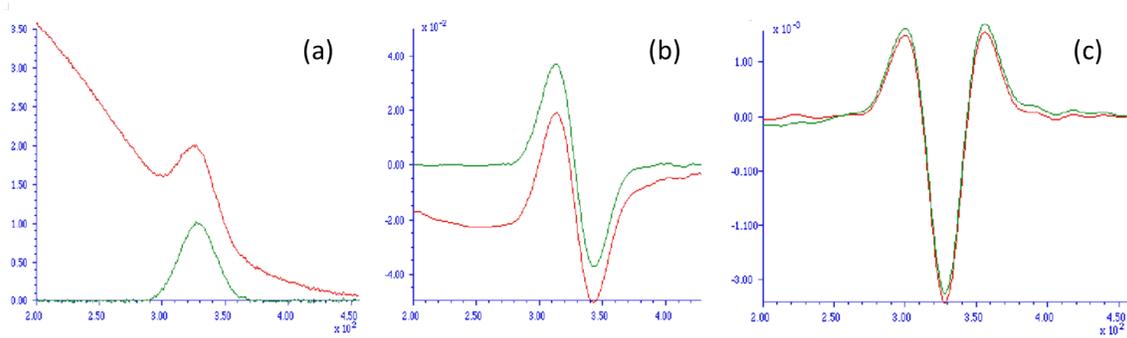


FIGURE 1.24 – (a) Signal  $i$  en rouge et  $i_p$  en vert. (b) Dérivée première de  $i$  et  $i_p$ . (c) Dérivée seconde de  $i$  et  $i_p$ . [43]

De plus, comme montré à la figure 1.25, il y a une relation entre la largeur du pic et l'amplitude de la dérivée calculée. La figure 1.25-(a) montre deux gaussiennes de même amplitude, mais de largeur différente. L'amplitude maximale des dérivées respectives des deux gaussiennes diffère de plus en plus à chaque dérivée. Cette méthode permet donc de déduire la largeur des gaussiennes observées.

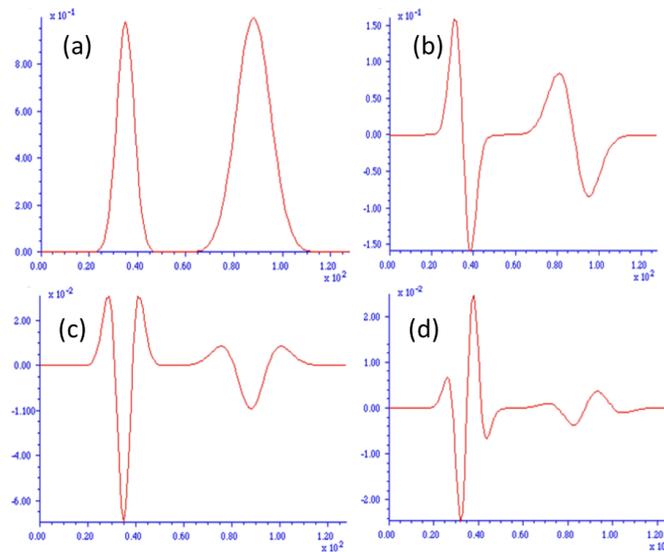


FIGURE 1.25 – (a) Signal  $i_p$  contenant 2 gaussiennes (b) Dérivée première de  $i_p$ . (c) Dérivée seconde de  $i_p$ . (d) Troisième dérivée de  $i_p$ . [43]

Le lissage des courbes est particulièrement important avec cette technique. En effet, la dérivation répétée peut-être rendue inintelligible par un faible bruit à cause de l'amplification des hautes fréquences par la dérivée. Pour cette raison, il est recommandé de filtrer le signal avant chaque dérivation [43].

### 1.5.3 Caractérisation de la concentration

Ici, le nombre  $K$  et la position  $m_k$  des pics sont déterminés par les techniques présentées dans la section précédente. Ceci signifie que le nombre de composés en solution est connu tout comme le type de molécules. Il faut maintenant mesurer un paramètre qui varie en fonction de la concentration  $\rho$  des molécules en solution. Ainsi, différentes techniques sont utilisées et sont présentées dans cette section.

#### Mesure directe

La technique directe consiste à évaluer  $\hat{i}_p$  aux indices  $m_k$  tel que décrit dans (1.22) [11, 30, 17, 7]. La figure 1.26 montre que l'amplitude du pic varie linéairement en fonction de la concentration.

$$\hat{a}_k = \hat{i}_p(m_k) \quad (1.22)$$

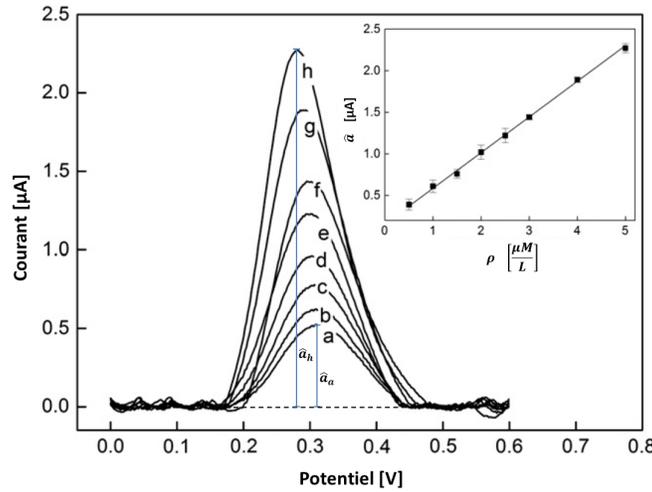


FIGURE 1.26 –  $\hat{i}_p$  pour différentes concentrations de sérotonine et relation entre  $\hat{a}_k$  et  $\rho$ . (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5, (d) 2.0, (e) 2.5, (f) 3.0, (g) 4.0, (h) 5.0  $\frac{\mu\text{M}}{\text{L}}$ . [11]

La mesure instantanée peut ne pas représenter la valeur réelle désirée à cause de la superposition du bruit sur la courbe analysée. Les techniques de filtrage sont alors utilisées pour diminuer cet effet [30]. Une autre limitation survient lorsque deux pics se chevauchent. À ce moment, cette technique ne parvient pas à séparer les contributions de chaque pic efficacement, car les mesures  $\hat{a}_k$  représentent la sommation des contributions des deux pics.

## Intégration

Une deuxième méthode utilisée pour quantifier  $\rho$  est la mesure de l'intégrale ou d'aire du pic [43, 26, 44]. Cette méthode nécessite de connaître  $i_p$  ainsi que les indices,  $[m_{k-n}, m_{k+n}]$ , entre lesquels le  $k^{\text{ième}}$  pic est défini. L'aire du pic est obtenue pour un signal discret avec :

$$\int i_{p_k}(t)dt \equiv \sum_{m=m_{k-n}}^{m_{k+n}} i_p(m). \quad (1.23)$$

Il est alors possible de définir une relation entre l'aire et la concentration, ce qui permet d'obtenir une estimation de la concentration en fonction de l'aire mesurée. Les performances obtenues avec cette méthode sont moins altérées par le bruit à moyenne nulle que celles obtenues avec la méthode directe à cause de la sommation. De plus, il arrive que le pic mesuré en électrochimie soit élargi, mais de moins grande amplitude [43]. Dans ce cas, l'erreur encourue est minimale avec cette technique.

Par contre, des connaissances préalables sont requises avec cette technique. En effet, le nombre de pics ainsi que les indices entre lesquels ceux-ci sont circonscrits sont requis pour utiliser la méthode d'intégration. De plus, cette méthode ne permet pas de séparer les contributions individuelles de deux pics qui se chevauchent. Dans cette situation, les deux concentrations seront incorrectement estimées.

## Dérivation de deuxième ordre

Cette technique consiste à mesurer l'amplitude de la dérivée seconde de  $i$  plutôt que celle de  $i_p$  [12]. On utilise alors une corrélation entre  $\rho$  et  $\hat{a}_k''$  plutôt que  $\hat{a}_k$ . Comme montré à la section 1.5.2, les dérivées d'ordre élevé arrivent à annuler sommairement l'effet de la CF. Cette technique ne nécessite donc pas de suppression de la CF. Il était aussi mentionné que l'amplitude de la dérivée seconde variait en fonction de la largeur du pic. Par contre, ce n'est pas le seul paramètre qui affecte l'amplitude maximale de  $i''$ . En effet, soit une gaussienne de largeur  $\sigma$  centrée sur 0 superposée à une CF polynomiale :

$$i = a_k e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}} + b_2 t^2 + b_1 t + b_0 \quad (1.24)$$

$$i' = \frac{-a_k t e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}}}{\sigma^2} + 2b_2 t + b_1 \quad (1.25)$$

$$i'' = \frac{a_k e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}} (t - \sigma)(t + \sigma)}{\sigma^4} + 2b_2 \quad (1.26)$$

l'amplitude maximale de la gaussienne est donnée à  $t = 0$ , résultant simultanément au passage par zéro de la dérivée première et à l'extremum de la dérivée seconde de la gaussienne :

$$\begin{aligned}\hat{a}_k &= i(0) = a_k + b_0 \\ \hat{a}'_k &= i'(0) = b_1 \\ \hat{a}''_k &= i''(0) = \frac{-a_k}{\sigma^2} + 2b_2.\end{aligned}\tag{1.27}$$

L'équation (1.27) montre bien que l'amplitude de l'extremum de  $i''$  varie en fonction de la largeur  $\sigma$  de la gaussienne, mais aussi de l'amplitude  $a_k$ . Ainsi, dans la situation où les pics sont de largeurs constantes, il est possible d'utiliser l'amplitude de la dérivée seconde pour caractériser les pics puisque  $\rho \propto \hat{a}_k \propto -\hat{a}''_k$ . La figure 1.27 montre l'application de cette technique dans le cas de la détection de platine et de zinc.

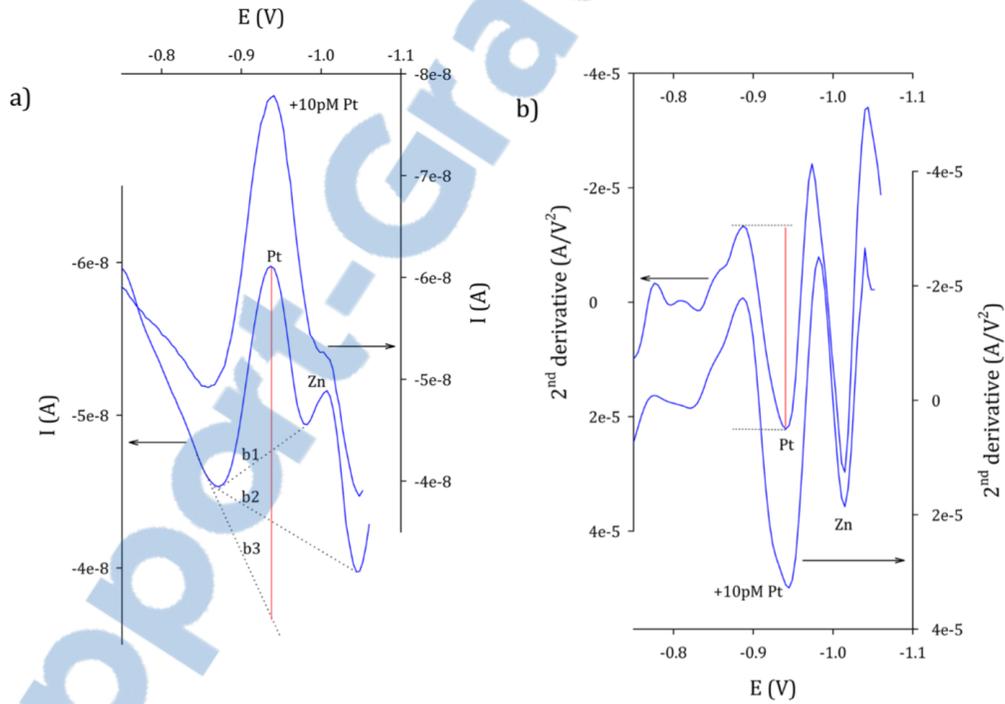


FIGURE 1.27 – Analyse de  $\hat{a}''_k$  pour déterminer  $\rho$ . (a)  $i$ . (b)  $i''$  [12].

Évidemment, cette technique nécessite un signal dont le SNR est très élevé. Le lissage des courbes est donc aussi utilisé ici. De plus, il est nécessaire que les pics soient de largeur constante en fonction de la concentration afin d'obtenir des résultats valides avec cette méthode.

### 1.5.4 Régression sur composantes principales (PCR)

La régression sur composantes principales utilise l'analyse des composantes principales (PCA) pour réduire le nombre de dimensions utilisées pour représenter le problème [54, 56]. Cette technique doit être appliquée sur  $\mathbf{i}_p$  et nécessite donc une soustraction de la CF, car l'utilisation de PCR ne fonctionne pas lorsque la CF est présente [30, 25, 47]. En effet, dans cette situation, les composantes principales représentent davantage la CF que les pics.

Soit  $\mathbf{X}$  la matrice d'entrée contenant  $N$  mesures différentes,  $\mathbf{Y}$  les concentrations associées et  $\mathbf{B}$  les coefficients de la régression, alors l'équation de la régression s'écrit comme :

$$\mathbf{Y} \approx \mathbf{X}\mathbf{B} \quad (1.28)$$

Par contre,  $\mathbf{X}$  ne contient pas nécessairement une base optimale pour l'analyse par régression, car  $\mathbf{X}$  peut contenir des mesures corrélées. L'analyse par composantes principales utilise donc la matrice de corrélation approximée selon :

$$\Sigma_{xx} \approx \mathbf{X}^\top \mathbf{X} \in \mathbb{R}^{N \times N}. \quad (1.29)$$

Cette matrice est alors décomposée en ses composantes principales par la décomposition en éléments propres :

$$\Sigma_{xx} = \Psi \Lambda \Psi^\top \quad (1.30)$$

où  $\Psi$  sont les  $N$  vecteurs propres alors que la diagonale de  $\Lambda$  contient les  $N$  valeurs propres. La décomposition en valeurs singulières peut aussi être utilisée pour cette étape [54]. Les mesures corrélées dans  $\mathbf{X}$  sont associées à de faibles valeurs propres. Ainsi, ces mesures seront retirées pour former la matrice décorrélée  $\chi$  qui contient alors tous les vecteurs décorrés de  $\mathbf{X}$ . Les coefficients  $\mathbf{B}$  peuvent alors être estimés par :

$$\hat{\mathbf{B}} = \Psi \Lambda^{-1} \chi^\top \mathbf{Y} \quad (1.31)$$

pour définir la relation entre les mesures électrochimiques et la concentration de plusieurs molécules.

Par contre, cette relation n'est valide que pour un même montage expérimental et la technique de PCR échoue si celui-ci est modifié [31]. En effet, si les conditions d'expérimentales sont modifiées, il faut alors reformer  $\mathbf{X}$  avec les mesures de chaque molécule isolée dont l'analyse est désirée. Cette technique est donc peu versatile et celle-ci ne sera pas considérée pour la suite.

### 1.5.5 Ajustement de gaussienne

L'ajustement de gaussienne (GCF) consiste à utiliser une méthode itérative pour minimiser la distance entre un modèle  $\mathbf{y}$  et la mesure obtenue  $\mathbf{x}$ . Une méthode itérative populaire est la méthode de Nelder-Mead [43, 41, 35]. Différents types de modèles peuvent être utilisés pour représenter les pics d'oxydoréductions. Parmi les modèles utilisés, on compte le modèle gaussien [43, 30, 18, 2], le modèle gaussien asymétrique [6], le modèle  $\frac{1}{\cosh^2}$  [44] et les modèles obtenus expérimentalement [30, 23].

Soit le vecteur contenant une gaussienne centrée sur l'échantillon  $\tau$  défini comme :

$$\boldsymbol{\nu}_\tau = [e^{-\frac{T-\tau}{2w^2}}, e^{-\frac{2T-\tau}{2w^2}}, \dots, e^{-\frac{MT-\tau}{2w^2}}]^\top \quad (1.32)$$

alors le modèle utilisé pour approximer le signal qui contient  $K$  pics ayant une amplitude  $a_k$  est :

$$\mathbf{y} = \sum_{k=1}^K a_k \boldsymbol{\nu}_{\tau_k} \quad (1.33)$$

et l'erreur entre le modèle et la mesure  $\mathbf{x}$  est définie comme :

$$e = \sum_{m=1}^M \sqrt{(x_m - y_m)^2}. \quad (1.34)$$

Le vecteur  $\mathbf{y}$  comporte plusieurs paramètres à optimiser. En effet,  $\mathbf{y}$  est dépendant de la largeur  $w_k$ , de l'amplitude  $a_k$  et de la position  $\tau_k$  de chacun des  $K$  pics gaussiens du modèle. L'optimisation doit donc minimiser  $e$  en modifiant les valeurs des vecteurs  $\mathbf{w}$ ,  $\mathbf{a}$  et  $\boldsymbol{\tau}$ .

Ce type d'optimisation fonctionne lorsque les signaux sont bruités et permet une séparation idéale des pics qui se chevauchent, car les contributions individuelles de chaque pic sont prises en compte dans  $\mathbf{y}$ . Ceci explique sa popularité en VC [30].

Le principal problème des méthodes itératives est qu'elles échouent parfois à converger vers une solution optimale [43]. Il faut alors modifier les paramètres initiaux ( $\mathbf{w}$ ,  $\mathbf{a}$ ,  $\boldsymbol{\tau}$  et  $K$ ) et recommencer l'optimisation. Une estimation adéquate des paramètres initiaux est donc requise au fonctionnement de cet algorithme. Une autre méthode doit donc être couplée à cette technique pour estimer préalablement le contenu du signal. Lors des comparaisons au chapitre 6, GCF sera couplée aux techniques d'analyse de la dérivée et de mesure directe d'amplitude pour estimer  $\mathbf{a}$ ,  $\boldsymbol{\tau}$  et  $K$ .

### 1.5.6 Conclusion

Les mesures électrochimiques de VC permettent de mesurer la concentration des différents composés dissous dans une solution par l'analyse du courant circulant entre les électrodes submergées. Les réactions d'oxydoréductions produisent des pics dont l'amplitude est corrélée à la concentration et la position de ceux-ci est reliée au type de molécules. Dans ce projet, le courant analysé est bruité et comporte une courbe de fond variable en fonction des divers paramètres expérimentaux.

Plusieurs méthodes d'analyse des courbes de VC ont été présentées. Pour obtenir le nombre et la position des pics, l'analyse de la dérivée est souvent utilisée. À cause de son instabilité en présence de bruit, les mesures doivent être lissées par des méthodes comme SG et le filtre à phase nulle. Lorsque la CF n'est pas retirée, il est possible d'analyser la  $n^{\text{ième}}$  dérivée pour déterminer le nombre et la position des pics.

Pour obtenir un paramètre corrélé à la concentration lorsque la CF a été retirée de la mesure, il est possible d'analyser l'amplitude du pic ou encore l'intégrale de celui-ci. Il est aussi possible d'utiliser la régression par composantes principales pour déterminer les contributions de diverses molécules, mais cette technique n'est pas versatile et ne fonctionne pas lorsque les conditions expérimentales sont modifiées. L'amplitude de la dérivée seconde peut être utilisée lorsque la CF est présente et que la largeur des pics est invariable à la concentration.

Finalement, la méthode par ajustement de modèle est souvent utilisée en électrochimie pour analyser les signaux complexes où les pics peuvent se chevaucher. Cette méthode permet d'estimer la position, l'amplitude et la taille des pics, mais nécessite une estimation initiale de ces paramètres pour parvenir à converger adéquatement. Typiquement, cette estimation est réalisée par l'utilisateur, mais dans le cas d'un système autonome l'estimation doit aussi être automatique.

## Chapitre 2

# Algorithme de 2<sup>e</sup> ordre - Notions de base

Cette section présente l'algorithme de 2<sup>e</sup> ordre utilisé comme référence dans ce projet. Initialement développé pour le traitement d'antenne, l'algorithme MUSIC a été optimisé par la suite pour des signaux lidar [14]. Ainsi, dans ce chapitre, l'algorithme original est brièvement présenté et les modifications apportées pour l'application aux signaux lidar sont détaillées.

### 2.1 Projection dans le sous-espace orthogonal

La technique de projection dans le sous-espace appelée MUSIC est la technique la plus utilisée dans la littérature pour le traitement d'antenne [22]. Il s'agit d'un algorithme de 2<sup>e</sup> ordre qui permet de déterminer les directions d'arrivée  $\theta$  de sources radioélectriques (RF) à l'aide d'un ensemble de capteurs disposés de manière connue [50]. Le signal d'entrée,  $\mathbf{x}_m$ , est un vecteur de taille  $[N, 1]$  qui représente la démodulation en phase et en quadrature du signal RF non bruité mesuré au temps  $t_m$  par le réseau de  $N$  capteurs. En conservant  $M$  mesures, on obtient :

$$\mathbf{X} = [\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_M] \in \mathbb{C}^{N \times M} \quad (2.1)$$

où  $\mathbf{X}$  est une matrice de taille  $[N, M]$  définie dans le corps complexe  $\mathbb{C}$ . L'information contenue est complexe puisqu'elle correspond au module et à la phase du signal mesuré par chaque antenne autour de la fréquence porteuse. La partie imaginaire dépend du déphasage causé par les retards d'arrivée des ondes sur le réseau d'antennes lorsque les signaux sont à bande étroite autour de la fréquence porteuse.

Pour localiser les  $K$  sources, MUSIC utilise la matrice de covariance des signaux mesurés notée

$\Sigma_{xx}$  qui est approximée par :

$$\Sigma_{xx} = E\{\mathbf{x}_m \mathbf{x}_m^\dagger\} \approx \hat{\Sigma}_{xx} = \frac{1}{M} \mathbf{X} \mathbf{X}^\dagger \in \mathbb{C}^{N \times N} \quad (2.2)$$

où  $E$  représente l'espérance statistique et  $\dagger$  représente la transposée-conjuguée. L'algorithme décompose alors  $\Sigma_{xx}$  dans le système propre pour obtenir  $\Psi$  et  $\Lambda$  de manière à respecter :

$$\Sigma_{xx} = \Psi \Lambda \Psi^\dagger. \quad (2.3)$$

La matrice  $\Psi$  correspond aux  $N$  vecteurs propres et  $\Lambda$  aux valeurs propres associées. Si le nombre de capteurs est plus grand que le nombre de sources ( $N > K$ ), alors il est possible de sélectionner  $K$  vecteurs propres pour former le sous-espace source  $\Psi_s$ . Les  $N - K$  vecteurs propres restants forment alors ce qui est appelé le sous-espace orthogonal  $\Psi_n$  (aussi appelé sous-espace bruit), puisque celui-ci est entièrement orthogonal à  $\Psi_s$ . Il est donc possible de réécrire les vecteurs propres  $\psi_n$  tel que :

$$\Psi = [\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_K, \psi_{K+1}, \dots, \psi_N] = [\Psi_s \in \mathbb{C}^{N \times K}, \Psi_n \in \mathbb{C}^{N \times (N-K)}]. \quad (2.4)$$

Lorsque le signal obtenu ne contient pas de bruit additif, les valeurs propres associées aux  $N - K$  vecteurs du sous-espace orthogonal  $\Psi_n$  sont nulles car l'information contenue dans  $\Sigma_{xx}$  est entièrement décrite par les  $K$  premiers vecteurs propres. Il est donc possible de réécrire les valeurs propres  $\lambda_n$  tel que :

$$\Lambda = \text{diag}\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_K, 0, \dots, 0\}. \quad (2.5)$$

Lorsque les signaux sont bruités, les  $N - K$  dernières valeurs propres ne sont pas nulles puisque associées au bruit. Si le bruit est gaussien, celui-ci ne modifie pas les vecteurs propres, mais ajoute une valeur constante aux valeurs propres puisque la matrice de covariance du bruit gaussien est diagonale [22]. Par contre, puisque l'estimation de la matrice de covariance par  $M$  échantillons est utilisée selon (2.2), le bruit modifie tout de même légèrement les vecteurs propres. La sélection de  $\Psi_s$  est alors effectuée en estimant le nombre de sources à partir des valeurs propres puisque les  $N - K$  valeurs propres associées à  $\Psi_n$  sont inférieures aux  $K$  valeurs propres associées à  $\Psi_s$ .

Le sous-espace orthogonal est alors utilisé pour définir le projecteur dans l'espace bruit  $P_n$  qui est défini comme :

$$P_n = \Psi_n \Psi_n^\dagger. \quad (2.6)$$

Par contre, en présence de bruit, cette méthode est instable numériquement [22]. Grâce à la propriété d'orthogonalité entre les vecteurs propres, la méthode utilisée est :

$$\mathbf{P}_n = \mathbf{I} - \mathbf{\Psi}_s \mathbf{\Psi}_s^\dagger \quad (2.7)$$

où  $\mathbf{I}$  est la matrice identité. La projection d'un vecteur  $\boldsymbol{\nu}_\theta$  dans le sous-espace orthogonal est définie comme :

$$d_s^2(\theta) = \frac{1}{N} \boldsymbol{\nu}_\theta^\dagger \mathbf{P}_n \boldsymbol{\nu}_\theta. \quad (2.8)$$

Cette projection correspond au carré la distance euclidienne  $d_s$  entre le sous-espace source et le vecteur projeté. Le vecteur théorique  $\boldsymbol{\nu}_\theta$  correspond au résultat qui devrait être mesuré lorsqu'une source se trouve à l'angle  $\theta$ . Ce vecteur est nommé vecteur modèle. Si  $\boldsymbol{\nu}_\theta$  est orthogonal à  $\mathbf{\Psi}_n$ , alors  $d_s^2$  s'annule puisque  $\boldsymbol{\nu}_\theta$  est compris dans le sous-espace source. Par définition, si  $\boldsymbol{\nu}_\theta$  est orthogonal à  $\mathbf{\Psi}_n$ , il est compris dans  $\mathbf{\Psi}_s$  puisque  $\mathbf{\Psi}_n$  et  $\mathbf{\Psi}_s$  représentent l'ensemble des dimensions de l'espace  $N \times N$ . Une analogie utile consiste à comparer (2.8) à un produit scalaire. Le produit scalaire est nul lorsque deux vecteurs sont orthogonaux. Le même comportement est observé avec l'équation (2.8), i.e. le résultat est nul lorsque  $\boldsymbol{\nu}_\theta$  est orthogonal à l'ensemble de l'espace généré par les vecteurs contenus dans  $\mathbf{\Psi}_n$ . La somme est non-nulle autrement.

Lorsque  $\theta$  correspond à l'angle auquel se trouve l'une des  $K$  sources, alors  $\boldsymbol{\nu}_{\theta_k}$  est compris dans le sous-espace source. Ceci signifie que :

$$\frac{1}{N} \boldsymbol{\nu}_{\theta_k}^\dagger \mathbf{P}_n \boldsymbol{\nu}_{\theta_k} = 0 \quad (2.9)$$

autrement, la somme est différente de 0. MUSIC utilise cette propriété pour obtenir les différents  $\theta_k$  correspondants aux angles d'incidence des  $K$  sources. Ainsi, un pseudo-spectre,  $\boldsymbol{\delta}$ , défini comme l'analyse d'une série de vecteurs modèles, est généré et analysé :

$$\boldsymbol{\delta} = \left[ \frac{N}{\boldsymbol{\nu}_{\theta_1}^\dagger \mathbf{P}_n \boldsymbol{\nu}_{\theta_1}}, \frac{N}{\boldsymbol{\nu}_{\theta_2}^\dagger \mathbf{P}_n \boldsymbol{\nu}_{\theta_2}}, \dots, \frac{N}{\boldsymbol{\nu}_{\theta_L}^\dagger \mathbf{P}_n \boldsymbol{\nu}_{\theta_L}} \right]. \quad (2.10)$$

$L$  correspond au nombre de vecteurs  $\boldsymbol{\nu}_{\theta_i}$  utilisé pour discrétiser l'ensemble des angles recherchés et est choisi selon la précision du pseudo-spectre désirée. Plutôt que d'analyser  $d_s^2$ , MUSIC analyse  $\frac{1}{d_s^2}$ . De cette façon, lorsque  $\boldsymbol{\nu}_\theta$  représente l'angle d'une source,  $\delta_{\theta_k} = \frac{1}{0} \rightarrow \infty$ , ce qui permet d'augmenter considérablement la différence entre la réponse à l'angle désiré et les résultats aux angles adjacents. En pratique, les signaux  $\mathbf{x}$  mesurés sont bruités et  $d_s^2$  ne s'annule pas entièrement, rendant ainsi possible l'opération de division de (2.10).

Le vecteur  $\delta$  peut être affiché sous forme graphique comme à la figure 2.1-(a), où deux sources sont précisément positionnées. Il est pertinent de noter que la réponse est en décibel (dB) et que l'amplitude de  $\delta$  n'a pas de signification particulière. Seules les positions des maximums sont d'importance (60 et 90 degrés ici).

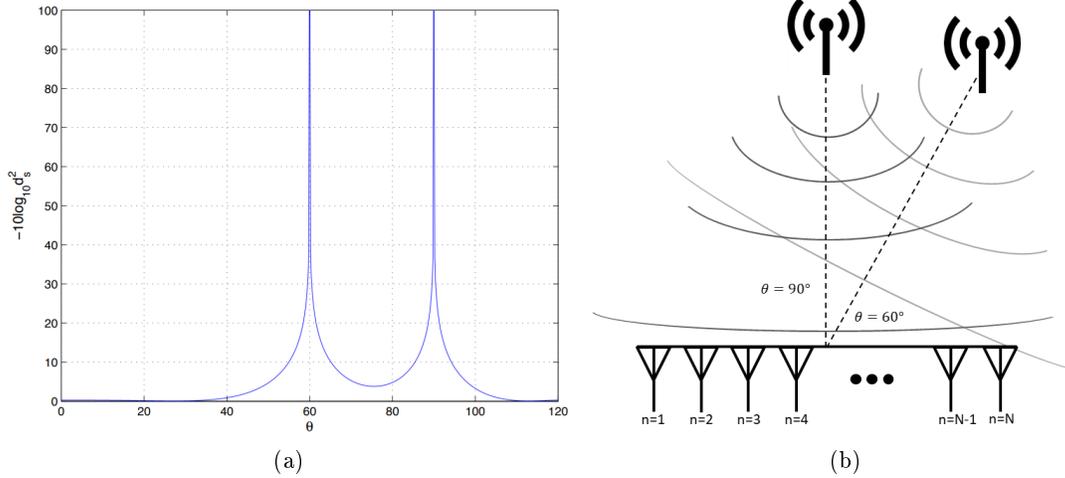


FIGURE 2.1 – (a) Pseudo-spectre par l'algorithme MUSIC pour (b) deux sources situées aux angles  $60^\circ$  et  $90^\circ$  [22].

## 2.2 Adaptation de MUSIC pour lidar

### 2.2.1 Signaux utilisés

Récemment, les performances impressionnantes de MUSIC ont mené à une adaptation pour utiliser cet algorithme avec les signaux obtenus par télédétection par laser (lidar) [14]. Le principe du lidar consiste à émettre un pulse de lumière et mesurer les délais d'arrivée des réflexions pour établir les distances entre un capteur et des obstacles. La distance est simplement obtenue à partir du temps de vol puisque la vitesse de propagation est connue pour les ondes électromagnétiques. Les signaux utilisés dans cette adaptation sont très différents des signaux habituellement utilisés avec MUSIC. En effet, les signaux obtenus avec le capteur lidar représentent uniquement l'amplitude des réflexions mesurées. Ainsi, ils sont réels (et non complexes) et formés par des impulsions gaussiennes à différents instants (plutôt que centrés autour d'une fréquence porteuse).

Soit le signal  $x(t)$  mesuré contenant une série de  $K$  gaussiennes d'amplitude  $a_k$  centrée aux positions  $\tau_k$  qui représentent les échos du pulse lumineux émis :

$$x(t) = \sum_{k=1}^K a_k e^{-\frac{t-\tau_k}{2w^2}} + n(t) \in \mathbb{R} \quad (2.11)$$

où  $n(t)$  correspond au bruit superposé aux mesures. La largeur  $w$  des gaussiennes est supposée constante. L'objectif est de mesurer précisément la position  $\tau_k$  de chaque gaussienne, ce qui permet de calculer la distance entre le capteur et les différents objets ayant produit ces  $K$  échos en utilisant le principe du temps de vol. La figure 2.2 montre un exemple des signaux  $\mathbf{x}$  mesurés.

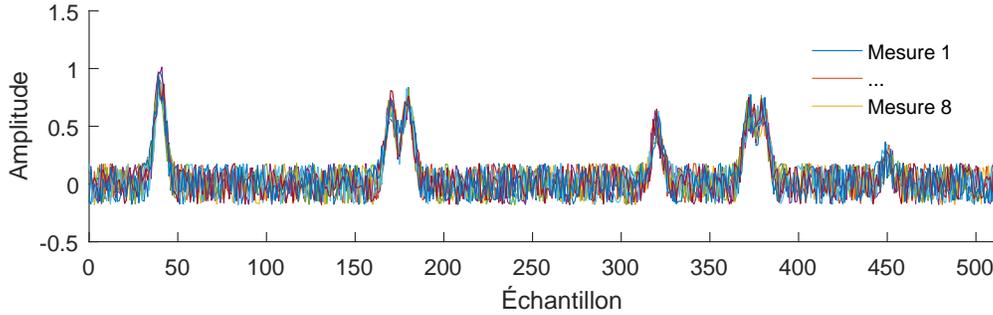


FIGURE 2.2 – Exemple de signal lidar où  $M = 500$ ;  $N = 8$ ;  $K = 7$ .

Avec le système lidar, il est possible d'obtenir  $N$  copies du signal  $\mathbf{x}$  puisque les signaux sont acquis de manière suffisamment rapide pour supposer que les distances entre le capteur et les obstacles demeurent inchangées durant ces  $N$  mesures. Seul le bruit diffère entre ces  $N$  mesures. La figure 2.2 montre un exemple de signal mesuré pour lequel  $N = 8$ . La matrice  $\mathbf{X}$  est alors définie comme :

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} \mathbf{x}_1^\top \\ \mathbf{x}_2^\top \\ \dots \\ \mathbf{x}_N^\top \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{N \times M} \quad (2.12)$$

et représente un historique de  $N$  réponses de  $M$  points. Les équations (2.1) et (2.12) présentent des matrices dont la forme est similaire. Toutes deux sont de taille  $N \times M$  où  $M$  est le nombre d'échantillons. L'équation (2.1) est complexe et (2.12) est réelle à cause des signaux utilisés. Finalement, l'une comporte les réponses de  $N$  capteurs différents, l'autre comporte une répétition de  $N$  mesures corrélées. Cette dernière remarque est critique, car l'algorithme MUSIC classique fonctionne très mal lorsque les sources sont corrélées [22]. Les modifications proposées visent donc à adapter l'algorithme MUSIC pour ces conditions [14].

### 2.2.2 Remplacement de la matrice de corrélation

La première modification importante consiste à remplacer (2.2) par :

$$\mathbf{Z}_x = \frac{1}{N} \mathbf{X}^\dagger \mathbf{X} \cdot \mathbf{G} = \frac{1}{N} \mathbf{X}^\top \mathbf{X} \cdot \mathbf{G} \in \mathbb{R}^{M \times M} \quad (2.13)$$

où  $\mathbf{G}$  est la matrice de conditionnement et où l'opérateur  $\cdot$  est le produit de Hadamard [14]. Cette matrice est définie à la section 2.2.3. Les matrices  $\mathbf{Z}_x$  et  $\hat{\Sigma}_{xx}$  sont très différentes. La première est de taille  $M \times M$  et est réelle, la deuxième est de taille  $N \times N$  et est complexe. Dans le contexte de l'algorithme MUSIC,  $M \gg N$  ce qui signifie que l'algorithme modifié utilise des matrices beaucoup plus grandes. Aussi, puisque l'ordre de la multiplication matricielle de  $\mathbf{X}$  par  $\mathbf{X}^\dagger$  est inversée dans (2.13) par rapport à (2.2),  $\mathbf{Z}_x$  ne représente pas les variances et covariances entre les différentes copies du signal. La figure 2.3-(a) montre  $\mathbf{X}^\top \mathbf{X}$  obtenu à partir du signal présenté à la figure 2.2.

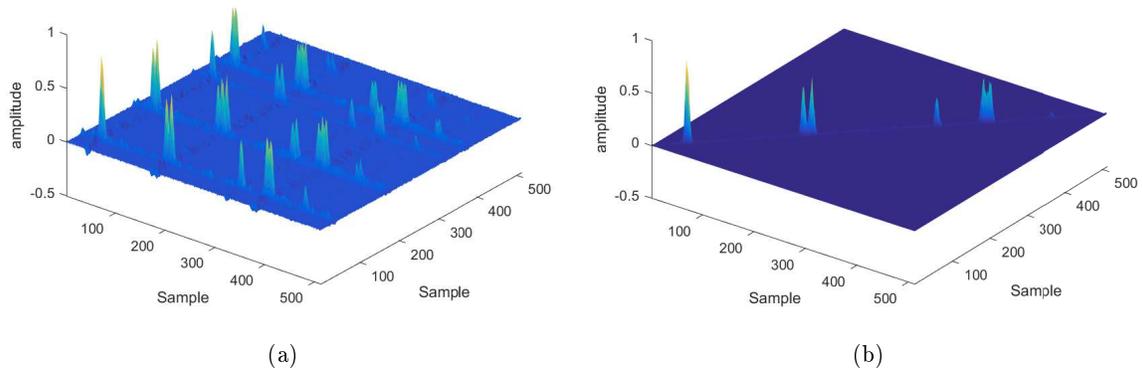


FIGURE 2.3 – Représentation graphique de a)  $\mathbf{X}^\top \mathbf{X}$  et b)  $\mathbf{Z}_x$ .

Cette matrice symétrique contient un grand nombre de pics hors diagonale. Ceux-ci sont dus à la corrélation entre les  $N$  copies du signal utilisées dans  $\mathbf{X}$ . La matrice de conditionnement  $\mathbf{G}$  a pour seul but de supprimer ces pics hors diagonale de manière à supprimer artificiellement la corrélation. La figure 2.3-(b) montre la matrice  $\mathbf{Z}_x$  résultante. Celle-ci ressemble à une version en 3 dimensions du signal  $\mathbf{x}$  initial. Les duplicatas hors diagonale sont effectivement retirés, permettant l'utilisation des équations (2.4) à (2.10) en remplaçant  $\hat{\Sigma}_{xx}$  par  $\mathbf{Z}_x$ .

### 2.2.3 Matrice de conditionnement

L'utilité de  $\mathbf{G}$  est de supprimer artificiellement la corrélation contenue dans  $\mathbf{X}$ . Plusieurs formes de  $\mathbf{G}$  ont été analysées et comparées dans un autre travail de recherche [14]. Deux techniques sont mentionnées dans ce mémoire, soit  $\mathbf{G}_1$  et  $\mathbf{G}_2$ . La matrice  $\mathbf{G}_1$  est une matrice bande remplie de 1 qui a une largeur de bande symétrique de  $(\sigma - 1)/2$ , où  $\sigma$  est le nombre impair d'échantillons nécessaires pour décrire adéquatement la gaussienne :

$$\mathbf{G}_1 = [g_{1,i,j}] \text{ tel que } g_{1,i,j} = \begin{cases} 1 & \text{abs}(i - j) \leq \frac{\sigma-1}{2} \\ 0 & \text{ailleurs.} \end{cases} \quad (2.14)$$

Pour décrire  $\mathbf{G}_2$ , il est nécessaire de définir  $\nu_\tau$ , le vecteur modèle gaussien :

$$\nu_\tau = [e^{-\frac{T-\tau}{2w^2}}, e^{-\frac{2T-\tau}{2w^2}}, \dots, e^{-\frac{MT-\tau}{2w^2}}]^\top \quad (2.15)$$

qui est une gaussienne centrée sur l'échantillon  $\tau$  discrétisée en un vecteur de  $M$  points. La matrice  $\mathbf{G}_2$  est générée à partir d'une série de gaussiennes centrées sur la diagonale tel que :

$$\mathbf{G}_2 = \sum_{\tau=1}^M \nu_\tau \nu_\tau^\top. \quad (2.16)$$

Le produit matriciel de Hadamard entre  $\mathbf{X}^\top \mathbf{X}$  et  $\mathbf{G}_1$  ou  $\mathbf{G}_2$  montré dans (2.13) résulte en une suppression du contenu hors diagonale tel que montré à la figure 2.3-(b). Les propriétés diffèrent en fonction du choix de la matrice de conditionnement. En utilisant  $\mathbf{G}_1$ , l'algorithme ne permet pas une excellente détection des pics qui se chevauchent. Par contre, avec  $\mathbf{G}_2$  l'algorithme permet de séparer des pics qui se chevauchent presque entièrement. Ceci justifie la sélection de  $\mathbf{G}_2$  comme matrice de conditionnement utilisée pour l'application lidar. L'effet du choix de  $\mathbf{G}$  sur les vecteurs propres a été analysé durant ce projet de recherche et est présenté à la section 5.2.2.

## 2.2.4 Projecteur dans l'espace bruit

Une fois que  $\mathbf{Z}_x$  est obtenue, celle-ci est décomposée dans le système propre similairement à (2.3) de manière à respecter :

$$\mathbf{Z}_x = \mathbf{\Psi}\mathbf{\Lambda}\mathbf{\Psi}^\top \quad (2.17)$$

où  $\mathbf{\Psi}$  correspond aux  $M$  vecteurs propres et  $\mathbf{\Lambda}$  aux valeurs propres. Les vecteurs propres doivent être séparés pour représenter  $\mathbf{\Psi}_s$  et  $\mathbf{\Psi}_n$  comme :

$$\mathbf{\Psi} = [\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_K, \psi_{K+1}, \dots, \psi_M] = [\mathbf{\Psi}_s \in \mathbb{R}^{M \times K}, \mathbf{\Psi}_n \in \mathbb{R}^{M \times (M-K)}] \quad (2.18)$$

où  $\mathbf{\Psi}_s$  forme le sous-espace source représentant les  $K$  échos recherchés et  $\mathbf{\Psi}_n$  forme le sous-espace bruit. La matrice  $\mathbf{\Psi}_s$  est alors utilisée pour former le projecteur dans l'espace bruit comme précédemment :

$$\mathbf{P}_n = \mathbf{I} - \mathbf{\Psi}_s \mathbf{\Psi}_s^\top. \quad (2.19)$$

Pour générer  $\mathbf{P}_n$ , il est nécessaire de sélectionner le bon nombre de vecteurs propres à inclure dans  $\mathbf{\Psi}_s$ . En effet, si tous les vecteurs propres associés aux échos ne sont pas inclus dans  $\mathbf{\Psi}_s$ , alors le pseudo-spectre généré n'identifie pas correctement la position de tous les échos.

Par exemple, soit le signal montré à la figure 2.4 :

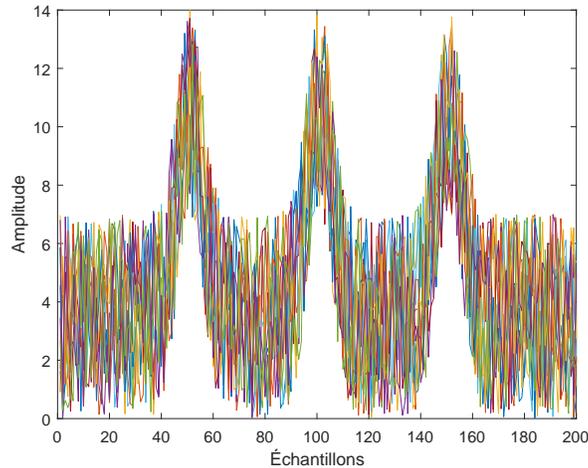


FIGURE 2.4 – Signal analysé.  $K = 3$ ,  $M = 200$ ,  $N = 12$ ,  $w = 5$ .

Si le nombre de vecteurs propres sélectionnés,  $Q$ , est égal au nombre d'échos, alors le pseudo-spectre contient le bon nombre d'impulsions. La figure 2.5 montre le pseudo-spectre pour  $Q = K = 3$  pour lequel les 3 échos sont détectés.

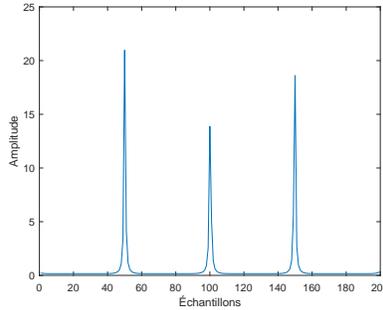


FIGURE 2.5 – Pseudo-spectre résultant du bon dimensionnement de  $\Psi_s$ .

Si le nombre de vecteurs propres sélectionnés est inférieur au nombre d'échos, alors le pseudo-spectre résultant ne contient pas le bon nombre d'impulsions. La figure 2.6 montre le pseudo-spectre pour  $Q = 2 < K = 3$  pour lequel seulement 2 échos sont détectés.

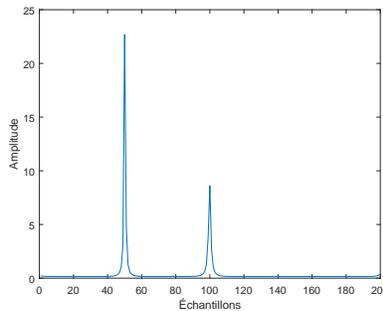


FIGURE 2.6 – Pseudo-spectre résultant du sous-dimensionnement de  $\Psi_s$ .

Si le nombre de vecteurs propres sélectionnés est supérieur au nombre d'échos, alors le pseudo-spectre résultant contient trop d'impulsions. La figure 2.7 montre le pseudo-spectre pour  $Q = 5 > K = 3$  pour lequel 5 échos sont détectés. Les pics supplémentaires sont appelés "fantômes".

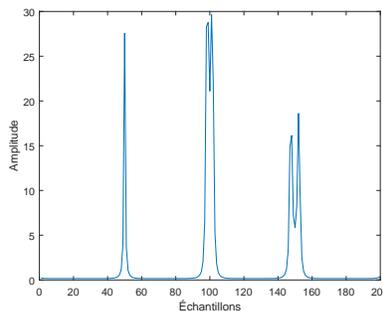


FIGURE 2.7 – Pseudo-spectre résultant du sur-dimensionnement de  $\Psi_s$ .

Il est donc crucial que le nombre de vecteurs propres sélectionnés soit bien ajusté pour que l'algorithme détecte et positionne adéquatement les pics. L'algorithme 1, montré ci-dessous, a été spécialement développé pour effectuer la sélection automatique des vecteurs propres en utilisant les valeurs propres associées [14]. La figure 2.8 montre l'ordonnancement des  $N$  valeurs propres dans le cas de l'exemple précédent.

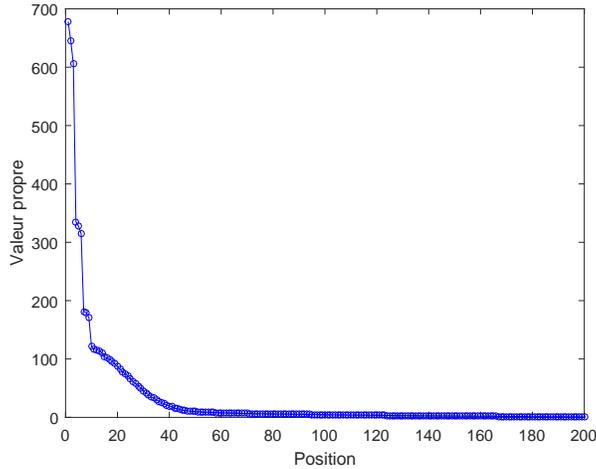


FIGURE 2.8 – Valeurs propres associées aux vecteurs propres.

```

Q = 0;
for y = [1, ..., N] do
    if ( $\lambda_y > seuil_1$  OR  $\lambda_y > 1.2\lambda_{y+1}$ ) AND  $\lambda_y > seuil_2$  then
        | Q = y
    else
        | Break
    end
end
end
Q = Q + 1

```

**Algorithme 1** : Algorithme utilisé pour la sélection des vecteurs propres [14].

Le  $seuil_1$  représente la valeur minimale habituelle des valeurs propres représentant un écho.  $\lambda_y > 1.2\lambda_{y+1}$  est utilisé pour accepter les échos plus faibles ayant une valeur propre semblable à celle de leurs voisins. Le  $seuil_2$  est utilisé afin de limiter la valeur propre minimale conservée. Finalement  $Q = Q + 1$  sert à conserver un vecteur de plus, de manière à minimiser le risque d'ignorer un écho [14]. En effet, dans le cas de l'application lidar, il est plus critique de déterminer tous les objets, au risque de provoquer des fausses détections, que d'ignorer certains obstacles en face du lidar. Ainsi, l'algorithme conserve donc la série des  $Q$  premiers vecteurs et utilise ceux-ci pour générer le projecteur  $P_n$ .

### 2.2.5 Génération du pseudo-spectre

Le pseudo-spectre  $\delta$  est généré de manière similaire à (2.10). Par contre, les vecteurs modèles ainsi que les numérateurs sont modifiés comme :

$$\delta = \left[ \frac{M}{\boldsymbol{\nu}_{\tau_1}^\top \mathbf{P}_n \boldsymbol{\nu}_{\tau_1}}, \frac{M}{\boldsymbol{\nu}_{\tau_2}^\top \mathbf{P}_n \boldsymbol{\nu}_{\tau_2}}, \dots, \frac{M}{\boldsymbol{\nu}_{\tau_L}^\top \mathbf{P}_n \boldsymbol{\nu}_{\tau_L}} \right] \quad (2.20)$$

où  $\boldsymbol{\nu}_\tau$  est le vecteur modèle gaussien :

$$\boldsymbol{\nu}_\tau = \left[ e^{-\alpha \frac{T-\tau}{2w^2}}, e^{-\alpha \frac{2T-\tau}{2w^2}}, \dots, e^{-\alpha \frac{MT-\tau}{2w^2}} \right]^\top \quad (2.21)$$

qui est un vecteur  $N \times 1$  comportant une gaussienne centrée à l'échantillon  $\tau$ . L'équation (2.15) décrivait ce même vecteur modèle dans le cas où  $\alpha = 1$ . La variable  $\alpha$  est utilisée pour compenser la modification de la forme du modèle par  $\mathbf{G}$ . En effet, l'utilisation de la matrice de conditionnement altère la forme des vecteurs propres générés. Par exemple,  $\mathbf{G}_2$  rend le pulse plus étroit. Il faut alors utiliser  $\alpha = \sqrt{2}$  pour compenser cette déformation et optimiser les résultats obtenus avec le pseudo-spectre. Si  $\mathbf{G}$  est modifié,  $\alpha$  doit être optimisé. Il faut alors comparer empiriquement la forme des vecteurs propres générés avec la forme du vecteur modèle et ajuster  $\alpha$  pour que le vecteur modèle soit identique au vecteur propre.

Pour obtenir  $\delta$ , une série de  $L$  vecteurs modèles sont projetés dans le sous-espace orthogonal comme montré dans (2.20). Lorsque le modèle concorde à la position réelle d'un pic et que le SNR est élevé, alors  $\delta_{t_k} \rightarrow \infty$ . Si le SNR est faible,  $\delta$  contient des maximums locaux aux positions des pics. La figure 2.9 montre le pseudo-spectre obtenu à partir du signal montré à la figure 2.2. Les positions des pics du signal original,  $\tau_k$ , sont approximées parfaitement par  $\hat{\tau}_k$ , i.e. la position des maximums de  $\delta$  :

$$\tau_k = \hat{\tau}_k = [40, 170, 180, 320, 372, 380, 450]. \quad (2.22)$$

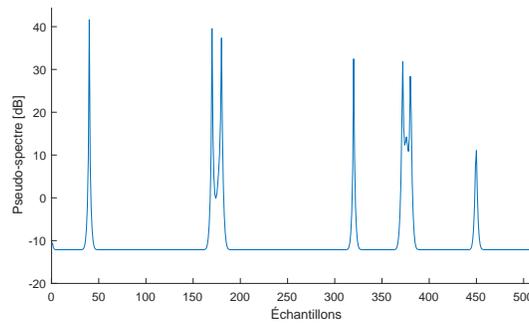


FIGURE 2.9 – Pseudo-spectre  $\delta$  obtenu à partir du signal de la figure 2.2 pour lequel  $K = 7$ .

Dans l'exemple précédent, il y a une recherche de modèle pour chaque point du signal, ainsi  $L = M$ . Cependant,  $L$  peut être plus grand ou plus petit que  $M$ . Dans le cas où  $L > M$ , il est alors possible d'effectuer une recherche de position en deçà de la discrétisation du signal en prenant  $L = pM$  où  $p > 1$  est un entier. Utiliser  $L < M$  est déconseillé puisque les pics contenus dans  $\delta$  sont impulsionnels comme montré à la figure 2.9. Ainsi, ignorer certaines positions lors de la recherche de modèles peut mener à la non-détection de certains pics contenus dans le signal.

### 2.2.6 Performances

L'algorithme permet de trouver la position de gaussiennes précisément, même dans le cas de signaux bruités. Il permet de plus de séparer deux gaussiennes qui se chevauchent lorsque  $\mathbf{G} = \mathbf{G}_2$ . L'exemple montré à la figure 2.10 montre la détection adéquate de la superposition de deux gaussiennes bruitées.

$$\begin{aligned}\tau_k &= [40, 70, 76] \\ \hat{\tau}_k &= [40, 70, 76].\end{aligned}\tag{2.23}$$

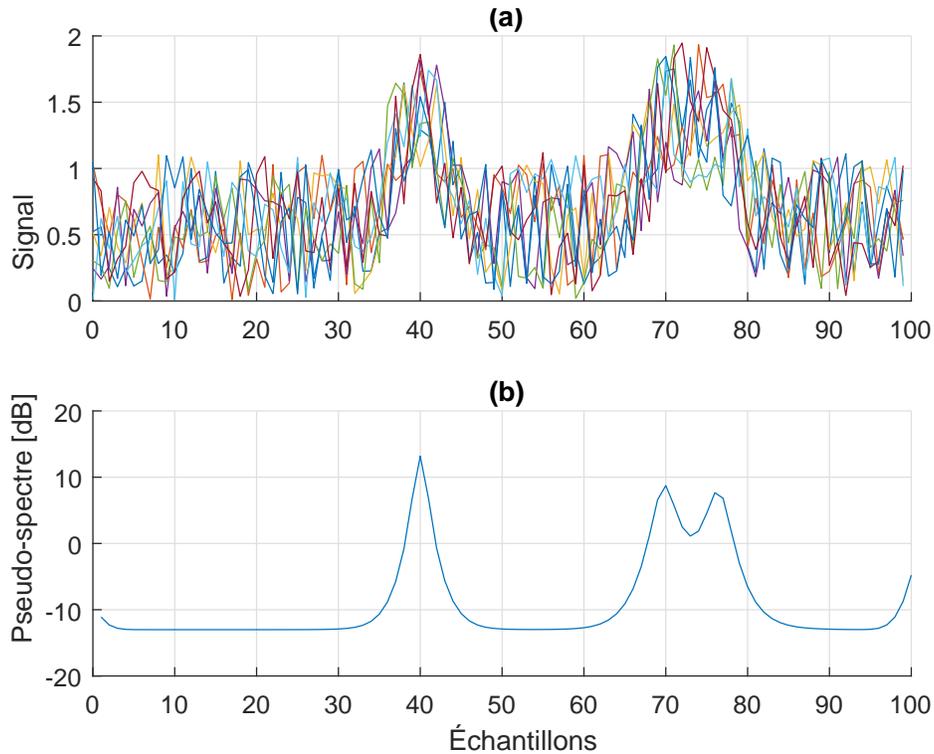


FIGURE 2.10 – (a) Signal  $\mathbf{X}$ ,  $\tau_K = [40, 70, 76]$ ,  $N = 8$ ,  $M = 100$ ,  $L = 100$ ,  $K = 3$  et SNR = 10 dB. (b) Pseudo-spectre  $\delta$ ,  $\hat{\tau}_K = [40, 70, 76]$ .

La figure 2.11 montre le pseudo-spectre généré par un signal où le SNR est particulièrement faible.

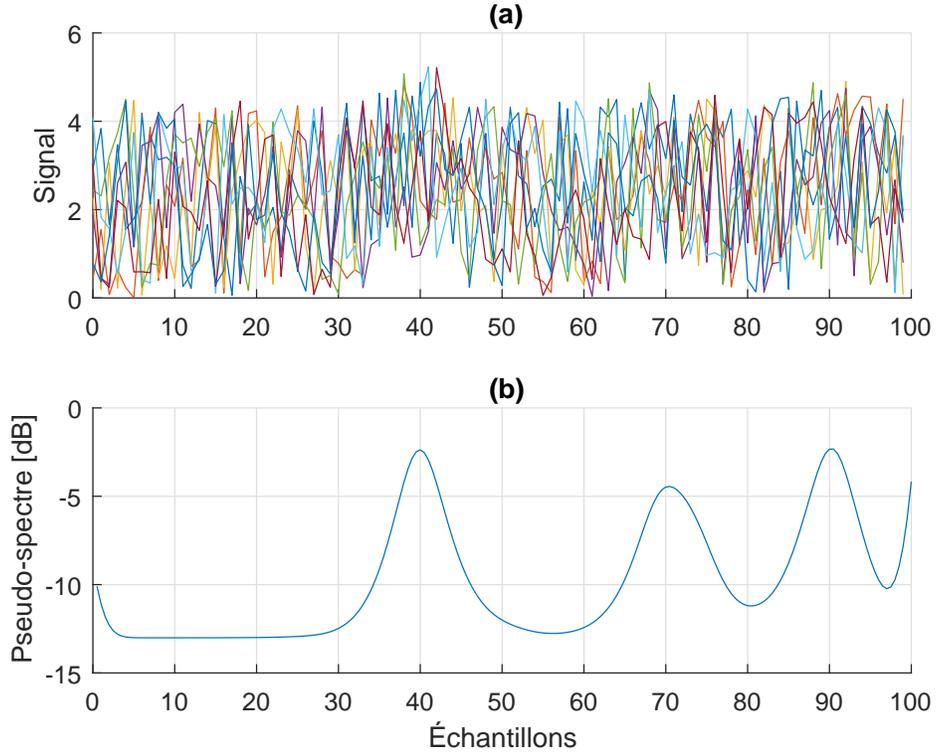


FIGURE 2.11 – (a) Signal  $\mathbf{X}$ ,  $\tau_K = [40, 70, 90]$ ,  $N = 8$ ,  $M = 100$ ,  $K = 3$ ,  $L = 200$  et SNR = 0 dB. (b) Pseudo-spectre  $\delta$ ,  $\hat{\tau}_K = [40, 70, 90]$ .

Les trois pics sont correctement détectés et positionnés malgré un léger décalage :

$$\begin{aligned}\tau_k &= [40.0, 70.0, 90.0] \\ \hat{\tau}_k &= [40.0, 70.5, 90.5].\end{aligned}\tag{2.24}$$

Par contre, les réponses dans le pseudo-spectre sont moins étroites lorsque le SNR diminue.

## 2.3 Conclusion

Ainsi, l'algorithme MUSIC modifié permet de détecter précisément la position d'échos dans des situations où le SNR est faible. Il permet aussi de séparer des échos qui se superposent. La haute précision du positionnement offerte par cet algorithme est d'ailleurs utile pour calculer précisément les distances lorsque appliqué aux systèmes lidar.

## Chapitre 3

# Algorithme de 2<sup>e</sup> ordre et la voltampérométrie cyclique

### 3.1 Intérêt de l'adaptation

L'algorithme MUSIC présenté à la section 2.1 permet de localiser des sources RF. La modification apportée à l'algorithme MUSIC et présentée à la section 2.2 permet d'utiliser les principes de celui-ci pour localiser la position des échos lumineux dans un signal. Ces deux techniques sont optimisées pour des applications distinctes qui sont toutes deux très différentes de la VC. Par contre, l'algorithme MUSIC modifié présente des propriétés utiles à l'électrochimie comme :

1. **Tolérance au bruit** : Fonctionne avec des signaux ayant de faibles SNR.
2. **Séparation de pics qui se chevauchent** : Sépare des échos pour lesquels la distance entre les échos est inférieure à la largeur d'un écho.
3. **Haute précision** : Permet un positionnement précis du maximum des échos.

Cependant, l'algorithme MUSIC modifié n'offre aucune mesure d'amplitude des échos. En effet, seule la position des échos peut être extraite du pseudo-spectre.

Tel que mentionné à la section 1.2.3, deux informations sont recherchées en VC :

1. **L'amplitude des pics** : L'amplitude est corrélée à la concentration des molécules.
2. **La position des pics** : La position est reliée à la nature de la molécule détectée.

Connaître précisément la position du maximum du pic est pertinent pour mieux déterminer la mesure d'amplitude de celui-ci. De plus, les propriétés de séparation des pics qui se chevauchent et de tolérance au bruit sont intéressantes puisque ces deux problèmes sont présents en VC.

D'un autre côté, la haute précision de la mesure de position offre aussi d'explorer une nouvelle approche pour mesurer la concentration au meilleur de nos connaissances. En effet, en observant les courbes de VC, on remarque que la position du maximum des pics varie légèrement en fonction de la concentration de la solution tel que montré à la figure 3.1.

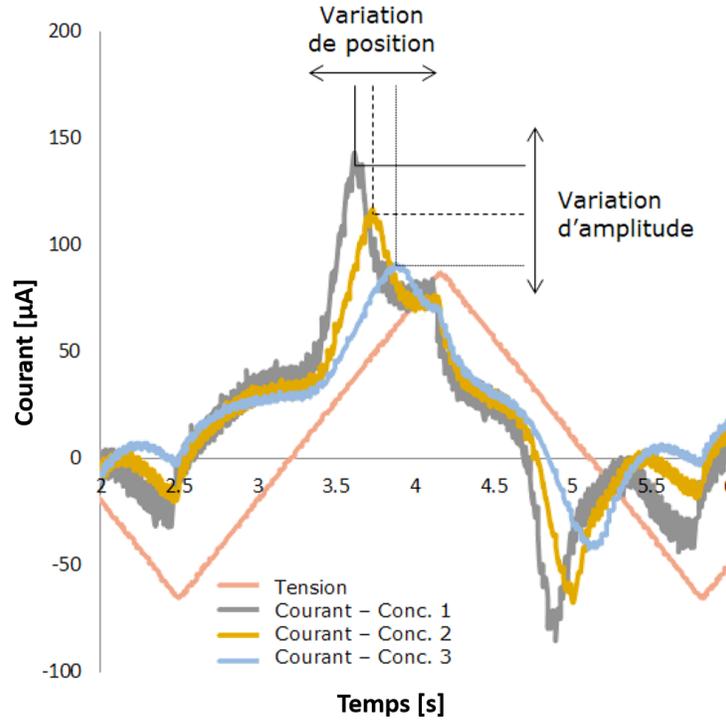


FIGURE 3.1 – Courbes de différentes concentrations de ferrocyanure en utilisant des électrodes en or obtenues avec l’octentiostat.

En effet, on note que la position du maximum des pics, tout comme l’amplitude de ceux-ci, varie en fonction de la concentration. On note aussi que la réaction débute au même moment (et potentiel) pour les trois pics. Ainsi, la position du maximum peut aussi être utilisée pour caractériser la concentration. De plus, l’architecture du système utilisé favorise l’analyse par la position des maximums puisque le décalage en position observé est plus important qu’avec d’autres types d’architectures [38].

Cette observation s’applique aussi à d’autres exemples dans d’autres travaux de recherche. Par exemple, la figure 3.2 montre la caractérisation de la concentration par l’amplitude des pics, sans mention pour le décalage du maximum observé [11]. Celui-ci est d’ailleurs présent, même lorsque la CF est supprimée.

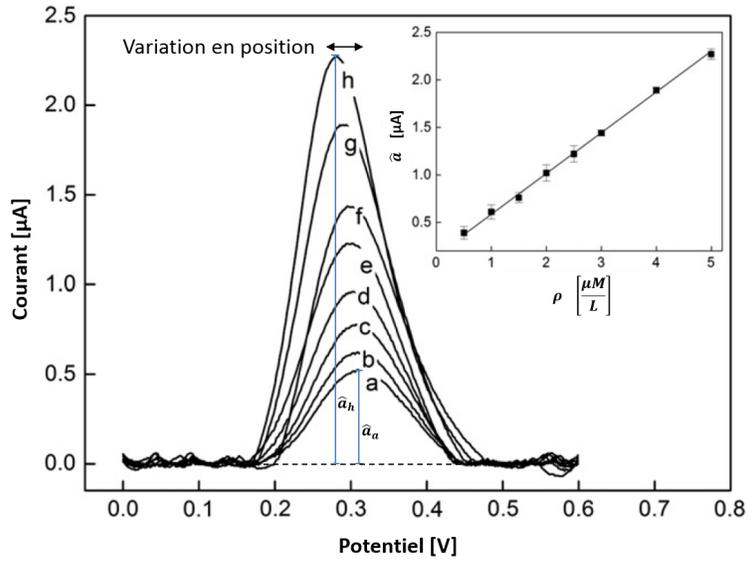


FIGURE 3.2 – Courant isolé des pics d’oxydoréduction,  $i_p$ , pour différentes concentrations de sérotonine. Encadré : relation entre l’amplitude des pics mesurée,  $\hat{a}_k$ , et la concentration,  $\rho$ . (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5, (d) 2.0, (e) 2.5, (f) 3.0, (g) 4.0, (h) 5.0  $\frac{\mu M}{L}$ . [11]

Il est donc possible de combiner les informations de position et d’amplitude pour optimiser la mesure de la concentration à l’aide de la fusion d’information [51]. Ainsi, la haute précision de la mesure de position obtenue avec l’algorithme MUSIC est alors mise à profit, puisque la position ne varie que très légèrement.

## 3.2 Validation des hypothèses

L'algorithme MUSIC modifié, décrit à la section 2.2, permet de localiser précisément des échos lumineux. Plus généralement, on peut dire que cet algorithme permet de trouver la position du centre de gaussiennes dans un signal comportant une série de  $K$  gaussiennes pouvant se superposer partiellement. Quelques hypothèses sont utilisées pour cet algorithme lidar :

1. **La forme des échos est gaussienne** : L'algorithme fonctionne par recherche de modèle. Il est donc requis que la forme des pulses reçus soit aussi de forme gaussienne. Autrement, la forme des pics doit être connue pour qu'un modèle puisse être utilisé afin d'obtenir la mesure de position.
2. **La largeur des échos est constante** : La largeur des échos,  $w$ , est supposée constante pour toutes les gaussiennes contenues dans le signal  $\mathbf{x}$ .
3. **Plusieurs répétitions du signal sont disponibles** : Il est préférable d'utiliser  $N$  répétitions (ou copies) des signaux  $\mathbf{x}$  où seul le bruit diffère pour former la matrice  $\mathbf{X}$  comme définie à la section 2.2 pour améliorer les performances de l'algorithme.
4. **L'amplitude des gaussiennes varie progressivement** : En observant l'algorithme 1, il est possible de remarquer que celui-ci cessera de conserver les vecteurs propres lorsque l'écart entre les valeurs propres devient trop grand. Il sera montré à la section 5.2.1 que celles-ci sont directement reliées à l'amplitude des pics dans le signal. Ceci signifie que les échos de faible amplitude ne seront pas détectés lorsqu'un grand écart entre les amplitudes des pulses est observé.
5. **Le signal ne contient que des échos et du bruit** : L'algorithme suppose que le signal ne contient qu'une série de gaussiennes pouvant se chevaucher et du bruit additif.

Afin d'adapter cet algorithme à la VC, il est nécessaire de vérifier quelles hypothèses sont valides en VC et l'effet du non-respect de ces hypothèses. Cette vérification est détaillée dans les prochaines pages.

### 3.2.1 Caractéristiques des pics en voltampérométrie cyclique

Pour connaître la forme réelle des pics de VC, il faut en premier lieu isoler ces derniers. Pour y arriver, la technique d'approximation polynomiale itérative est utilisée. Celle-ci sera présentée à la section 4.1.5. Pour effectuer la caractérisation des pics, un oscilloscope a été connecté à l'une des cartes analogiques de l'octentiostat et des mesures ont été effectuées avec du ferrocyanure. L'oscilloscope est utilisé afin d'obtenir plus de points décrivant la forme du pic pour une même mesure. La concentration a alors été variée et plusieurs cycles ont été enregistrés. Les courbes d'oxydation et de réduction sont ensuite séparées tel que montré à la figure 3.3.

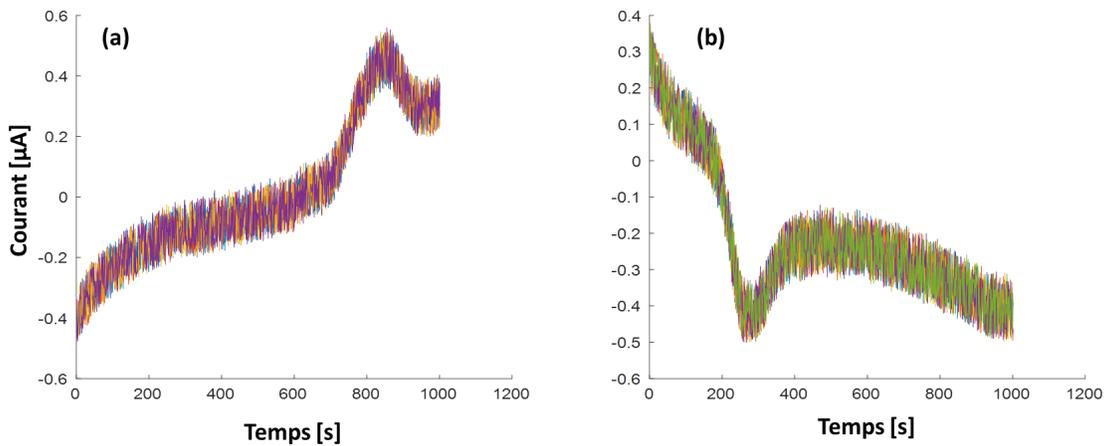


FIGURE 3.3 – Superposition des mesures de courant de VC du ferrocyanure **(a)** associées à la période d’oxydation pour plusieurs cycles; **(b)** associées à la période de réduction pour plusieurs cycles.

L’algorithme d’approximation polynomiale est appliqué à chaque section de courbe obtenue. La figure 3.4-(a) montre un exemple de l’approximation de la CF superposée à la courbe mesurée. La figure 3.4-(b) montre un exemple de pic isolé résultant de l’approximation de la CF. On note que l’approximation ne suit pas parfaitement la courbe de fond, par contre le pic est relativement bien isolé.

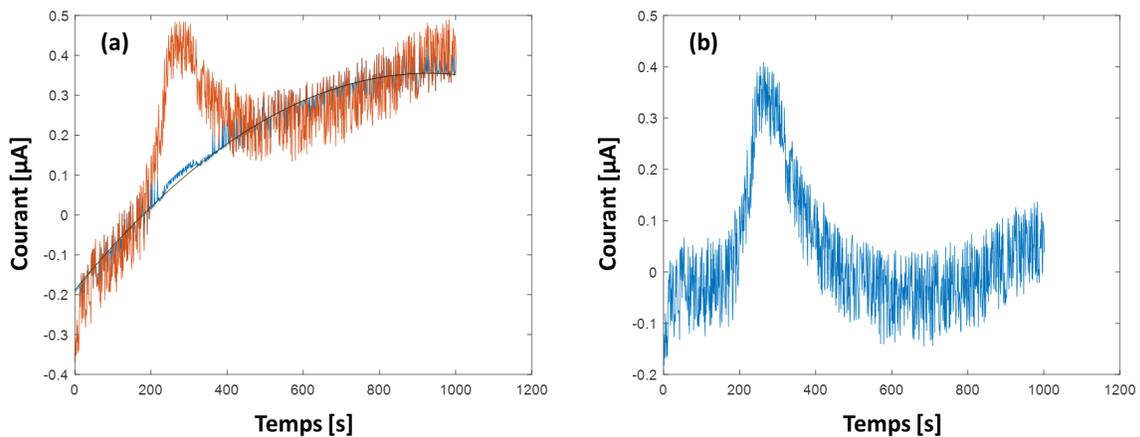


FIGURE 3.4 – Demi-cycle d’oxydation de VC du ferrocyanure. **(a)** Rouge - Courbe de courant initiale. Bleu - Courbe utilisée pour l’approximation polynomiale. Noir - Approximation polynomiale de la CF. **(b)** Pic de VC isolé par approximation de la CF.

La même opération est effectuée pour toutes les concentrations étudiées de ferrocyanure et les résultats sont montrés à la figure 3.5. On remarque que le décalage temporel des pics ainsi que la variation d’amplitude sont bien visibles, surtout à la figure 3.5-(a).

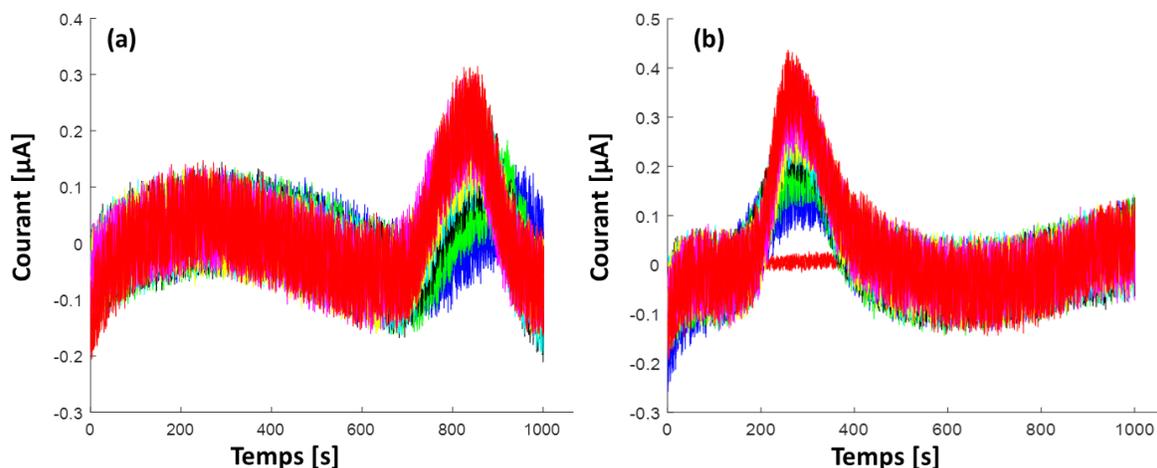


FIGURE 3.5 – Superposition des pics (a) d’oxydation ; (b) de réduction, isolés par approximation de la CF pour différentes concentrations de ferrocyanure.

Par la suite, des ajustements de modèles sont effectués pour estimer la ressemblance entre les pics isolés et un modèle gaussien. La figure 3.6 montre quelques exemples des modèles ajustés. De manière générale, le modèle gaussien approxime assez bien les courbes. De plus, la majorité des courbes observées dans la littérature ont une forme semblable à une gaussienne. Ainsi, l’hypothèse que les pics de VC sont gaussiens peut être utilisée.

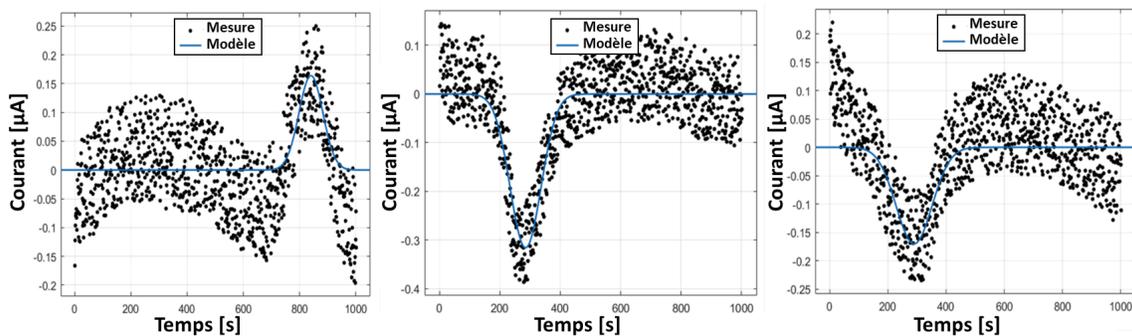


FIGURE 3.6 – Exemples d’ajustement de courbe gaussienne sur les pics isolés.

Les largeurs obtenues par ajustement de modèle ont aussi été compilées dans la table 3.1. Les largeurs de pics sont très différentes entre les pics d’oxydation et de réduction :  $\bar{w}_o = 54 \neq \bar{w}_r = 42$ . De plus,  $w$  varie considérablement pour un même type de pic :  $51.2 < w_o < 61.8$  et  $39 < w_r < 44$ . Puisque ces résultats sont obtenus à partir d’un même montage expérimental, il est évident que l’hypothèse d’une largeur fixe pour la détection des pics ne peut pas être utilisée.

L’analyse de la table 3.1 montre aussi que la largeur des pics varie de manière cohérente en fonction de la concentration. Cette seule information serait insuffisante pour classer la

concentration. Cependant, lorsque combinée à l'information d'amplitude et de position, elle peut être pertinente. Pour appliquer l'algorithme à la VC, une recherche de modèles ayant différentes largeurs est requise.

TABLE 3.1 – Largeurs des gaussiennes obtenues lors de l'estimation des modèles avec les pics de VC pour différentes concentrations de ferrocyanure.

Concentration	$w$ oxydation	$w$ réduction
<b>C1</b>	61.8	39.0
<b>C2</b>	57.6	38.4
<b>C3</b>	52.5	39.5
<b>C4</b>	54.0	42.4
<b>C5</b>	53.5	44.5
<b>C6</b>	51.2	46
<b>C7</b>	51.2	44

La figure 3.8 montre quelques pseudo-spectres,  $\delta$ , obtenus à partir du signal  $\mathbf{x}$  montré à la figure 3.7 pour visualiser l'effet de la variation de la largeur des gaussiennes sur le pseudo-spectre. Le vecteur  $\delta$  à la figure 3.8-(a) est obtenu en recherchant dans l'espace source,  $\Psi_s$ , bien dimensionné ( $Q = K = 1$ ) un modèle,  $\nu$ , ayant une largeur  $w_\nu = 8$  correspondant à la largeur de la gaussienne dans le signal  $w_x = 8$ . À la figure 3.8-(b), l'espace source n'est pas bien dimensionné ( $Q = 2 \neq K = 1$ ), mais  $\delta$  n'est pas altéré significativement puisque le modèle est ajusté  $w_\nu = w_x = 8$ . À la figure 3.8-(c), l'espace source est bien dimensionné ( $Q = K = 1$ ), mais  $\delta$  est notablement plus faible puisque  $w_\nu \neq w_x$ . Finalement, À la figure 3.8-(d), l'espace source est mal dimensionné ( $Q \neq K$ ) et  $\delta$  détecte maintenant deux pics puisque  $w_\nu \neq w_x$ .

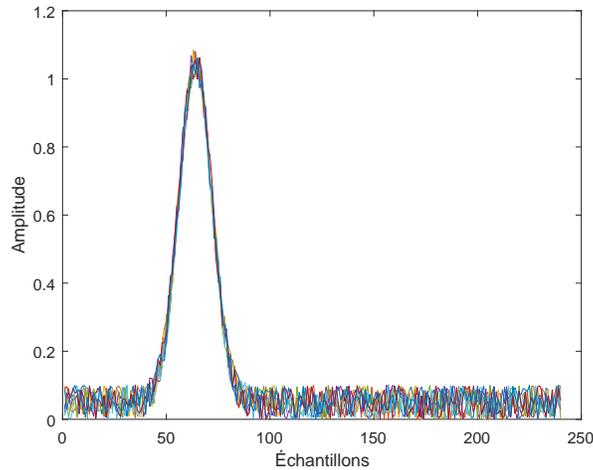


FIGURE 3.7 – Exemple de signal  $\mathbf{x}$  contenant un pic gaussien.  $\tau_k = 60$ ,  $K = 1$ ,  $w = 8$ .

La cohérence entre  $w_x$  et  $w_\nu$  est donc importante et doit être prise en compte dans l'adaptation de l'algorithme à la VC. L'algorithme devra donc effectuer une recherche de modèles pour

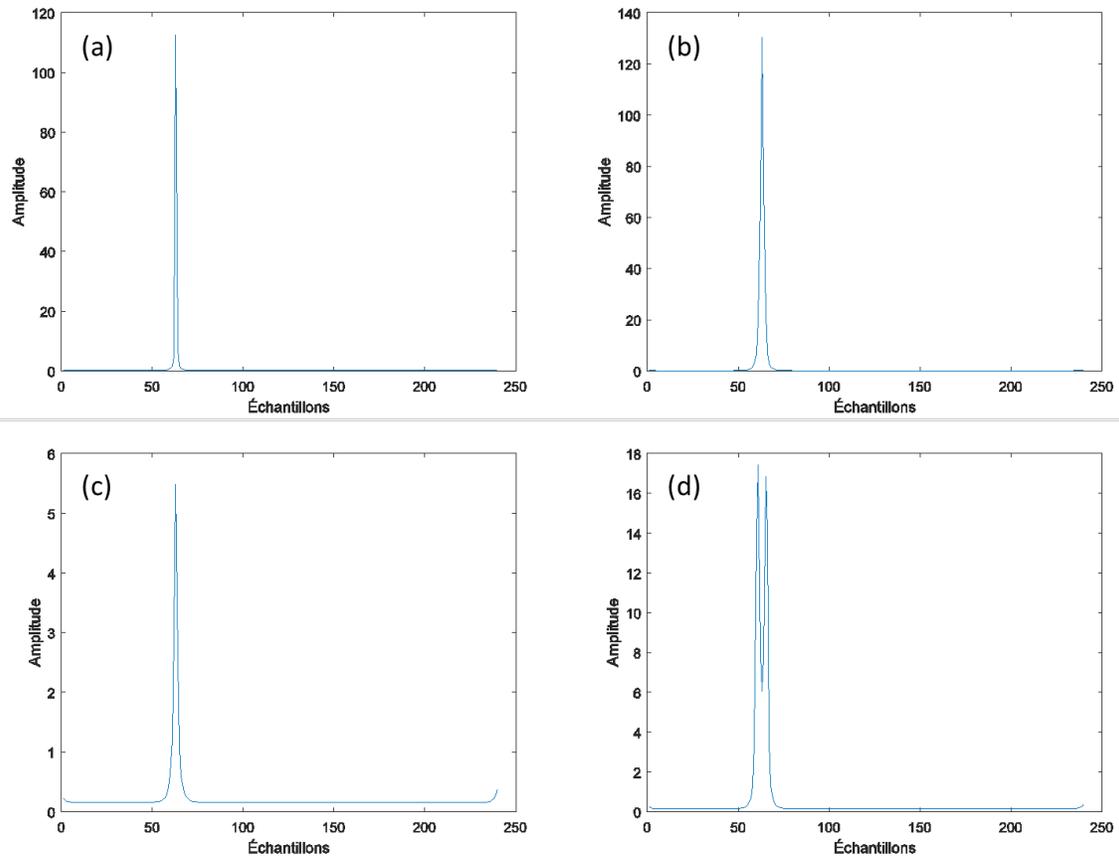


FIGURE 3.8 – (a) Pseudo-spectre,  $w_x = w_\nu = 8$ ,  $Q = 1$ . (b) Pseudo-spectre,  $w_x = w_\nu = 8$ ,  $Q = 2$ . (c) Pseudo-spectre,  $w_x = 8 \neq w_\nu = 5$ ,  $Q = 1$ . (d) Pseudo-spectre,  $w_x = 8 \neq w_\nu = 5$ ,  $Q = 2$ .

différentes positions, comme c'est déjà le cas dans l'algorithme présenté à la section 2.2. Il devra aussi inclure une recherche de modèles ayant différentes largeurs. Une analyse plus poussée de la recherche en largeur sera présentée à la section 5.2.4.

### 3.2.2 Répétitions du signal en VC

L'algorithme adapté pour lidar présenté à la section 2.2 utilise une séquence de  $N$  répétitions du signal pour former la matrice  $\mathbf{X}$ . En VC, comme mentionné à la section 1.2.2, il est possible de mesurer  $C$  cycles identiques lorsque les réactions sont réversibles. En effet, dans les figures 3.4-(a) et 3.4-(b), il y a superposition de courbes pour lesquelles seul le bruit superposé à la mesure diffère. La figure 3.9 montre aussi un signal obtenu à partir d'une solution contenant de la dopamine. Le signal devient en régime permanent après environ 700 ms et chaque période subséquente est alors identique outre le bruit superposé.

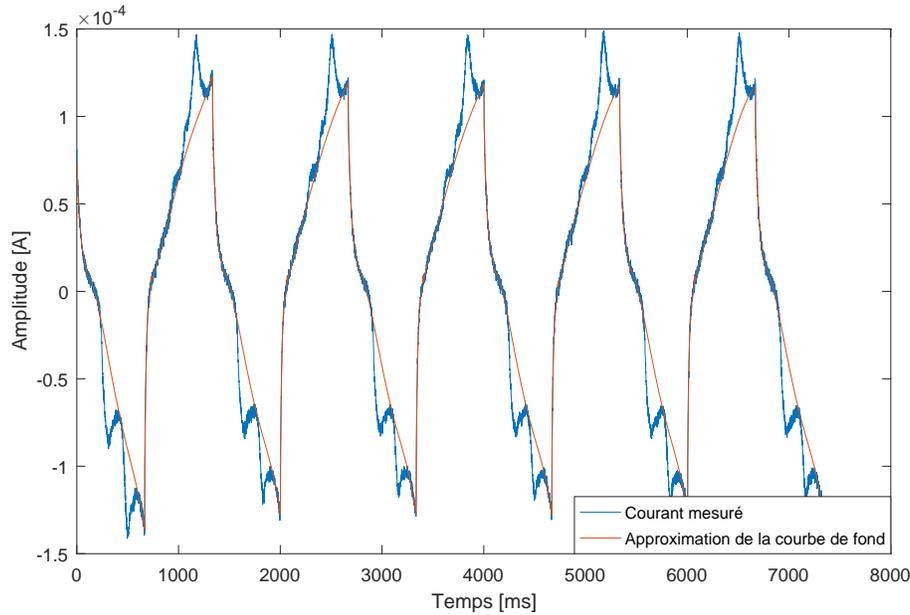


FIGURE 3.9 – Séquence de plusieurs cycles de la courbe de courant obtenue avec une solution contenant  $1 \frac{mM}{L}$  de dopamine.

Il est donc possible d'obtenir une matrice  $\mathbf{X}$  de taille  $M \times C$ , comparable à la matrice de taille  $M \times N$  de l'algorithme lidar. Ainsi, le nombre de cycles,  $C$ , est équivalent au nombre de répétitions,  $N$ , conservées avec MUSIC. L'hypothèse de répétition des signaux est donc vérifiée et applicable à la VC. Il faut par contre mentionner la possibilité d'un régime transitoire ou encore d'un segment de cycle incomplet. Dans ces situations, les segments ne respectant pas l'hypothèse seront rejetés. De plus, l'hypothèse est invalide dans le cas de réactions non réversibles. Dans cette situation, seul  $C = 1$  peut être utilisé.

### Analyse de l'effet du nombre de cycles utilisés

L'hypothèse de la disponibilité de plusieurs répétitions du signal est généralement valide. Par contre, puisque  $f_{exc}$  est typiquement faible, l'obtention de plusieurs répétitions requiert beaucoup de temps. Il est donc avantageux de réduire au minimum le nombre de cycles utilisés lorsque la concentration varie dans le temps par exemple. En effet, dans cette situation, les pics peuvent varier en amplitude au cours des cycles. Il est alors pertinent d'analyser l'effet du nombre de cycles sur l'algorithme MUSIC.

Soit  $\mathbf{x}_c$  les vecteurs d'entrée de l'algorithme MUSIC correspondant aux  $C$  cycles d'une mesure de VC. Alors MUSIC modifié utilise  $\mathbf{X}^\top \mathbf{X}$  pour définir  $\mathbf{Z}_x$  dans (2.13). La matrice  $\mathbf{X}^\top \mathbf{X}$  peut être développée comme :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{X}^\top \mathbf{X} \in \mathbb{R}^{M \times M} &= \begin{bmatrix} \mathbf{x}_1 & \mathbf{x}_2 & \dots & \mathbf{x}_C \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{x}_1^\top \\ \mathbf{x}_2^\top \\ \dots \\ \mathbf{x}_C^\top \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} \mathbf{x}_1(1) & \mathbf{x}_2(1) & \cdot & \mathbf{x}_C(1) \\ \mathbf{x}_1(2) & \mathbf{x}_2(2) & \cdot & \mathbf{x}_C(2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \mathbf{x}_1(M) & \mathbf{x}_2(M) & \cdot & \mathbf{x}_C(M) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{x}_1(1) & \mathbf{x}_1(2) & \cdot & \mathbf{x}_1(M) \\ \mathbf{x}_2(1) & \mathbf{x}_2(2) & \cdot & \mathbf{x}_2(M) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \mathbf{x}_C(1) & \mathbf{x}_C(2) & \cdot & \mathbf{x}_C(M) \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} \sum_{c=1}^C \mathbf{x}_c^2(1) & \sum_{c=1}^C \mathbf{x}_c(1)\mathbf{x}_c(2) & \cdot & \sum_{c=1}^C \mathbf{x}_c(1)\mathbf{x}_c(M) \\ \sum_{c=1}^C \mathbf{x}_c(2)\mathbf{x}_c(1) & \sum_{c=1}^C \mathbf{x}_c^2(2) & \cdot & \sum_{c=1}^C \mathbf{x}_c(2)\mathbf{x}_c(M) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \sum_{c=1}^C \mathbf{x}_c(M)\mathbf{x}_c(1) & \sum_{c=1}^C \mathbf{x}_c(M)\mathbf{x}_c(2) & \cdot & \sum_{c=1}^C \mathbf{x}_c^2(M) \end{bmatrix}.
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Si le signal ne contient pas de bruit, i.e.  $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_2 = \mathbf{x}_c = \mathbf{x}$ , il est alors possible d'obtenir :

$$\mathbf{X}^\top \mathbf{X} = \begin{bmatrix} \mathbf{x}(1) \sum_{c=1}^C \mathbf{x}_c^\top \\ \mathbf{x}(2) \sum_{c=1}^C \mathbf{x}_c^\top \\ \dots \\ \mathbf{x}(M) \sum_{c=1}^C \mathbf{x}_c^\top \end{bmatrix} = C \begin{bmatrix} \mathbf{x}(1)\mathbf{x}^\top \\ \mathbf{x}(2)\mathbf{x}^\top \\ \dots \\ \mathbf{x}(M)\mathbf{x}^\top \end{bmatrix}. \tag{3.2}$$

La sommation des  $C$  cycles est réalisée dans (3.2), ce qui est une opération utilisée dans la technique commune de filtrage par moyennage pour annuler le bruit additif à moyenne nulle. Si l'hypothèse d'un signal non bruité est retirée, alors  $\mathbf{X}^\top \mathbf{X}$  conserve le même comportement et mène à une augmentation du SNR dans  $\mathbf{Z}_x$  à chaque  $\mathbf{x}_c$  ajouté. L'utilisation de plusieurs cycles est donc pertinente lorsque le signal est bruité, ce qui est le cas avec le système de VC développé. Ainsi, pour diminuer le nombre de cycles utilisés, il faut augmenter le SNR des signaux  $\mathbf{x}_c$  obtenus.

## Amélioration du SNR par filtrage

Il a été mentionné à la section 1.5.2 que l'utilisation de filtres sur la mesure de courant peut compromettre l'intégrité des mesures électrochimiques. Pour cette raison, le système développé ne filtre pas la mesure de courant. La section 1.5.2 présentait différentes méthodes de lissage permettant de retirer le bruit du signal. Cependant, il n'est pas justifié d'utiliser ces techniques pour réduire le nombre de cycles conservés.

Plutôt que de modifier numériquement le signal mesuré, il est possible de modifier l'architecture du système pour augmenter le SNR. Le système développé a une boucle de rétroaction pour contrôler la tension entre WE et RE. En effet, CE correspond à la sortie de ce contrôleur. Avec ce type de système, il est possible de filtrer la commande plutôt que de filtrer la mesure pour augmenter le SNR mesuré [13]. Appliqué au potentiostat, ceci signifie d'ajouter un filtre passe-bas à la sortie CE de manière à bloquer l'excitation des hautes fréquences. Cette méthode a l'avantage de ne pas produire de déphasage sur la mesure du courant tout en améliorant le SNR de celle-ci. Un filtre actif RC a donc été ajouté à la sortie CE du circuit. Les figures 3.10 et 3.11 représentent cette modification et montrent l'amélioration du SNR résultante.

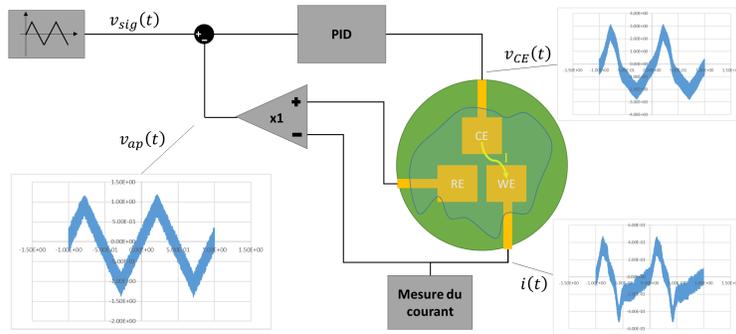


FIGURE 3.10 – Résultats de VC du ferrocyanure obtenus avec le circuit sans filtre sur la commande.

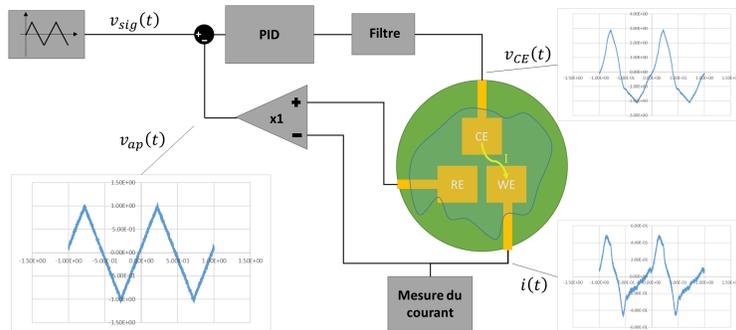


FIGURE 3.11 – Résultats de VC du ferrocyanure obtenus avec le circuit avec filtre sur la commande.

### Comparaison multi-cycles versus mono-cycle

Puisqu'il est possible d'augmenter le SNR de la mesure obtenue, il est justifié de réduire le nombre de cycles utilisés pour l'algorithme MUSIC. Pour quantifier le nombre de cycles à conserver, les figures 3.12-(a) et (b) montrent l'effet du SNR sur  $\delta$  en fonction de  $C$ . Pour obtenir 3.12-(a), 100 mesures  $\delta_k$  d'un pic où  $w = 8, M = 200$  sont moyennées pour chaque SNR et chaque  $C$ . Ainsi, cette figure montre que l'amplitude maximale du pseudo-spectre diminue lorsque le SNR diminue. Pour un SNR de 26 dB,  $\delta_k \approx 29$  dB lorsqu'un seul cycle est utilisé. On obtient  $\delta_k[\text{dB}] \approx [29, 35.5, 41, 47.5, 54.5]$  pour  $C = [1, 2, 4, 8, 16]$  respectivement. Une augmentation d'environ 6 dB est observée à chaque fois que le nombre de cycles conservés est doublé.

La figure 3.12-(b) montre l'évolution de  $\frac{2\delta_k - \delta_{k+1} - \delta_{k-1}}{2\delta_k}$ , qui correspond au rapport de la moyenne de la différence entre la valeur du pseudo-spectre à l'indice du pic et aux indices adjacents sur la valeur du pseudo-spectre à l'indice du pic. Lorsque le nombre de cycles conservés et le SNR augmentent, ce rapport tend vers 1. Ceci signifie que  $\delta_k$  est nettement plus élevé que les points adjacents. La mesure de la position de la gaussienne est alors facilitée puisque  $\delta$  a alors la forme d'une impulsion. Pour un seul cycle à 26 dB de SNR,  $\frac{\delta_{k+1} + \delta_{k-1}}{2} \approx 0.2\delta_k$ , ce qui est suffisant pour bien identifier  $\delta_k$ . Il est donc favorable d'utiliser plusieurs cycles, mais il est possible d'utiliser un seul cycle lorsque le SNR est supérieur à 26 dB.

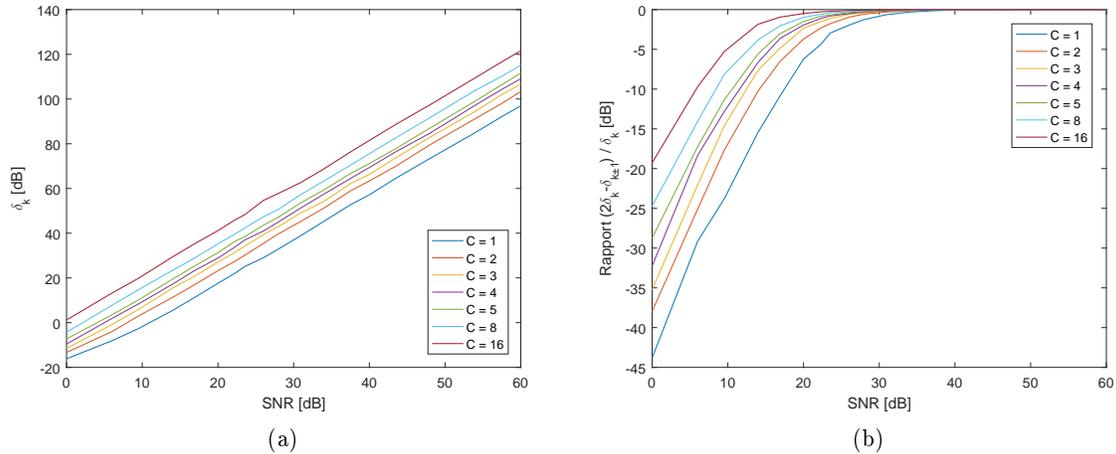


FIGURE 3.12 – (a) Variation de l'amplitude du pseudo-spectre selon  $C$  et le SNR. (b) Variation du rapport de différence de l'amplitude du pseudo-spectre selon  $C$  et le SNR.

### 3.2.3 Amplitude des pics en VC

Les échos gaussiens, dans le cas de l'algorithme pour lidar, pouvaient être de différentes amplitudes. En effet, l'algorithme 1 utilisé pour la sélection des vecteurs propres montre cette particularité. Par contre, celui-ci témoigne aussi d'une certaine tendance de la variation de l'amplitude, i.e. que l'amplitude diminue progressivement. Il s'agit d'un résultat attendu puisque généralement les échos ayant parcouru une plus grande distance seront plus atténués que les autres. L'algorithme utilise un seuil fixe et un seuil variable selon la valeur du dernier vecteur conservé et identifie ainsi correctement une séquence de gaussiennes variant progressivement d'amplitude. Par contre, s'il y a un grand écart entre l'amplitude de deux gaussiennes, celle ayant l'amplitude la plus faible sera ignorée.

En VC, l'amplitude des pics varie en fonction de la concentration. Ainsi il est possible de mesurer deux composés dont les concentrations sont très différentes dans une même solution. Ceci produit un pic de grande amplitude adjacent à un pic de faible amplitude. La figure 3.13 montre un exemple de pics isolés dont l'amplitude diffère notablement.

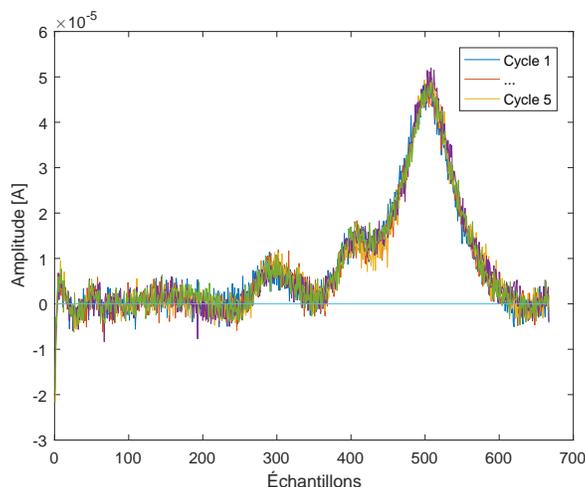


FIGURE 3.13 – Superposition de plusieurs cycles de pics d'oxydation de la dopamine isolés par approximation de la CF.

L'hypothèse par rapport à la variation de l'amplitude des pics ne peut donc pas être appliquée. Ceci signifie que la sélection de vecteurs propres devra être repensée pour assurer une sélection de vecteurs propres optimisée pour la VC. Ce développement sera présenté au chapitre 5.

### 3.2.4 Effet de la courbe de fond sur les résultats

Les pics en VC sont superposés sur une CF tel que décrit à la section 1.2.4. Ceci va à l'encontre de l'hypothèse 4 de l'algorithme MUSIC modifié puisque le signal ne comporte pas seulement des gaussiennes et du bruit additif. Il est alors pertinent d'analyser les performances de l'algorithme lorsque la CF est contenue dans  $\mathbf{x}$  ainsi que de vérifier l'effet de la CF sur la position de gaussiennes superposées.

#### Effet de la CF sur le pseudo-spectre

La figure 3.14-(b) montre le pseudo-spectre obtenu à partir du signal gaussien de la figure 3.14-(a). Sans surprise, celui-ci positionne correctement le centre de la gaussienne.

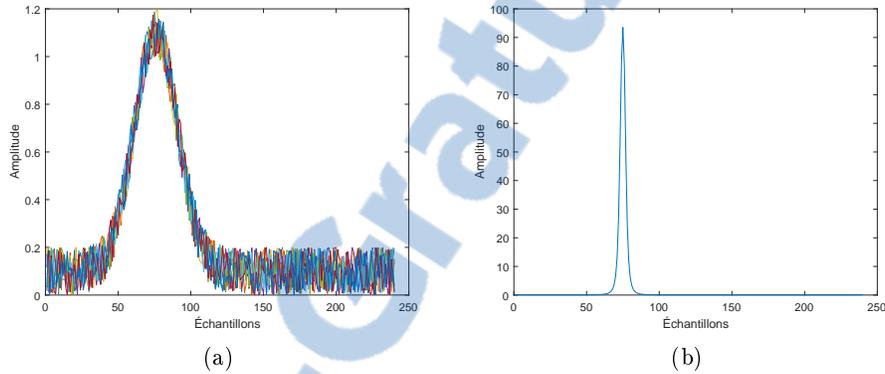


FIGURE 3.14 – (a) Signal contenant seulement une gaussienne. (b)  $\delta$  associé.  $Q = 1$ .

Lorsque la courbe de fond est non-nulle, comme illustré par le signal de la figure 3.15-(a), le pseudo-spectre résultant montré à la figure 3.15-(b) positionne correctement le pic gaussien. Par contre, la valeur associée au maximum de  $\delta$  est plus faible que celle obtenue précédemment.

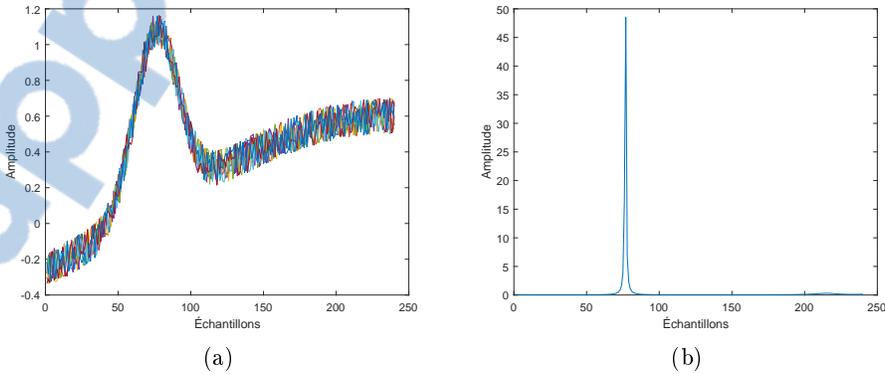


FIGURE 3.15 – (a) Gaussienne superposée à une CF. (b)  $\delta$  associé.  $Q = 1$ .

Lorsque la courbe de fond est d'amplitude similaire au pic, tel le signal de la figure 3.16-(a), le pseudo-spectre résultant montré à la figure 3.16-(b) ne détecte plus le pic gaussien. Les maximums de  $\delta$  détectent plutôt des pics fantômes qui semblent être associés à la CF.

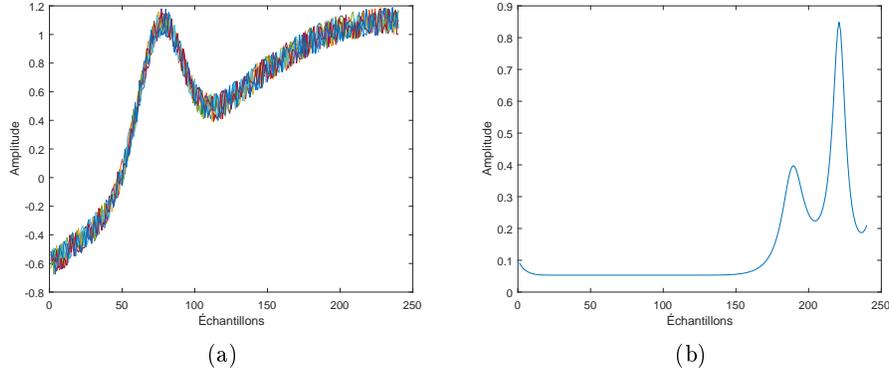


FIGURE 3.16 – (a) Gaussienne superposée à une CF prononcée. (b)  $\delta$  associé.  $Q = 2$ .

La CF a donc un effet important sur le pseudo-spectre obtenu. En effet, la présence de celle-ci diminue  $\delta_k$  lorsque la CF est faible. De plus, lorsque la CF est prononcée, les pics gaussiens ne sont plus détectés et des pics fantômes sont générés.

Pour mieux comprendre les résultats obtenus, la figure 3.17 compare les matrices  $\mathbf{Z}_x$  obtenues pour des signaux sans et avec une CF. On remarque que  $\mathbf{G}$  diagonalise adéquatement les deux matrices comme montré à la section 2.2.3. Par contre, la CF est aussi conservée et diagonalisée comme montré aux indices 130 à 240 de la figure 3.17-(b). La matrice  $\mathbf{Z}_x$  contient donc de l'information non corrélée associée à la CF. Celle-ci sera donc incluse dans la décomposition en vecteurs propres.

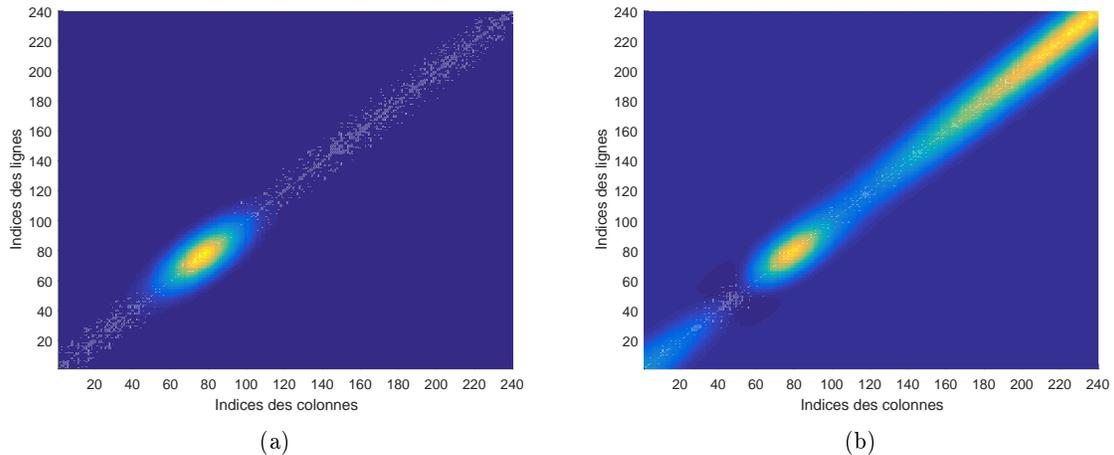


FIGURE 3.17 – (a)  $\mathbf{Z}_x$  résultant d'une seule gaussienne. (b)  $\mathbf{Z}_x$  résultant d'une gaussienne superposée à une CF.

La figure 3.18 compare les vecteurs propres pondérés par leur valeur propre. Lorsque la CF est nulle, comme à la figure 3.18-(a), les premiers vecteurs propres, i.e. les vecteurs propres associés aux valeurs propres les plus élevées, représentent uniquement la décomposition de la gaussienne. En effet, ces vecteurs sont non nuls seulement aux indices correspondant à la gaussienne.

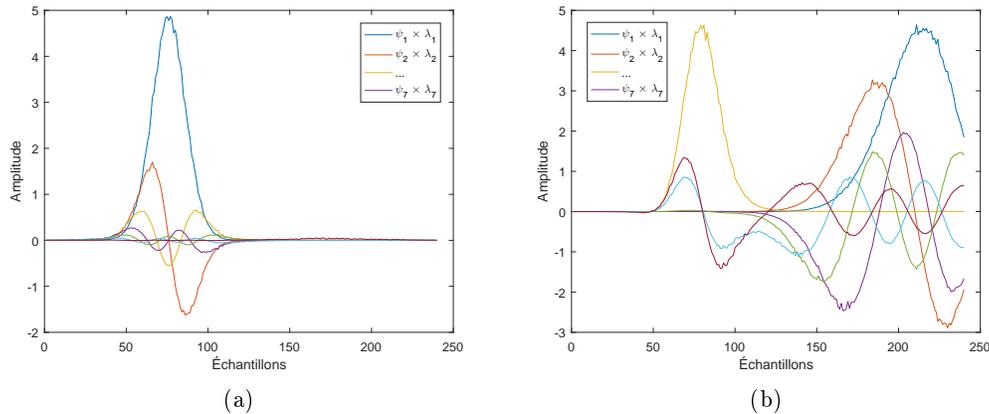


FIGURE 3.18 – (a) 7 premiers vecteurs propres pondérés résultant de la décomposition d’une seule gaussienne. (b) 7 premiers vecteurs propres pondérés résultant de la décomposition d’une gaussienne superposée à une CF.

À l’inverse, lorsque la CF est non nulle, plusieurs vecteurs propres décrivent intrinsèquement la CF sous forme de base orthonormale comme le montre la figure 3.18-(b). Lorsqu’ils sont inclus dans  $\Psi_s$ , ceux-ci produiront les réponses fantômes observées dans  $\delta$ . Lorsque l’amplitude de la CF est prononcée, les valeurs propres associées à la décomposition de la CF seront élevées et donc indistinguables des valeurs propres associées aux pics recherchés.

Ceci signifie qu’en augmentant  $Q$ , il est possible d’inclure le vecteur propre décrivant le pic recherché. En effet, la figure 3.19 montre le pseudo-spectre résultant de  $\Psi_s$  où  $Q = 6$  vecteurs propres sont conservés. Dans ce cas, le pic est alors effectivement détecté, mais plusieurs pics fantômes sont détectés autour de l’indice 200.

Si l’amplitude du pic diminue par rapport à l’amplitude de la CF, comme c’est le cas à la figure 3.20-(a), alors le pseudo-spectre associé ne détecte que des pics fantômes apparaissant à la figure 3.20-(b).

L’ajout d’une CF superposée au signal d’entrée de l’algorithme MUSIC modifié induit des problèmes au fonctionnement de ce dernier. En effet, la CF est aussi décomposée en vecteurs propres et rend encore plus difficile la sélection de  $\Psi_s$  puisque ceux-ci sont comparables aux vecteurs propres désirés. L’algorithme de deuxième ordre ne peut donc pas être utilisé lorsque la CF est présente. Pour remédier à cette situation, le chapitre 4 cherche à supprimer le plus efficacement possible la CF de la courbe initiale.



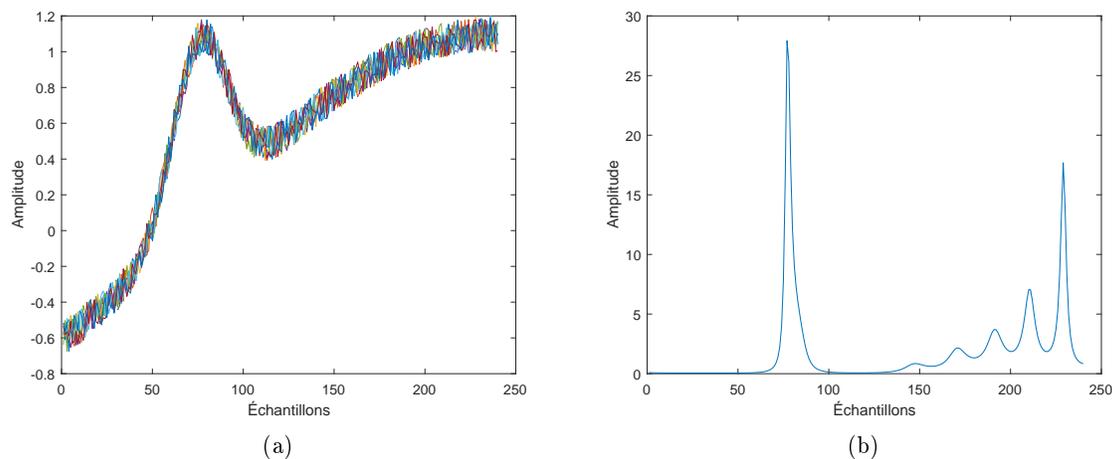


FIGURE 3.19 – (a) Signal contenant une gaussienne superposée à une CF. (b)  $\delta$  associé.  $Q = 6$ .

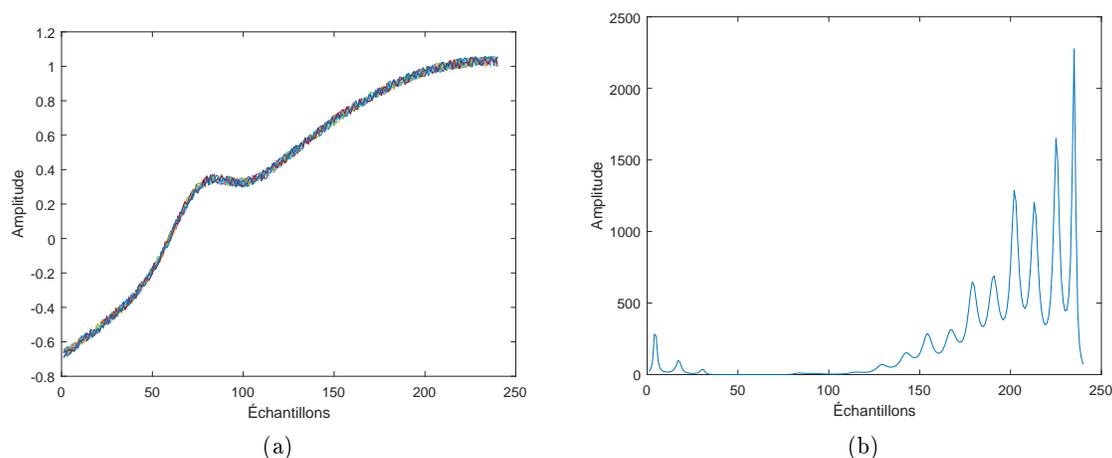


FIGURE 3.20 – (a) Signal contenant une gaussienne superposée à une CF. (b)  $\delta$  associé.  $Q = 10$ .

### Effet de la CF sur la position du maximum

Afin de s'assurer que le décalage en position n'est pas dû à la superposition d'un pic sur la CF, la figure 3.21 montre l'effet de la variation de la pente sur la position du maximum. On note que l'augmentation de la pente a un effet sur la position du maximum. En effet, celui-ci est déplacé vers l'avant plus la pente est élevée. Il faut donc tenir compte de la courbe de fond pour bien situer le vrai maximum.

Il convient aussi d'analyser l'effet de la variation de l'amplitude des pics superposés sur une droite fixe comme montré à la figure 3.22. On comprend alors que la CF contribue au décalage de la position du pic, puisque l'augmentation de l'amplitude de la gaussienne tend aussi à déplacer le maximum du pic. La CF ne peut expliquer entièrement le décalage observé pré-

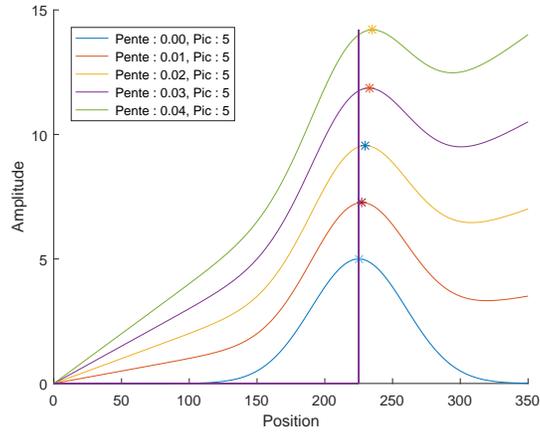


FIGURE 3.21 – Décalage avant du maximum du pic provoqué par l’augmentation de la pente de la CF.

cédemment avec les mesures électrochimiques, mais celle-ci contribue à ce déplacement. Il est donc plus prudent de supprimer la CF avant de caractériser la concentration en fonction de la position du maximum des pics d’oxydation et de réduction.

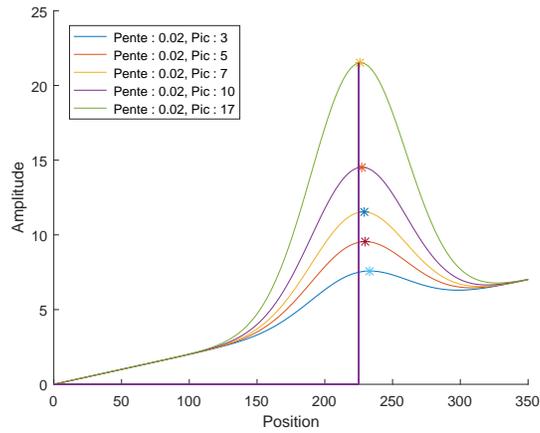


FIGURE 3.22 – Décalage arrière du maximum du pic provoqué par l’augmentation de l’amplitude du pic superposé sur une CF fixe.

### 3.3 Conclusion

L'algorithme MUSIC modifié utilise les principes de l'algorithme MUSIC pour permettre la détection de la position d'une série de gaussiennes de manière très précise. Cet algorithme offre des propriétés intéressantes pour la VC, telles que la tolérance au bruit, la séparation de pics superposés et une haute précision des mesures. Il permet aussi la caractérisation de la concentration avec des paramètres multiples tels que l'amplitude et la position des pics d'oxydoréduction afin d'obtenir une mesure plus précise. Par contre, cet algorithme ne peut être appliqué directement, car les courbes de VC contiennent une CF et des pics de largeur et d'amplitude variables. Une méthode doit être utilisée pour supprimer la CF efficacement, une recherche de modèles de différentes largeurs doit être ajoutée et la sélection des vecteurs propres doit être améliorée pour adapter cet algorithme à la VC.

## Chapitre 4

# Méthodes d'approximation de la courbe de fond

La suppression de la CF des signaux mesurés en VC est un problème complexe qui rend la caractérisation de la concentration difficile [30, 48]. Dans le cadre de ce projet, la CF doit être retirée de la mesure du courant puisque l'algorithme MUSIC peut difficilement être utilisé autrement. Malheureusement, une méthode idéale de soustraction de la CF n'a pas encore été développée [30]. Par contre, plusieurs méthodes ont été proposées afin d'approximer la CF. Dans ce chapitre, plusieurs méthodes de soustraction de la CF sont décrites. Par la suite, les améliorations proposées à l'algorithme de soustraction de la CF sont présentées.

### 4.1 Méthodes actuelles

#### 4.1.1 Approximation linéaire

La méthode la plus simple et la plus couramment utilisée pour approximer la CF consiste à utiliser une approximation linéaire [30, 44]. La méthode décrite à la section 1.5.1 présentait une technique se basant sur l'extrapolation d'une section linéaire de la CF pour isoler les pics. Les limitations de cette méthode étaient évidentes.

Il existe aussi une autre méthode qui utilise l'approximation linéaire. Celle-ci suppose que les indices de début et de fin du pic d'oxydoréduction sont connus [45]. Il est alors possible de soustraire la droite passant par ces deux points de la courbe de VC. La courbe (b) de la figure 4.1 montre le résultat de ce type d'approximation du courant associé à la courbe de fond  $\hat{i}_{CF}$ <sup>1</sup>.

Cependant, lorsque la CF n'est pas localement linéaire, des erreurs sont induites sur  $\hat{a}_k$  [45]. Ce problème est illustré à la figure 4.1 où la CF simulée est non linéaire. Dans ce cas, la CF est mieux approximée par un polynôme (c) que par une droite (b).

---

1. L'opérateur  $\hat{i}$  signifie l'approximation de la variable  $i$ .

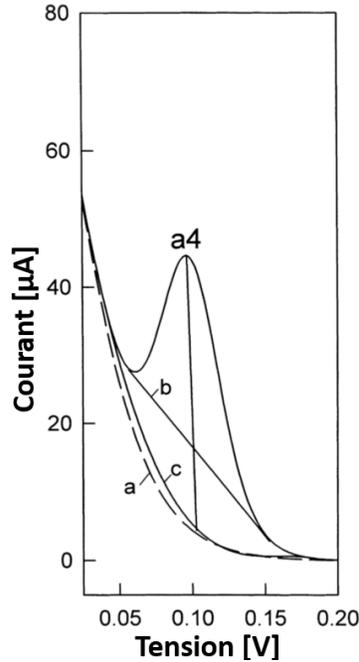


FIGURE 4.1 – Comparaison des méthodes d’approximations linéaires sur courbe simulée [45].

Lorsque le signal contient plus d’un pic, d’autres problèmes peuvent apparaître. L’approximation linéaire doit alors s’étendre sur un plus grand intervalle, rendant l’hypothèse d’une CF linéaire rarement valide. La CF peut aussi être soustraite individuellement pour chaque pic, nécessitant la connaissance à priori du nombre de pics, leur position et la présence de chevauchement.

Comme reporté dans la littérature, l’automatisation de cette méthode est difficile puisqu’elle nécessite la connaissance à priori des caractéristiques des pics. De plus, les performances de cette méthode sont souvent limitées puisque la CF est rarement linéaire.

#### 4.1.2 Soustraction de courbe de référence

Une autre technique populaire utilise une courbe de référence comme approximation de la CF [7, 9, 25, 28, 29, 30]. Son principe consiste à prendre une mesure notée  $i_{\rho=0}$  lorsque la concentration de la molécule analysée est nulle. La mesure ainsi obtenue est ensuite utilisée comme approximation de la CF :

$$\hat{i}_{CF} = i_{\rho=0}. \quad (4.1)$$

Cette technique nécessite l’utilisation d’une solution tampon connue. Il faut d’ailleurs que cette mesure tampon soit obtenue avec le même montage expérimental qui est utilisé pour les mesures subséquentes afin de maximiser la ressemblance entre  $\hat{i}_{CF}$  et  $i_{CF}$ .

Cette méthode a l'avantage d'être simple à implémenter puisqu'il s'agit d'une simple soustraction. Cette méthode peut aussi faciliter l'acquisition de pics de faible amplitude si la courbe de fond est supprimée par le circuit électronique lors de la mesure,  $i$ , du courant de VC. Si la tension mesurée par le convertisseur analogique-numérique (ADC) représente  $i - \hat{i}_{CF}$ , alors une meilleure discrétisation du courant associé aux pics d'oxydoréduction,  $i_p$ , est possible [33].

Par contre l'hypothèse d'une CF identique pour une mesure où la concentration est nulle et lorsque la concentration est non nulle n'est pas toujours valide [3]. Elle n'est vraie que si la molécule étudiée n'influence pas de manière notable l'impédance de la solution. La figure 3.1 montrait les courbes obtenues avec du ferrocyanure pour lesquelles la CF conservait une forme similaire, mais dont l'amplitude variait en fonction de la concentration. Cette technique suppose aussi qu'une telle courbe où la concentration est nulle est disponible, ce qui n'est pas le cas pour un système qui analyse des liquides non identifiés. De plus,  $\hat{i}_{CF}$  obtenu en utilisant une courbe de référence est instable et est valide seulement rapidement après la mesure [7].

### 4.1.3 CV pulsée

Quelques méthodes de stimulation ont été développées afin de diminuer l'impact de la CF sur les mesures électrochimiques. La figure 4.2 montre les formes de tension utilisées pour différentes techniques ainsi que les types de courbes de courant résultantes. Deux méthodes permettent d'éliminer la CF par l'application d'une tension pulsée :

1. Voltampérométrie pulsée différentielle (DPV).
2. Voltampérométrie pulsée par onde carrée (SWV).

Ces deux techniques utilisent deux mesures de courant pour obtenir une valeur associée à l'approximation du courant des pics d'oxydoréduction  $\hat{i}_p$ . Dans le cas de la DPV :

$$\hat{i}_p(m) = i_{m_2} - i_{m_1} \quad (4.2)$$

et dans le cas de la SWV :

$$\hat{i}_p(m) = i_{m_1} - i_{m_2} \quad (4.3)$$

où  $i_{m_1}$  et  $i_{m_2}$  sont les mesures de courant obtenues pour deux valeurs de tension distinctes.  $i_{m_1}$  et  $i_{m_2}$  sont identifiés aux figures 4.2-(b) et 4.2-(d) pour la DPV et la SWV respectivement.

Cette soustraction entre la mesure de courant lorsque la tension est ponctuellement plus élevée et la mesure du courant lorsque la tension est ponctuellement plus faible permet de supprimer le courant de charge non faradique qui est partiellement responsable de la CF. En effet, celui-ci

ne peut varier aussi rapidement que la tension et est donc identique lors des deux mesures successives ce qui permet d'annuler son effet.

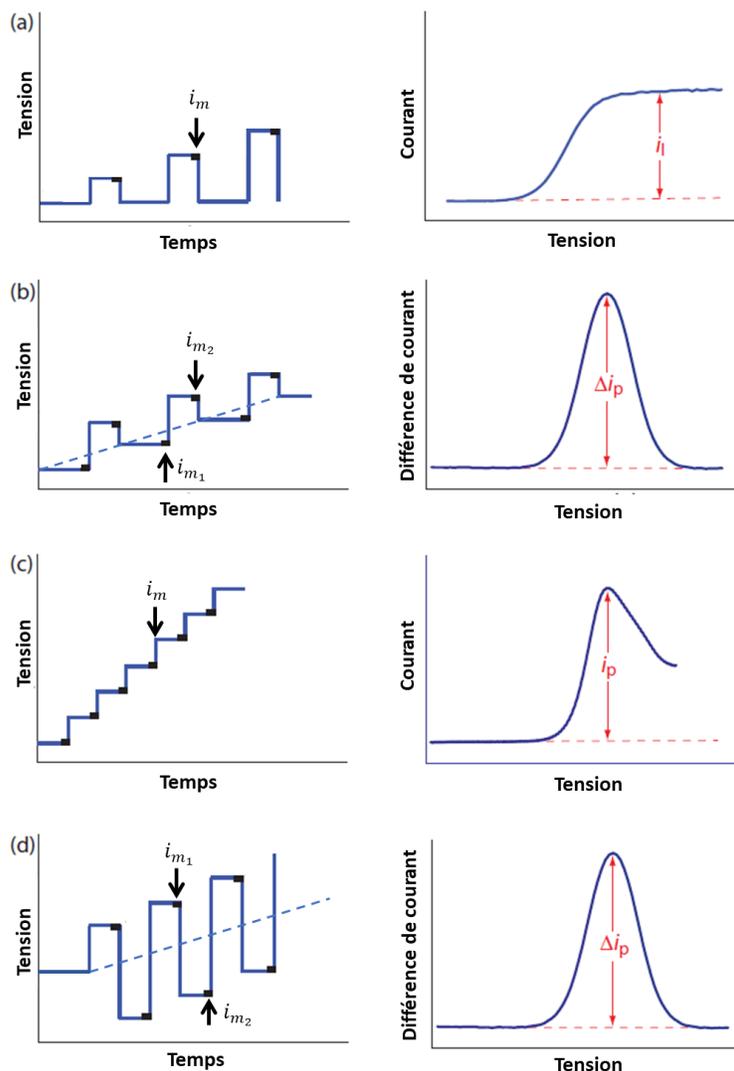


FIGURE 4.2 – (a) Voltampérométrie pulsée. (b) Voltampérométrie pulsée différentielle. (c) Voltampérométrie par palier. (d) Voltampérométrie pulsée par onde carrée. [24]

La figure 4.3 montre un exemple de courbe obtenue par DPV. On note que les pics d'oxydoréduction sont parfaitement isolés et que la CF est totalement supprimée. Les résultats obtenus par SWV sont équivalents. Ainsi, cette méthode est souvent utilisée pour supprimer la CF. Elle est couplée aux différentes techniques présentées au chapitre 1 pour caractériser la concentration [11, 17, 18, 29].

Par contre, en pratique, la CF n'est pas aussi bien annulée. Le courant de charge non faradique n'est pas entièrement responsable de la CF et les techniques de VC pulsée ne compensent pas pour les diverses composantes faradiques [30]. La figure 4.4 montre un exemple de courbe

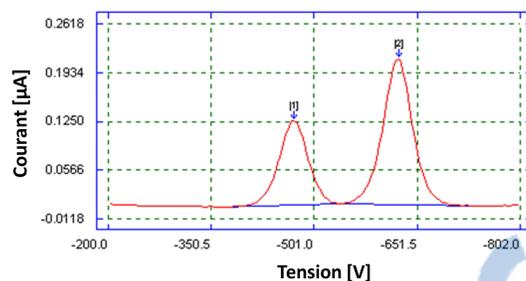


FIGURE 4.3 – Exemple de résultat idéal obtenu par SWV/DPV [5].

obtenue lorsque la CF n'est pas entièrement due au courant de charge non faradique [1]. Dans ce cas, la CF est moins importante que celle observée avec la VC classique, mais elle n'est pas nulle. En effet, la technique présentée à la section 4.1.5 est proposée afin d'approximer la CF présente dans le cas de courbes obtenues par DPV [19].

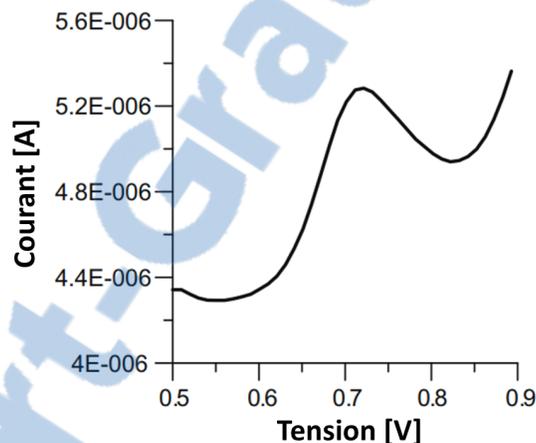


FIGURE 4.4 – Exemple de résultat fréquemment obtenu par SWV/DPV [1].

Pour réduire la CF obtenue avec les techniques pulsées, il est possible d'interrompre l'augmentation de la tension lorsque le potentiel est suffisamment élevé pour oxyder les molécules [6]. Par contre, ceci nécessite de connaître à l'avance le potentiel auquel la tension doit demeurer stable pour la durée de la réaction.

Finalement, le système requis pour effectuer des mesures de DPV et SQW est plus complexe et doit permettre une fréquence d'échantillonnage plus rapide. De plus, la reproductibilité des résultats en utilisant ces techniques pulsées est généralement faible [48] et celles-ci ne permettent pas de supprimer entièrement la CF. Ces seules techniques ne sont donc pas suffisantes pour obtenir des courbes avec lesquelles MUSIC peut être correctement appliqué.

#### 4.1.4 Approximation par spline

L'approximation par splines est une méthode mathématique d'approximation de courbe qui utilise une fonction polynomiale définie par morceaux. Cette technique permet d'interpoler des nœuds en respectant certaines contraintes. Soit la fonction polynomiale  $f(x)$  et les  $n$  points à interpoler  $\mathbf{y}$  :

1. **L'approximation doit être continue.** La jonction des polynômes adjacents doit être le nœud :

$$f_n(x_n) = y_n = f_{n+1}(x_n). \quad (4.4)$$

2. **La dérivée de l'approximation doit être continue.** Les polynômes adjacents doivent avoir la même pente au nœud :

$$f'_n(x_n) = f'_{n+1}(x_n). \quad (4.5)$$

3. **La courbure de l'approximation doit être continue.** Les polynômes adjacents doivent avoir la même dérivée seconde au nœud :

$$f''_n(x_n) = f''_{n+1}(x_n). \quad (4.6)$$

4. **Les pentes aux extrémités sont connues :**

$$f'_1(x_1) = f'_N(x_N) = 0. \quad (4.7)$$

Ce type de fonction permet de bien approximer la CF puisque celle-ci est non-linéaire [30]. Il s'agit d'une technique relativement populaire dans la littérature [2, 20, 26, 44, 48]. La figure 4.5 montre deux exemples de courbes électrochimiques approximées par des splines.

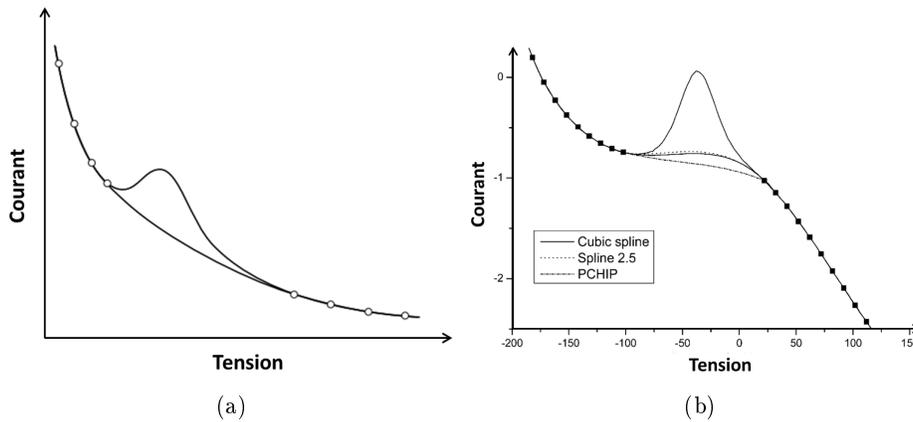


FIGURE 4.5 – (a) Exemple d'approximation de la CF par la méthode des splines [48]. (b) Comparaison de l'approximation de la CF en fonction du type de spline [20].

Différents types de splines sont utilisés, comme les splines cubiques (degré 3), les splines de degré fractionnaire (degré 2.5) [48] ou les splines cubiques d'Hermite (PCHIP).

Puisque ce type de spline passe par tous les points donnés du signal, la sélection des points de la mesure de courant de VC,  $\mathbf{i}$ , à utiliser lors de l'approximation est critique [1]. En effet, seulement une fraction des points de  $\mathbf{i}$  sont utilisés et le bruit superposé sur ceux-ci doit être minimal. Pour éliminer la contribution des pics d'oxydoréduction, il suffit d'exclure les points correspondants à ceux-ci comme montré à la figure 4.5. Ceci signifie qu'il est requis de connaître préalablement la quantité et la position des pics dans le signal. Une technique complexe utilisant la transformée en ondelettes et les splines a été développée pour isoler la CF dans le cas de la DPV [1]. Par contre, celle-ci utilise une myriade de paramètres difficiles à déterminer, ce qui rend complexe son entière automatisation et implémentation [19].

#### 4.1.5 Approximation polynomiale itérative

Une autre technique rapportée dans la littérature utilise itérativement une approximation par un polynôme de faible degré pour identifier la CF [19]. Cette méthode offre l'avantage d'être automatisable, de ne nécessiter aucune information préalable et d'utiliser seulement deux paramètres, soit le degré du polynôme et le nombre d'itérations.

L'algorithme débute en approximant la mesure du courant  $\mathbf{i}$  par un polynôme de degré  $d$  de manière à minimiser la distance par la méthode des moindres carrés entre  $\mathbf{i}$  et son approximation  $\hat{\mathbf{i}}$ . Soit le vecteur  $\mathbf{x}$ , une distribution linéaire de  $M$  points allant de 1 à  $M$ , alors  $\hat{\mathbf{i}} \in \mathbb{R}^{M \times 1}$  est défini comme :

$$\hat{i}_m = b_1 x_m^d + b_2 x_m^{d-1} + \dots + b_d x_m^1 + b_{d+1} \quad (4.8)$$

où  $\mathbf{b} = [b_1, b_2, \dots, b_d]^\top$  est le vecteur contenant les coefficients de l'approximation polynomiale. De manière matricielle, si  $\mathbf{X}$  est défini comme :

$$\mathbf{X} = [\mathbf{x}^d, \mathbf{x}^{d-1}, \dots, \mathbf{x}^1, \mathbf{x}^0] \quad (4.9)$$

alors (4.8) peut s'exprimer comme :

$$\hat{\mathbf{i}} = \mathbf{X}\mathbf{b}. \quad (4.10)$$

Une fois la première approximation obtenue, un vecteur booléen de  $M$  points,  $\boldsymbol{\kappa}$  est obtenu en comparant point par point  $\mathbf{i}$  et  $\hat{\mathbf{i}}$  :

$$\boldsymbol{\kappa}_1 = [\kappa_1(m)] \text{ tel que } \kappa_1(m) = \begin{cases} 1 & \mathbf{i}(m) > \hat{\mathbf{i}}(m) \\ 0 & \text{autrement} \end{cases} \quad (4.11)$$

$\mathbf{y}_1$  est obtenu en conservant les segments de  $\mathbf{i}$  inférieurs à  $\hat{\mathbf{i}}$  et en remplaçant les segments de  $\mathbf{i}$  supérieurs à  $\hat{\mathbf{i}}$  par les valeurs de l'approximation polynomiale<sup>2</sup> :

$$\mathbf{y}_1 = \boldsymbol{\kappa}_1 \cdot \hat{\mathbf{i}} + \mathbf{i} \cdot \neg\boldsymbol{\kappa}_1 \quad (4.12)$$

où  $\neg\boldsymbol{\kappa}$  représente l'inverse booléen de  $\boldsymbol{\kappa}$ . Pour la suite des  $N$  itérations, on généralise le vecteur  $\mathbf{y}_n$  pour lequel l'approximation polynomiale obtenue est notée  $\hat{\mathbf{y}}_n$ . Le vecteur booléen  $\boldsymbol{\kappa}_n$  est défini comme :

$$\boldsymbol{\kappa}_n = [\kappa_n(m)] \text{ tel que } \kappa_n(m) = \begin{cases} 1 & \mathbf{y}_n(m) > \hat{\mathbf{y}}_n(m) \\ 0 & \text{autrement} \end{cases} \quad (4.13)$$

et le vecteur utilisé à l'itération suivante est défini comme :

$$\mathbf{y}_{n+1} = \boldsymbol{\kappa}_n \cdot \hat{\mathbf{y}}_n + \mathbf{y}_n \cdot \neg\boldsymbol{\kappa}_n. \quad (4.14)$$

Les équations (4.13) et (4.14) sont répétées pour  $N$  itérations afin d'approximer la CF. La figure 4.6-(a) montre un exemple de signal initial  $\mathbf{i}$  et la figure 4.6-(b) montre  $\hat{\mathbf{y}}_n$  et  $\mathbf{y}_n$  pour différentes itérations.

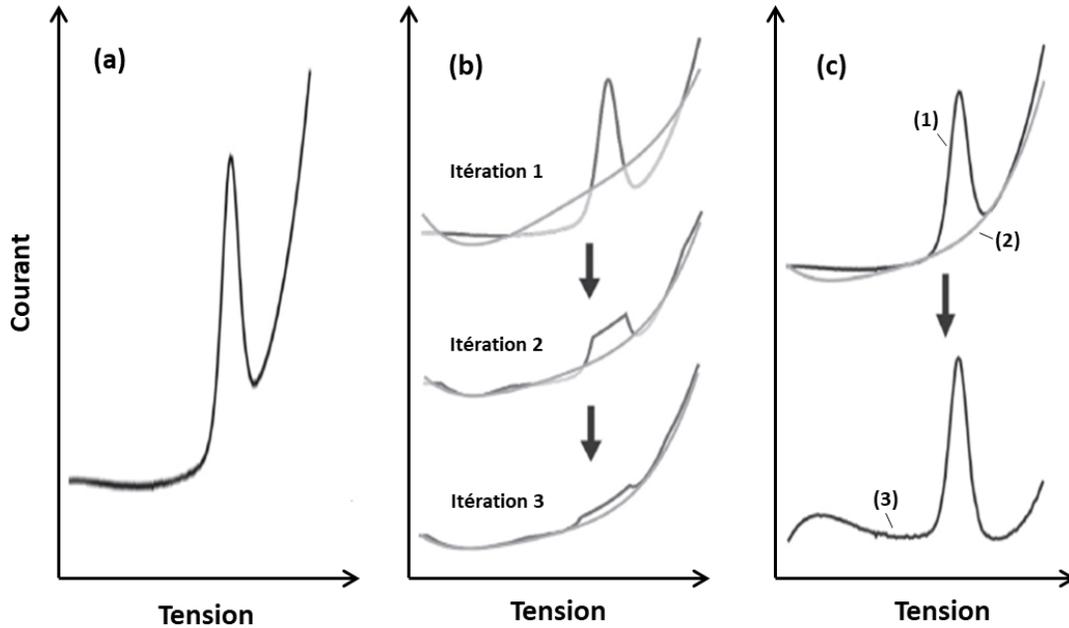


FIGURE 4.6 – (a) Voltamogramme initial. (b) Modification itérative du signal. (c) : (1)  $\mathbf{i}$ , (2)  $\hat{\mathbf{i}}_{CF}$ , (3)  $\hat{\mathbf{i}}_p$ . [19]

2. L'opérateur  $\cdot$  correspond au produit de Hadamard comme indiqué dans la liste des opérateurs

La figure 4.6-(c) montre (1) - la courbe de courant initiale, (2) - l'approximation polynomiale de la dernière itération et (3) - Les pics isolés par cette méthode.

L'approximation du courant isolé des pics d'oxydoréduction,  $\hat{i}_p$ , est alors obtenue selon :

$$\hat{i}_p = i - \hat{y}_N. \quad (4.15)$$

Cette méthode isole effectivement les pics de manière autonome et généralement de manière satisfaisante localement sous ceux-ci. Malheureusement les performances sont moindres aux extrémités de la CF. La figure 4.7 montre des résultats obtenus avec cette technique où  $\hat{i}_p$  n'est pas nul pour les tensions comprises entre [-700, -500] et [-400, -200] mV. Les résultats obtenus avec cette technique ne sont donc pas suffisants pour supprimer efficacement la CF afin d'appliquer MUSIC.

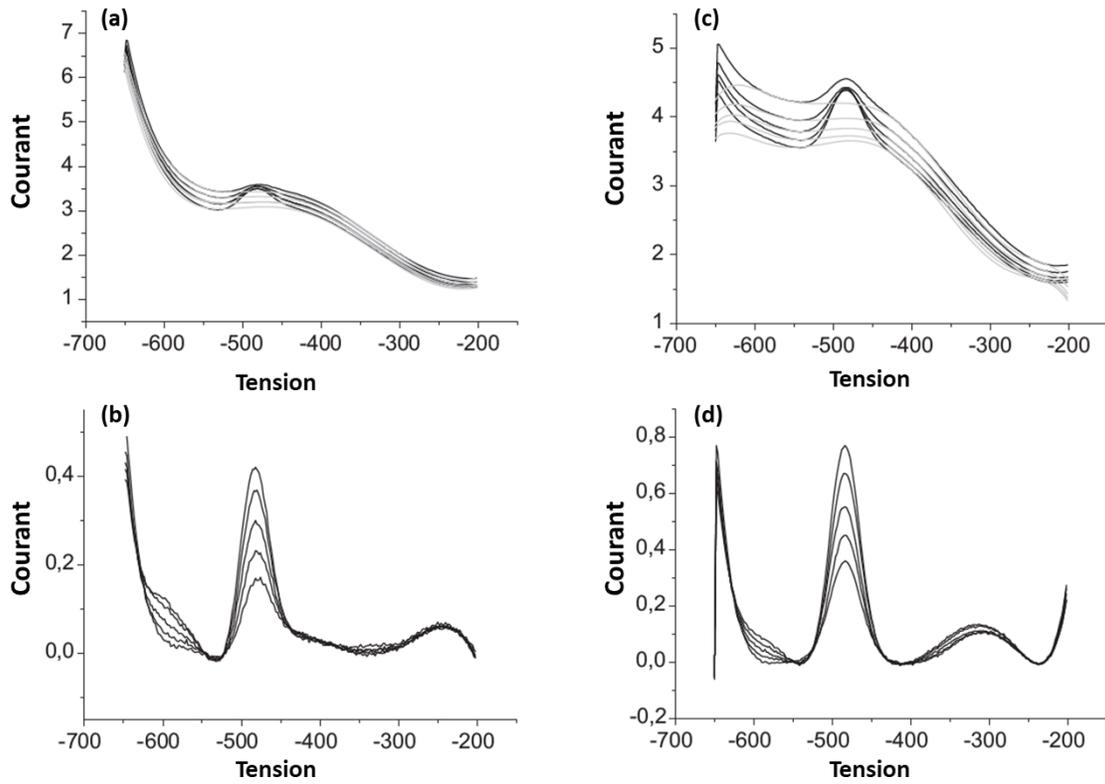


FIGURE 4.7 – Approximation de la CF pour une courbe contenant  $5 \pm 0.1 \frac{ng}{L}$  de Pb(II) : (a) Superposition de  $i$  et  $\hat{i}_{CF}$ , (b)  $\hat{i}_p$ . Approximation de la CF pour une courbe contenant  $25 \pm 0.1 \frac{ng}{L}$  de Pb(II) : (c) Superposition de  $i$  et  $\hat{i}_{CF}$ , (d)  $\hat{i}_p$ . [19]

## 4.2 Hypothèses et prétraitement

Malheureusement, aucune des techniques explorées précédemment ne convient entièrement aux besoins de ce projet. Par contre, l'analyse d'une quantité appréciable de courbes de VC permet de poser quelques hypothèses qui seront utiles pour la suite :

1. Les pics sont toujours supérieurs à la CF lors de l'oxydation.
2. Les pics sont toujours inférieurs à la CF lors de la réduction.
3. Les courbes contiennent des pics complets, i.e. la tension est augmentée ou diminuée suffisamment pour permettre l'oxydation et la réduction complète.

Pour simplifier davantage le problème, il est pertinent de séparer la courbe de courant  $i$  obtenue selon la tension d'excitation. En effet, le changement de pente de la tension induit des discontinuités dans la mesure de courant qui sont difficiles à approximer adéquatement.

Si  $M$  est défini comme le nombre de points d'un cycle de VC, alors les segments de la courbe de courant reliés à la période d'oxydation,  $i_o$ , et les segments de la courbe de courant reliés à la période de réduction,  $i_r$ , contiennent  $\frac{M}{2}$  points. Lorsque  $M$  est impair,  $i_o$  et  $i_r$  contiennent  $\frac{M-1}{2}$  points. Les figures 4.8-(b) et (c) montrent ces segments.

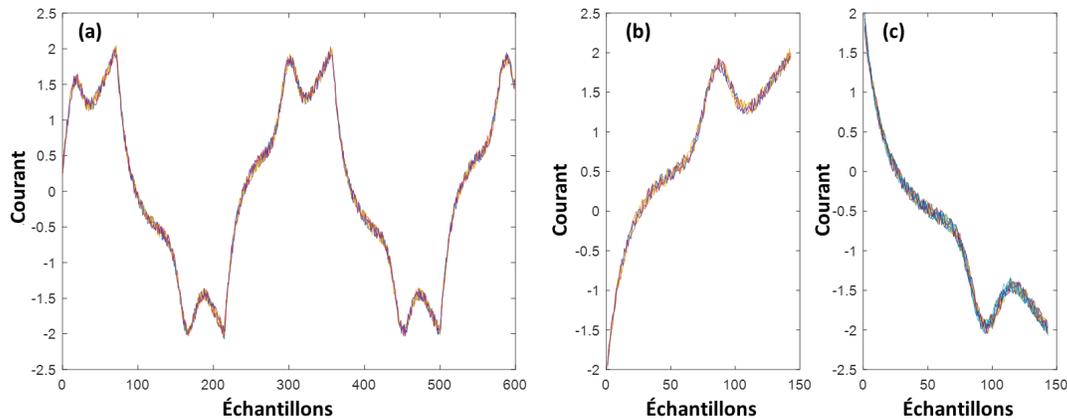


FIGURE 4.8 – (a)  $i$ . (a) Courbes  $i_o$  obtenues de (a). (c) Courbes  $i_r$  obtenues de (a).

Pour simplifier davantage les algorithmes à implémenter,  $-i_r$  est utilisé plutôt que  $i_r$ . Puisque les pics de  $i_r$  sont inférieurs à la CF, l'inversion permet de travailler avec deux courbes où les pics sont entièrement supérieurs à la CF. Puisque les algorithmes sont alors identiques pour les deux segments de la courbe de courant, la variable  $i_s$  est utilisée pour représenter indifféremment les segments  $-i_r$  et  $i_o$ . Ces courbes segmentées sont plus simples à analyser et seront utilisées dans les sections suivantes.

## 4.3 Méthodes proposées

### 4.3.1 Approximation polynomiale itérative avec sections protégées

Parmi les techniques trouvées dans la littérature, la technique d'approximation polynomiale itérative est celle qui se rapproche le plus de la technique automatique désirée qui ne nécessite pas de connaissances ou mesures préalables. De plus, l'approximation polynomiale fonctionne correctement sur des signaux bruités. Par contre, les performances de cette technique sont plus ou moins convaincantes. En effet, l'approximation de la CF est adéquate sous le pic, mais ailleurs l'approximation est mauvaise, menant à la génération de contenu indésirable dans  $\hat{i}_p$ . La figure 4.9-(a) montre une courbe de ferrocyanure obtenue avec l'octentiostat et l'approximation de la CF,  $\hat{i}_{CF}$ , produite par l'algorithme. La figure 4.9-(b) montre l'approximation des pics d'oxydoréduction,  $\hat{i}_p$ , où plusieurs artefacts de la CF sont encore présents entre les échantillons 30 et 80 ainsi qu'entre les échantillons 150 et 170.

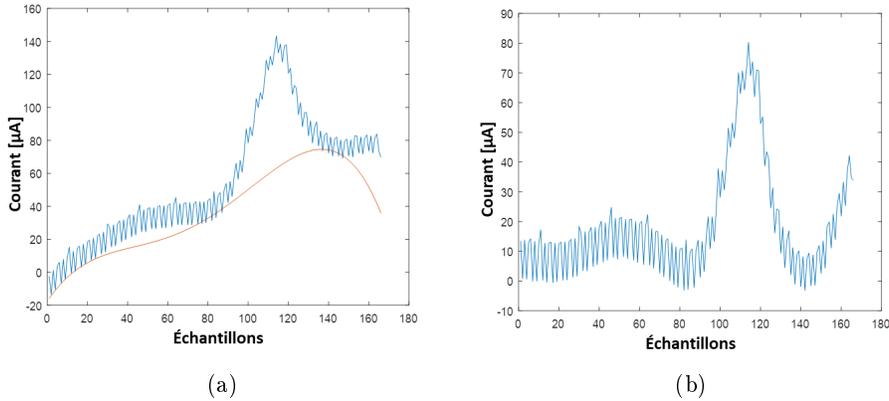


FIGURE 4.9 – (a) Superposition de  $i_s$  et  $\hat{i}_{CF}$ . (b)  $\hat{i}_p$  obtenu selon l'approximation polynomiale itérative.

Pour expliquer ce problème, la figure 4.10 montre la superposition des différentes itérations ayant menées à  $\hat{i}_{CF}$ . Le principal problème est que l'approximation du segment s1 est initialement inférieure à  $i_s$ . Les segments s1, s2 et le pic sont donc modifiés pour les itérations subséquentes de l'algorithme.

L'algorithme creuse alors l'écart entre l'approximation et  $i_s$  au fil des itérations. Pour résoudre ce problème, l'hypothèse 3 de la section 4.2 peut être utilisée. En effet, on sait que les pics sont entièrement décrits dans  $i_s$ . Ceci signifie qu'il y a une section au début et à la fin de  $i_s$  qui représente uniquement la CF. On peut donc définir une plage au début et à la fin de  $i_s$  qui est utilisée pour l'approximation polynomiale, mais qui n'est pas modifiée lorsque  $i_s > \hat{i}_{CF}$ .

Cette simple modification à l'algorithme améliore notablement ses performances comme le montre la figure 4.11. Les artefacts contenus dans  $\hat{i}_p$  sont retirés.

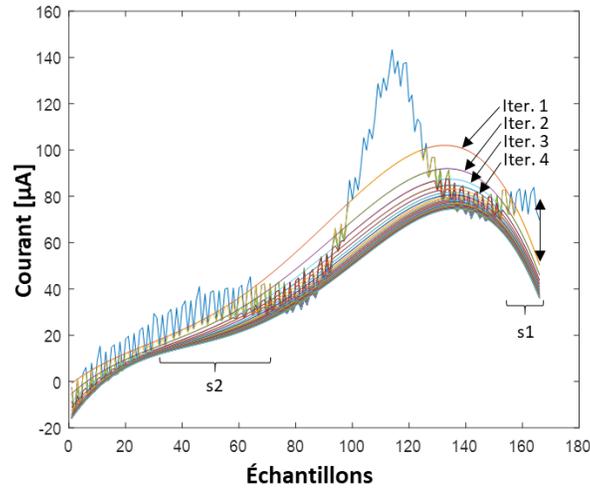


FIGURE 4.10 – Superposition des approximations polynomiales des itérations menant à  $\hat{i}_{CF}$ .

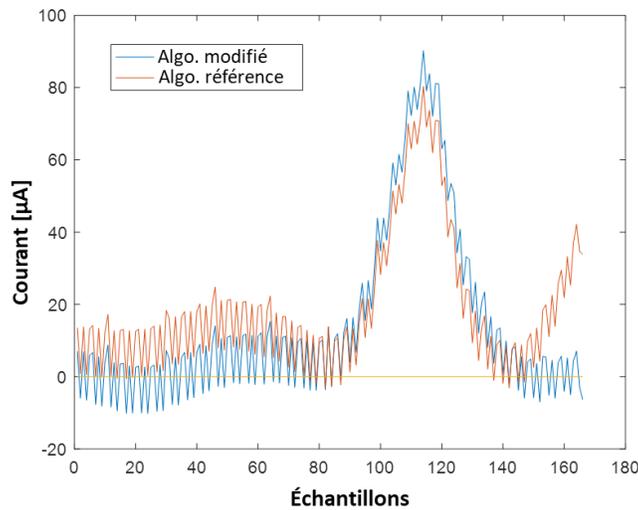


FIGURE 4.11 – Comparaison de  $\hat{i}_p$  obtenu avec l'algorithme initial versus l'algorithme modifié.

La figure 4.12-(a) montre les différentes itérations réalisées pour obtenir  $\hat{i}_{CF}$ . Dans ce cas, l'algorithme n'augmente pas l'écart entre  $\hat{i}_{CF}$  et  $i_s$  au fil des itérations pour les indices 160 à 170. Plutôt, celui-ci rapproche graduellement  $\hat{i}_{CF}$  de  $i_s$  tel que désiré.

La figure 4.12-(b) présente  $\hat{i}_{CF}$  superposée à  $i_s$ . L'approximation de la CF est adéquate pour tout le signal avec cette méthode.

Cette modification apportée à l'algorithme permet d'obtenir de meilleures performances qu'avec la méthode initiale, tout en conservant les mêmes avantages. En effet, la technique fonctionne lorsque les courbes sont bruitées, ne nécessite pas de connaissances préalables et isole automa-

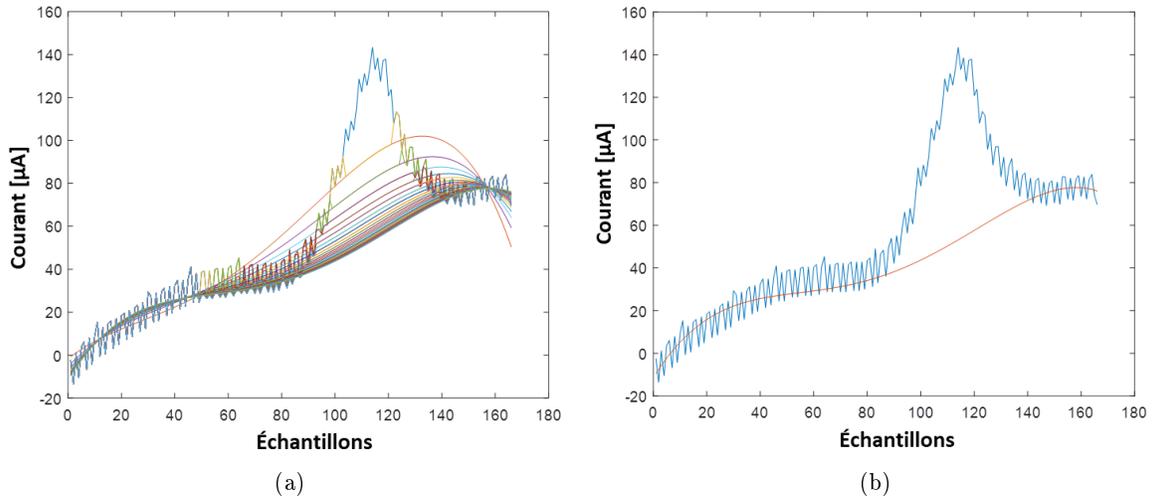


FIGURE 4.12 – (a) Superposition des approximations polynomiales des itérations et (b) superposition de  $\hat{\mathbf{i}}_s$  et  $\hat{\mathbf{i}}_{CF}$  obtenus avec l’algorithme à sections protégées.

tiquement les pics. Par contre, les sections protégées sont ajoutées comme paramètre d’entrée. Pour obtenir de bons résultats, la taille des sections protégées doit être maximisée, alors que pour optimiser la versatilité de l’algorithme, cette même taille doit être minimisée pour ne pas inclure les pics d’oxydoréduction.

Un problème survient si  $\hat{\mathbf{i}}_s$  respecte minimalement l’hypothèse 3, i.e. que la section protégée disponible ne contient que quelques échantillons. À ce moment, l’effet de la section protégée est pratiquement annulé et la méthode n’est pas plus performante que la méthode originale. Une amélioration est proposée et présentée à la section suivante pour résoudre ce problème.

L’algorithme a aussi tendance à faire passer l’approximation aux points où le bruit est négatif. Ceci résulte en  $\hat{\mathbf{i}}_p$  où le bruit devient à moyenne non nulle. Pour limiter ce comportement, (4.13) est remplacée par :

$$\kappa_n = \mathbf{y}_n > \hat{\mathbf{y}}_n \rightarrow \kappa_n = \mathbf{y}_n - \hat{\mathbf{y}}_n > \beta \max(\mathbf{y}_n - \hat{\mathbf{y}}_n) \quad (4.16)$$

où  $\beta$  est un seuil variable, empiriquement fixé à 0.3. Ainsi, les points où  $\mathbf{i}_s \approx \hat{\mathbf{i}}_{CF}$  ne sont pas modifiés. Ceci permet de conserver un bruit plus symétrique qu’en l’absence de ce seuil.

### 4.3.2 Approximation polynomiale itérative avec sections protégées pondérées

La figure 4.13 présente une mesure obtenue avec du ferrocyanure où le pic d'oxydation est à la fin du signal. Cette courbe respecte de façon minimale l'hypothèse 3. L'algorithme proposé avec sections protégées rend alors une section du pic immuable lors des itérations, amputant ainsi l'amplitude résultante de  $\hat{\mathbf{i}}_p$ . Si la section protégée est trop petite, alors le comportement redevient comme celui de l'algorithme non modifié.

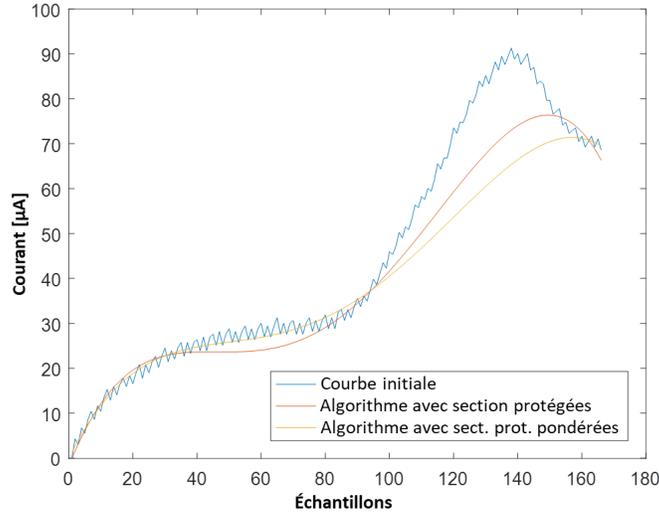


FIGURE 4.13 – Comparaison des  $\hat{\mathbf{i}}_{CF}$  obtenus avec sections protégées et sections protégées pondérées lorsque le pic est en fin signal.

Pour réussir à conserver l'impact des sections protégées lorsque celles-ci sont courtes, l'importance de ces quelques points doit être artificiellement gonflée. Soit :

$$\hat{\mathbf{i}}_{CF} = \mathbf{X}\mathbf{b} \quad (4.17)$$

où  $\mathbf{X}$  est défini selon (4.9) et  $\mathbf{b}$  est le vecteur contenant les coefficients du polynôme, alors la méthode des moindres carrés minimise :

$$(\hat{\mathbf{i}}_{CF} - \mathbf{X}\mathbf{b})^\top (\hat{\mathbf{i}}_{CF} - \mathbf{X}\mathbf{b}). \quad (4.18)$$

Par contre, il est aussi possible de minimiser :

$$(\hat{\mathbf{i}}_{CF} - \mathbf{X}\mathbf{b})^\top \text{diag}(\boldsymbol{\omega})(\hat{\mathbf{i}}_{CF} - \mathbf{X}\mathbf{b}) \quad (4.19)$$

où  $\omega$  est le vecteur contenant le poids associé à chaque point. Typiquement,  $\text{diag}(\omega) = \mathbf{I}$ , mais certaines techniques comme la régression robuste utilisent la méthode des moindres carrés pondérée pour éliminer les points aberrants [27].

En modifiant  $\omega$ , il est possible d'annuler complètement l'impact d'un ou plusieurs points en utilisant  $\omega_m = 0$ . L'importance d'un ou plusieurs points peut aussi être augmentée en modifiant les points tel que  $\omega_m > 1$ .

Par exemple, en augmentant le poids des sections protégées à 10 versus 1 pour le poids des autres points, le résultat montré à la figure 4.13 peut être obtenu. Il y a effectivement amélioration de l'approximation lorsque peu de points sont disponibles en début ou fin du signal.

De plus, cette modification apportée à l'algorithme n'a pas d'impact notable sur les résultats où l'algorithme à sections protégées fonctionne déjà correctement.

Par contre, puisque l'algorithme remplace les sections qui sont sous-estimées, il a tendance à "creuser" au fil des itérations. Ce phénomène se produisait en fin de courbe préalablement à l'ajout des sections protégées, mais lorsque celles-ci sont ajoutées, ce phénomène peut se produire sous les pics, surestimant l'amplitude de ceux-ci. La figure 4.14 est un exemple de cette situation.

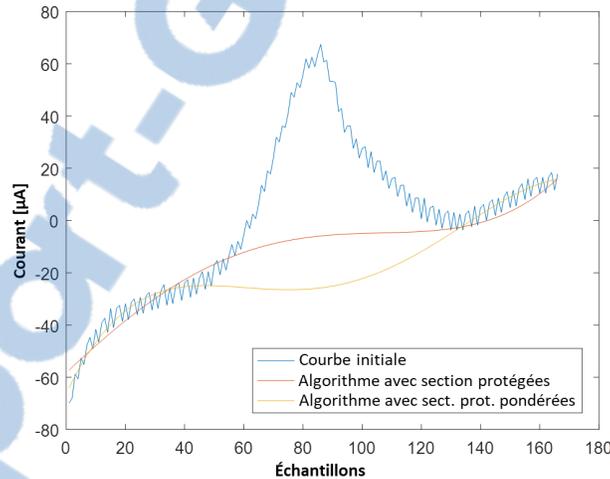


FIGURE 4.14 – Exemple de courbe pour laquelle l'algorithme avec sections protégées sous-estime  $\hat{a}_k$  et l'algorithme avec sections protégées pondérées surestime  $\hat{a}_k$ .

Dans ce cas, les vecteurs  $\hat{\mathbf{i}}_{CF}$  obtenus avec les deux algorithmes proposés sont tous deux peu satisfaisants. Le premier respecte mal la section protégée de 8 points en fin de signal puisqu'elle n'est pas pondérée. Le deuxième exhibe la tendance de l'algorithme à "creuser". Dans le cas de cette courbe particulière, un autre facteur contribue à l'échec de l'approximation et celui-ci sera présenté à la section 4.4.1. Pour l'instant, la prochaine section présentera une variante où le comportement de surestimation est minimisé.

### 4.3.3 Approximation polynomiale itérative par poids

L'idée derrière cette modification est de ne pas modifier le signal à approximer entre chaque itération. Lorsque c'est le cas, une mauvaise estimation de la CF est renforcée lors des itérations subséquentes, car cette mauvaise estimation est incluse dans le signal à approximer lors de l'itération suivante selon (4.14).

Par contre, ce même principe permet de supprimer les pics d'oxydoréduction de l'approximation, ce qui est l'objectif de cet algorithme.

Heureusement, il est possible d'atteindre cet objectif d'une façon différente. En effet, la section précédente présentait la méthode d'approximation polynomiale par moindres carrés pondérée. En utilisant cette méthode, il est possible de modifier le vecteur  $\boldsymbol{\omega}$  entre chaque itération plutôt que de modifier le signal à approximer. Ainsi, l'importance de certains points lors de l'approximation polynomiale est progressivement annulée. Ceci permet de ne pas inclure de fausses valeurs dans l'approximation, mais simplement permettre à l'algorithme d'ignorer certains points.

Plusieurs approches ont été essayées pour la modification des poids. Soit  $\beta$  un seuil,  $M$  le nombre d'échantillons,  $\mathbf{y}$  le signal à approximer et  $\hat{\mathbf{y}}_n$  l'approximation polynomiale de la  $n^{\text{ième}}$  itération, alors le vecteur des poids  $\boldsymbol{\omega}_{n+1}$  peut être défini pour l'itération suivante selon :

1. Le critère de diminution progressive :

$$\boldsymbol{\omega}_{n+1}(m) = \begin{cases} \boldsymbol{\omega}_n(m) & \mathbf{y}(m) - \hat{\mathbf{y}}_n(m) \leq \beta \\ \frac{\boldsymbol{\omega}_n(m)}{1.5} & \mathbf{y}(m) - \hat{\mathbf{y}}_n(m) > \beta. \end{cases} \quad (4.20)$$

2. Le critère de diminution progressive pondérée :

$$\boldsymbol{\omega}_{n+1}(m) = \begin{cases} \boldsymbol{\omega}_n(m) & \mathbf{y}(m) - \hat{\mathbf{y}}_n(m) \leq \beta \\ \frac{\boldsymbol{\omega}_n(m)}{\frac{\mathbf{y}(m) - \hat{\mathbf{y}}_n(m)}{\max(\mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}})} + 1} & \mathbf{y}(m) - \hat{\mathbf{y}}_n(m) > \beta. \end{cases} \quad (4.21)$$

3. Le critère de variation progressive pondérée :

$$\boldsymbol{\omega}_{n+1}(m) = \begin{cases} \boldsymbol{\omega}_n(m) \left(1 - \frac{\mathbf{y}(m) - \hat{\mathbf{y}}_n(m)}{\max(\mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}})}\right) & \mathbf{y}(m) - \hat{\mathbf{y}}_n(m) < -\beta \\ \boldsymbol{\omega}_n(m) & |\mathbf{y}(m) - \hat{\mathbf{y}}_n(m)| \leq \beta \\ \frac{\boldsymbol{\omega}_n(m)}{\frac{\mathbf{y}(m) - \hat{\mathbf{y}}_n(m)}{\max(\mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}})} + 1} & \mathbf{y}(m) - \hat{\mathbf{y}}_n(m) > \beta. \end{cases} \quad (4.22)$$

La première méthode diminue progressivement le poids associé aux points où  $\hat{\mathbf{y}}$  est inférieur à  $\mathbf{y}$ . Dans cette situation, il est probable que le point soit compris dans le pic d'oxydoréduction, son poids est donc diminué pour l'approximation suivante. Dans le cas inverse, le poids demeure inchangé.

La deuxième méthode diminue le poids des points où  $\hat{y}$  est inférieur à  $y$  proportionnellement en fonction de l'erreur maximale. Dans le cas inverse, le poids demeure inchangé.

La troisième méthode diminue le poids des points où  $\hat{y}$  est inférieur à  $y$  proportionnellement en fonction de l'erreur maximale. Dans le cas inverse, le poids est augmenté si le point est surestimé. Ceci permet d'augmenter l'importance de certains points de la CF compris au milieu du signal.

Le concept des sections protégées peut aussi être appliqué ici. En effet, en fixant les poids attribués aux points au début et à la fin du signal, le comportement obtenu à la section 4.3.1 est observé. Il est aussi aisé d'attribuer des poids plus élevés à ces mêmes points pour obtenir l'effet présenté à la section 4.3.2.

Les deux premières méthodes de variation des poids permettent d'obtenir des résultats très similaires à ceux des algorithmes précédemment présentés. Par contre, la troisième méthode de variation des poids offre des performances similaires à l'algorithme de la section 4.3.2 et permet de bien approximer certaines courbes problématiques. La figure 4.15-(a) montre un exemple de résultat obtenu avec celle-ci. La figure 4.15-(b) montre le vecteur des poids finaux.

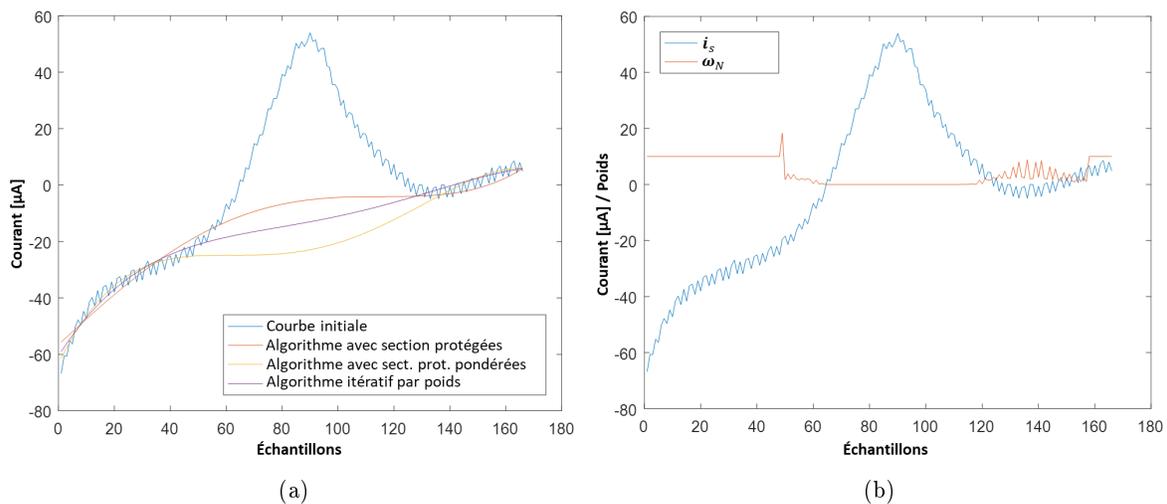


FIGURE 4.15 – (a) Comparaison des estimations de la CF obtenues avec les trois méthodes proposées. (b) Exemple de distribution des poids associés aux points.

Les performances des algorithmes présentés seront comparées plus en profondeur à la section 4.5.

## 4.4 Optimisations

### 4.4.1 Analyse de la dérivée

Les algorithmes proposés offrent de bonnes performances, mais ceux-ci demeurent imparfaits. En effet, une hypothèse est intrinsèquement requise à leur fonctionnement : la CF doit pouvoir être décrite par un polynôme de faible degré. L'optimum empiriquement trouvé est un degré  $d = 4$ . Normalement, cette hypothèse est respectée, mais il arrive que ce ne soit pas le cas. Par exemple, il arrive que le courant augmente rapidement au début ou à la fin du signal. Ce phénomène peut être causé par l'impédance de la solution ou encore peut être dû à l'oxydation ou la réduction des électrodes. Lorsqu'il y a changement rapide de pente, l'approximation de toutes les méthodes échoue comme montré à la figure 4.16-(a). La méthode d'analyse de la dérivée permet d'ignorer certains segments au début et à la fin du signal lorsqu'un changement de pente important est détecté. Il est alors possible d'obtenir les approximations montrées à la figure 4.16-(b).

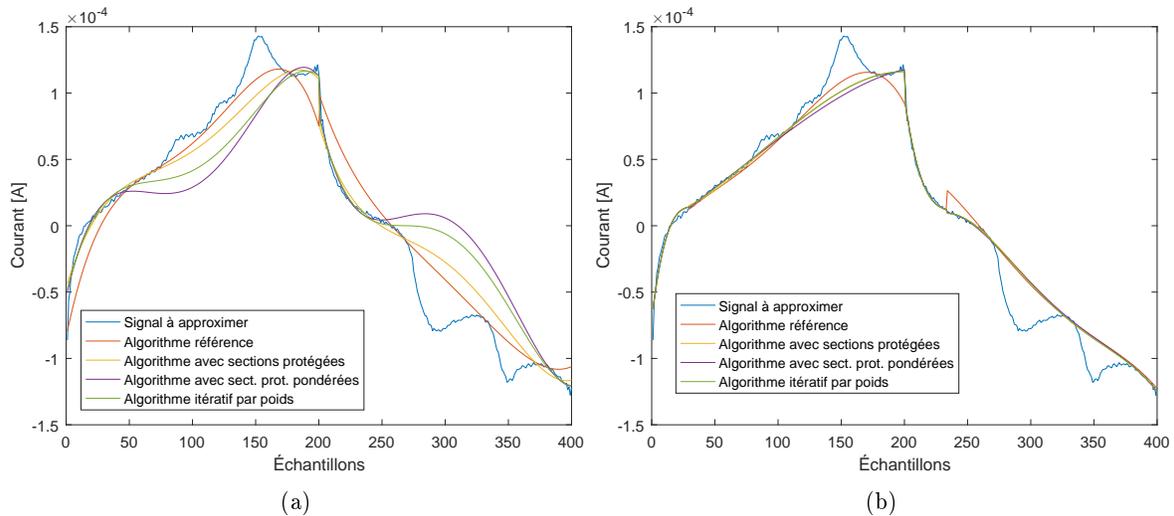


FIGURE 4.16 – Approximation de la CF d'une courbe obtenue avec la dopamine (a) sans ; (b) avec analyse de la dérivée.

La solution proposée consiste à analyser la dérivée première et seconde des  $N$  premiers et derniers échantillons des vecteurs  $\mathbf{i}_s$ . Pour uniformiser les valeurs des dérivées obtenues pour différents signaux, il faut normaliser le signal et annuler l'effet du temps sur la valeur de la dérivée. Le signal  $\mathbf{i}_s$  est donc ré-échantillonné pour qu'il contienne  $M = 200$  points pour chaque demi-cycle, peu importe la fréquence du signal. Ce nombre de points a été choisi puisqu'il permet une bonne discrétisation des pics sans rendre le calcul subséquent de MUSIC inutilement complexe. Ce nombre de points peut être modifié, mais il faut alors considérer que MUSIC utilise des matrices contenant  $M^2$  éléments et que les seuils empiriques décrits ci-dessous devront être modifiés. Ensuite, on s'assure que  $\mathbf{i}_s(1) - \mathbf{i}_s(M) = 1$  pour normaliser le

signal. Il est important de normaliser par rapport au premier et dernier échantillon de  $\mathbf{i}_s$  pour ne pas normaliser en fonction de l'amplitude des pics contenus dans  $\mathbf{i}_s$  puisque seule la dérivée de la CF nous intéresse. On peut alors analyser les dérivées de  $\mathbf{y}_{\text{début}} = [\mathbf{i}_s(1), \mathbf{i}_s(2), \dots, \mathbf{i}_s(N)]$  et  $\mathbf{y}_{\text{fin}} = [\mathbf{i}_s(M - N + 1), \mathbf{i}_s(M - N + 2), \dots, \mathbf{i}_s(M)]$ . Puisque les signaux sont normalisés et que le nombre de points est constant, les dérivées obtenues auront des formes équivalentes, peu importe le signal initial si la dérivée est définie comme  $y'(m) = y(m) - y(m - 1)$ .

Comme décrit précédemment à la section 1.5.2, l'analyse de la dérivée d'un signal bruité est difficile. Ainsi, plutôt que d'utiliser  $\mathbf{y}_{\text{début}}$  et  $\mathbf{y}_{\text{fin}}$  directement, on utilise l'approximation polynomiale de  $\mathbf{y}$  notée  $\hat{\mathbf{y}}$ . Les dérivées à analyser sont alors obtenues en dérivant  $\hat{\mathbf{y}}_{\text{début}}$  et  $\hat{\mathbf{y}}_{\text{fin}}$ .

On compare les dérivées absolues  $|\hat{\mathbf{y}}'_{\text{début}}|$  et  $|\hat{\mathbf{y}}'_{\text{fin}}|$  au seuil empirique 0.02 et on compare les dérivées secondes absolues  $|\hat{\mathbf{y}}''_{\text{début}}|$  et  $|\hat{\mathbf{y}}''_{\text{fin}}|$  au seuil empirique 0.0018. Ces seuils ont été déterminés par l'analyse de résultats expérimentaux. Si ces deux seuils sont dépassés pour un même segment, alors l'approximation de la CF pour le segment  $\mathbf{y}_{\text{début}}$  ou  $\mathbf{y}_{\text{fin}}$  est  $\hat{\mathbf{y}}$ . Ce segment est alors retiré de  $\mathbf{i}_s$  pour les calculs des méthodes précédemment présentées d'approximation de la CF. Ainsi, soit  $\hat{\mathbf{x}}$  l'approximation de la CF obtenue avec n'importe laquelle des méthodes précédentes, on a :

1. Lorsqu'au moins un seuil n'est pas dépassé pour  $|\hat{\mathbf{y}}'_{\text{début}}|$  et qu'au moins un seuil n'est pas dépassé pour  $|\hat{\mathbf{y}}''_{\text{début}}|$ , alors :

$$\hat{\mathbf{i}}_{CF} = \hat{\mathbf{x}} \in \mathbb{R}^{M \times 1}. \quad (4.23)$$

2. Lorsque  $|\hat{\mathbf{y}}'_{\text{début}}| > 0.02$  et  $|\hat{\mathbf{y}}''_{\text{début}}| > 0.0018$  et qu'au moins un seuil n'est pas dépassé pour  $|\hat{\mathbf{y}}_{\text{fin}}|$ , alors :

$$\hat{\mathbf{i}}_{CF} = \begin{bmatrix} \hat{\mathbf{y}}_{\text{début}} \\ \hat{\mathbf{x}} \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{M \times 1}. \quad (4.24)$$

3. Lorsqu'au moins un seuil n'est pas dépassé pour  $|\hat{\mathbf{y}}_{\text{début}}|$  et que  $|\hat{\mathbf{y}}'_{\text{fin}}| > 0.02$  et  $|\hat{\mathbf{y}}''_{\text{fin}}| > 0.0018$ , alors :

$$\hat{\mathbf{i}}_{CF} = \begin{bmatrix} \hat{\mathbf{x}} \\ \hat{\mathbf{y}}_{\text{fin}} \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{M \times 1}. \quad (4.25)$$

4. Lorsque  $|\hat{\mathbf{y}}'_{\text{début}}| > 0.02$  et  $|\hat{\mathbf{y}}''_{\text{début}}| > 0.0018$  et que  $|\hat{\mathbf{y}}'_{\text{fin}}| > 0.02$  et  $|\hat{\mathbf{y}}''_{\text{fin}}| > 0.0018$ , alors :

$$\hat{\mathbf{i}}_{CF} = \begin{bmatrix} \hat{\mathbf{y}}_{\text{début}} \\ \hat{\mathbf{x}} \\ \hat{\mathbf{y}}_{\text{fin}} \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{M \times 1}. \quad (4.26)$$

En utilisant cette technique, il est possible d'obtenir une approximation segmentée ce qui permet les résultats montrés à la figure 4.16-(b). Lorsque  $\hat{\mathbf{i}}_{CF}$  est retirée de  $\mathbf{i}_s$ , on obtient les pics isolés d'oxydation et de réduction présentés respectivement aux figures 4.17-(a) et (b).

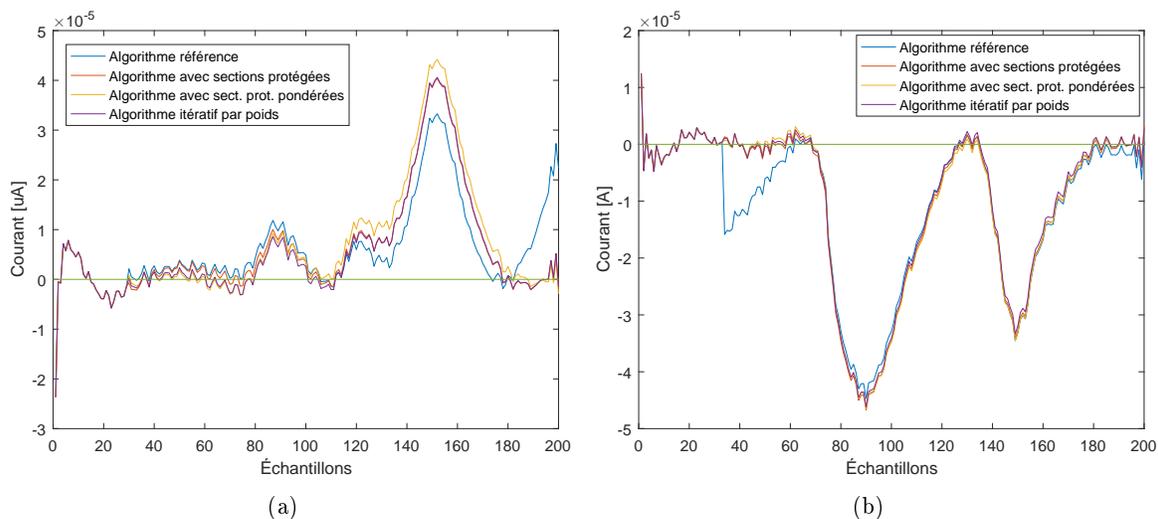


FIGURE 4.17 – Pics de courant isolés (a) d’oxydation ; (b) de réduction selon les différentes méthodes.

Cette optimisation n’a d’ailleurs aucun effet lorsque la segmentation n’est pas requise. Ainsi, les résultats précédents demeurent adéquats, car ces courbes ne déclenchent pas le remplacement des segments initiaux ou finaux comme montré à la figure 4.18. Puisque les seuils sont indépendants de l’amplitude de la CF et de la fréquence de la mesure, cette méthode n’ajoute pas de paramètres nécessitant d’être ajustés au cas par cas.

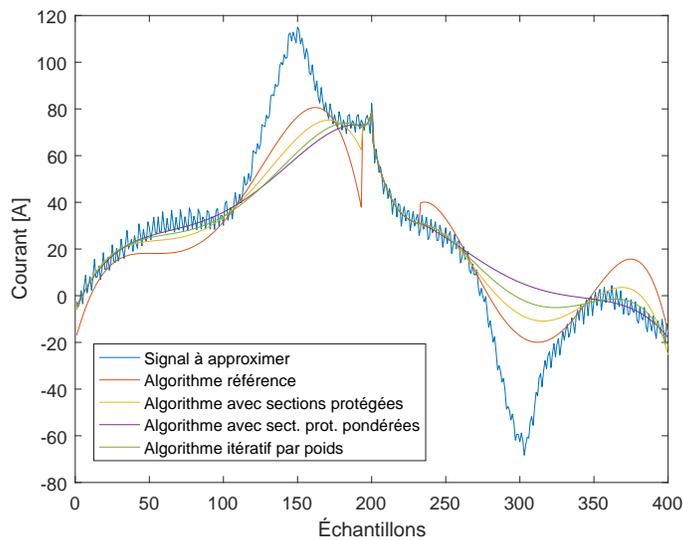


FIGURE 4.18 – Approximation de la CF d’une courbe obtenue avec du FeCN avec optimisation.

## 4.5 Comparaison des méthodes

Jusqu'à présent, les algorithmes d'approximation de la CF ont été évalués selon une appréciation subjective à partir de plusieurs courbes obtenues expérimentalement. Pour réussir à mieux quantifier les performances des différentes méthodes proposées, il est requis de trouver une méthode pour générer des courbes de VC qui permet de contrôler précisément le ou les pics générés tout en générant plusieurs types de courbes de fond. Avec un tel simulateur, il est alors possible de comparer exactement l'approximation de la courbe de fond,  $\hat{i}_{CF}$ , à la courbe de fond réelle,  $i_{CF}$ , et analyser l'effet du SNR sur les résultats.

### 4.5.1 Simulateur de courbe de fond

#### 4.5.1-A Méthode de simulation par circuit RRC

Puisqu'on analyse le courant résultant de l'application d'un potentiel connu aux bornes de deux électrodes submergées, la représentation du liquide par une impédance est une méthode possible de simulation. Une des topologies les plus communément utilisées pour représenter l'impédance d'un tel système est montrée à la figure 4.19 [37, 15].

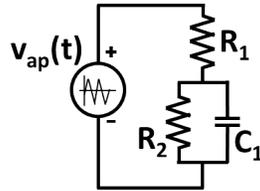


FIGURE 4.19 – Représentation circuit commune de l'impédance d'un liquide.

Ce circuit ne permet pas de représenter les pics d'oxydoréduction, mais bien seulement la CF. Il est alors possible d'ajouter une ou plusieurs gaussiennes à chaque demi-cycle du courant  $i_{CF}$  simulé. Par contre, après expérimentation, cette méthode s'est avérée décevante pour simuler des formes similaires aux formes précédemment observées de VC.

#### 4.5.1-B Méthode de simulation proposée

Pour conserver la simplicité de la simulation, mais obtenir des courbes de fond plus réalistes et complexes, l'observation notée à la section D.2 est utilisée. Ainsi, plutôt que d'utiliser des valeurs constantes pour  $R_1$ ,  $R_2$  et  $C_1$ , des impédances variables en fonction de la tension appliquée sont utilisées :

$$\begin{aligned}
 R_1(t) &= r_1 + \beta_1 \times v_{ap}(t) \rightarrow R_1(v) = r_1 + \beta_1 \times v_{ap} \\
 R_2(t) &= r_2 + \beta_2 \times v_{ap}(t) \rightarrow R_2(v) = r_2 + \beta_2 \times v_{ap} \\
 C_1(t) &= c_1 + \beta_3 \times v_{ap}(t) \rightarrow C_1(v) = c_1 + \beta_3 \times v_{ap}.
 \end{aligned}
 \tag{4.27}$$

Une relation linéaire de pente  $\beta$  est utilisée pour lier la tension et l'impédance, mais il serait possible d'explorer l'effet d'autres types de relation dans des travaux ultérieurs.

Puisque le courant du circuit décrit à la figure 4.19 respecte :

$$i(t) = \int \frac{v_{ap}(t) - R_1 i(t) - R_2 i(t)}{C R_1 R_2} dt + \frac{v_{ap}(t)}{R_1} \quad (4.28)$$

il est possible de simuler un courant de CF discret  $i_{CF}$  en utilisant l'algorithme 2. On y ajoute ensuite  $K$  pics gaussiens  $\nu_k$  pour obtenir un courant simulé  $i$ .

```

i1 =  $\frac{v_1}{r_1 + \beta_1 v_1}$ ;
isum = 0;
for m = [1, ..., M-1] do
    | isum = isum +  $\frac{v_m - (r_1 + \beta_1 v_m) i_m - (r_2 + \beta_2 v_m) i_m}{(r_1 + \beta_1 v_m)(r_2 + \beta_2 v_m)(c_1 + \beta_3 v_m)}$ ;
    | im+1 = isum +  $\frac{v_m}{r_1 + \beta_1 v_m}$ ;
end
iCF = [i1, i2, ..., iM];

```

**Algorithme 2 :** Algorithme utilisé pour simuler une courbe de courant de VC.

Par exemple, on peut utiliser  $r_1 = 300 \Omega$ ,  $r_2 = 700 \Omega$  et  $c_1 = 5 \times 10^{-4} \text{ F}$ , ainsi que des variables aléatoires bornées  $\beta_1 \in [0, 200] \frac{\Omega}{\text{V}}$ ,  $\beta_2 \in [0, 500] \frac{\Omega}{\text{V}}$  et  $\beta_3 \in [0, 1 \times 10^{-4}] \frac{\text{F}}{\text{V}}$  pour générer des CF aléatoires symétriques. Pour générer les courbes utilisées dans l'analyse des algorithmes développés, dont celles montrées dans les figures 4.20-(a) et (b), la symétrie a été retirée en utilisant plutôt 6 variables aléatoires  $\beta$ . Pour ce faire, on utilise des impédances variant selon :

$$R_1(v) = r_1 + z \quad \text{tel que } z = \begin{cases} \beta_1 \times v_{ap} & v_{ap} \geq 0 \\ \beta_4 \times v_{ap} & v_{ap} < 0. \end{cases} \quad (4.29)$$

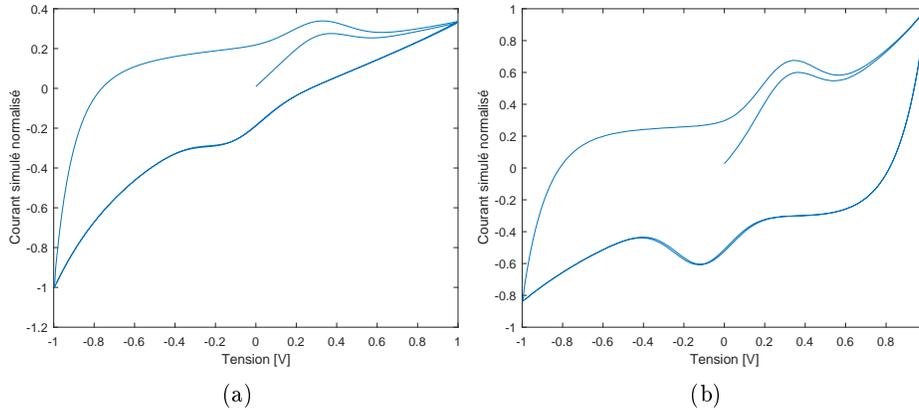


FIGURE 4.20 – Exemples de courbes simulées générées par le simulateur.

## 4.5.2 Comparaison des performances

### 4.5.2-A Fidélité de l'amplitude du pic

À l'aide du simulateur, il est possible de générer plusieurs formes différentes de CF. Les méthodes proposées de suppression de la CF sont alors appliquées sur les courbes simulées. Ainsi, puisque le vecteur  $\mathbf{i}_{CF}$  est connu, il est possible de quantifier et comparer les performances des algorithmes. Un ensemble de 5000 demi-cycles d'oxydation et 5000 demi-cycles de réduction ont été générés en utilisant 6 paramètres aléatoires pour décrire les variations d'impédance comme mentionné précédemment. La première analyse compare l'approximation de l'amplitude  $\hat{a}_k$ , définie comme le maximum de  $\hat{\mathbf{i}}_p = \mathbf{i}_s - \hat{\mathbf{i}}_{CF}$ , à l'amplitude de la gaussienne ajoutée  $a_k$ . La première métrique utilisée est le pourcentage d'erreur d'amplitude, définie comme  $\frac{\hat{a}_k - a_k}{a_k} \times 100\%$ . Les distributions statistiques du pourcentage d'erreur obtenues avec les différents algorithmes sans l'optimisation par l'analyse de la dérivée sont montrées à la figure 4.21. Quatre méthodes sont comparées, soit l'algorithme d'approximation polynomiale itératif (API) présenté dans la littérature, l'algorithme d'approximation polynomiale itératif avec sections protégées (APISP), l'algorithme d'approximation polynomiale itératif avec sections protégées pondérées (APISPP) et l'algorithme d'approximation polynomiale itératif par poids (APIP).

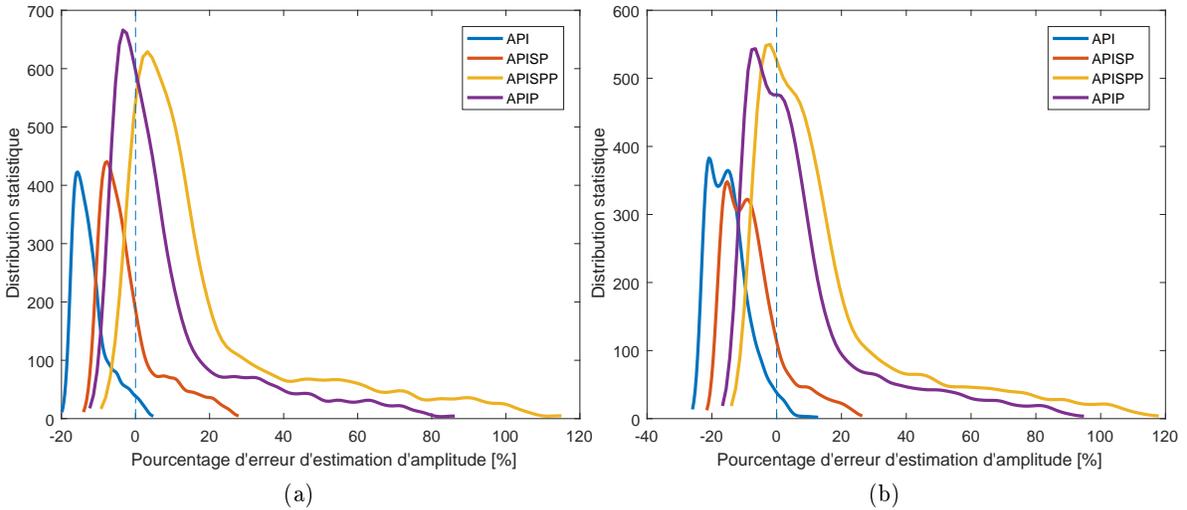


FIGURE 4.21 – Distribution statistique du pourcentage d'erreur d'amplitude pour les 5000 courbes simulées (a) d'oxydation; (b) de réduction ayant un SNR de 60 dB et obtenu sans utiliser l'optimisation par analyse de la dérivée.

En analysant la figure 4.21, on remarque que la distribution est similaire pour les courbes d'oxydation et de réduction tel qu'attendu. On note que la distribution pour l'algorithme API est comprise entre  $-20\%$  et  $4\%$  et centrée à environ  $-14\%$ . Ceci signifie que l'amplitude du pic est presque toujours sous-estimée. Pour l'algorithme APISP, la distribution est centrée à  $-6\%$  ce qui est une amélioration par rapport au  $-14\%$ . Par contre, celle-ci s'étend maintenant

entre  $-20\%$  et  $20\%$  ce qui signifie une plus grande plage d'erreur. On note que les distributions pour les algorithmes APISPP et APIP sont différentes des distributions précédentes. En effet, ces algorithmes montrent une tendance à surestimer  $\hat{a}_k$  allant jusqu'à obtenir  $\hat{a}_k = 2a_k$ . Cette tendance est plus importante pour l'algorithme APISPP puisque le centre de la distribution est d'environ  $6\%$  alors qu'il est d'environ  $0\%$  pour APIP. Par contre, l'analyse de la dérivée a été proposée pour améliorer les résultats lorsque les estimations étaient problématiques. Ainsi la figure 4.22 montre la même métrique obtenue avec les mêmes courbes en utilisant l'optimisation.

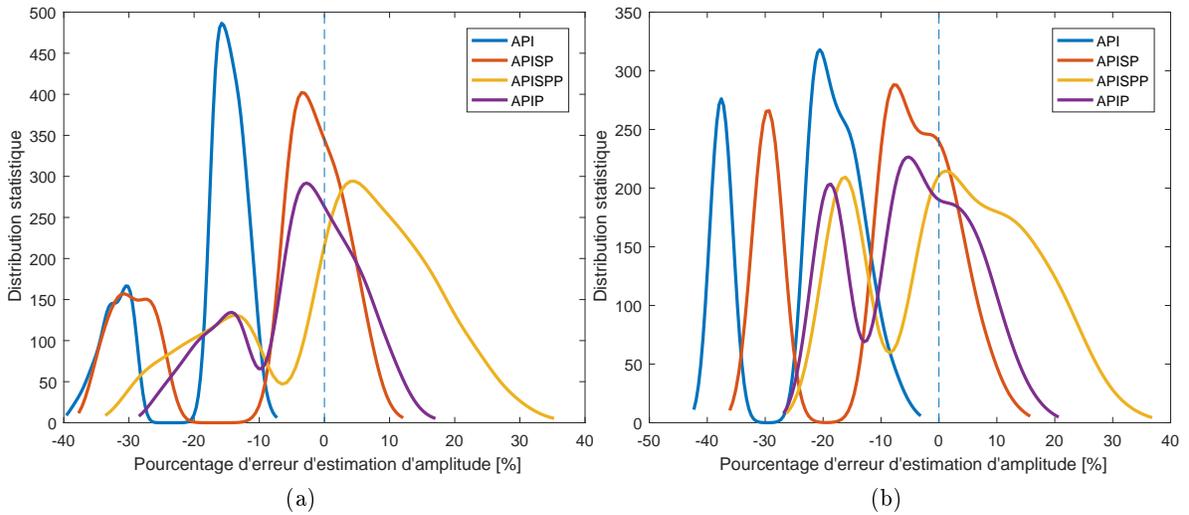


FIGURE 4.22 – Distribution statistique du pourcentage d'erreur d'amplitude pour les 5000 courbes simulées (a) d'oxydation; (b) de réduction ayant un SNR de 60 dB et obtenu en utilisant l'optimisation par analyse de la dérivée.

On observe que l'utilisation de l'optimisation avec l'algorithme API dégrade les résultats puisque maintenant la distribution est contenue entre  $-40\%$  et  $-10\%$ . L'optimisation permet par contre de limiter la distribution pour les algorithmes APISPP et APIP. En effet, celles-ci sont maintenant limitées à  $30\%$  et  $20\%$  respectivement plutôt que  $120\%$ . Selon cette métrique, la méthode APIP devrait être conservée puisque la distribution d'erreur est moins large et que celle-ci est centrée à  $0\%$ . Par contre, d'autres métriques doivent être analysées.

#### 4.5.2-B Fidélité de la forme du pic

Pour que l'algorithme d'approximation de la courbe de fond soit le plus efficace possible, il ne doit pas altérer la forme du pic contenu dans le signal et ne doit pas ajouter de fausses composantes à celui-ci. Ainsi, la forme de la gaussienne dans  $\hat{\mathbf{i}}_p$  doit être préservée et  $\hat{\mathbf{i}}_p$  devrait être nul aux indices ne décrivant pas les pics. Pour comparer  $\mathbf{i}_p$  et  $\hat{\mathbf{i}}_p$ , on utilise la distance

euclidienne entre  $\hat{\mathbf{i}}_p$  et  $\mathbf{i}_p$  définie comme :

$$\sqrt{\sum_{m=1}^M \left( \hat{\mathbf{i}}_p(m) - \mathbf{i}_p(m) \right)^2}. \quad (4.30)$$

Idéalement, on désire obtenir une distance nulle entre l'approximation et le vecteur théorique. Les figures 4.23-(a) et (b) présentent les distances obtenues pour 5000 courbes d'oxydation et 5000 courbes de réduction respectivement. Ici, l'analyse de la dérivée n'est pas utilisée. En analysant ces figures, il est possible de conclure que la méthode API induit le plus de déformations dans  $\hat{\mathbf{i}}_p$ , ce qui confirme la tendance observée à la section 4.3.1. En effet, l'algorithme initial induisait des erreurs en début et en fin de signal. Les trois techniques proposées apportent donc des améliorations. Parmi celles-ci, l'algorithme APISPP et APIP permettent d'obtenir les approximations les plus fidèles à  $\mathbf{i}_p$ . Par contre, même avec ces algorithmes, la distance obtenue peut être très élevée.

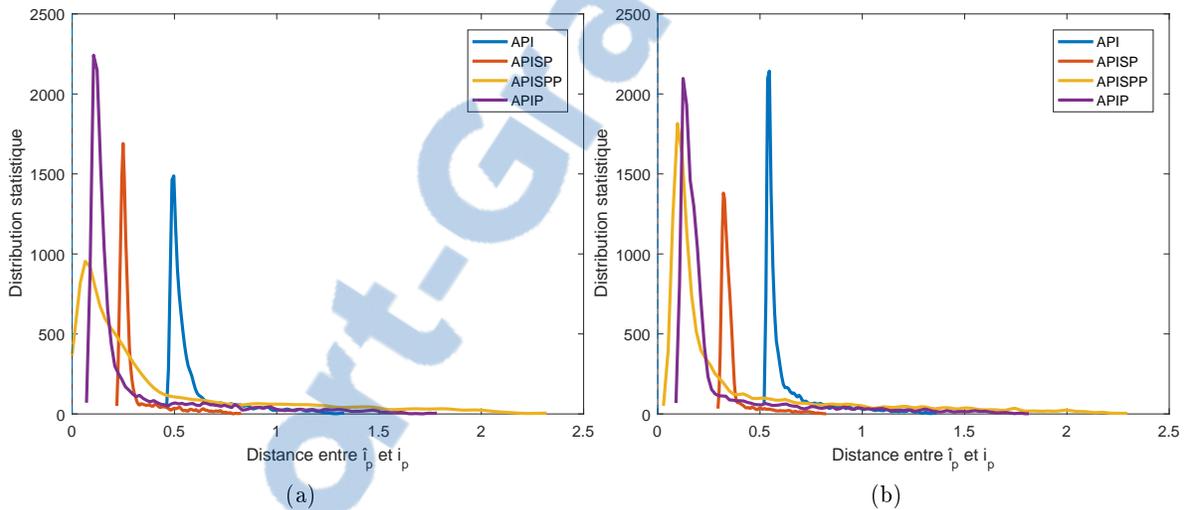


FIGURE 4.23 – Distribution statistique de la distance entre  $\hat{\mathbf{i}}_p$  et  $\mathbf{i}_p$  pour 5000 courbes simulées (a) d'oxydation ; (b) de réduction ayant un SNR de 60 dB et obtenu en n'utilisant pas l'optimisation par analyse de la dérivée.

L'analyse de la dérivée permet de réduire l'erreur dans les cas problématiques. Les figures 4.24-(a) et (b) présentent la distribution des distances obtenues pour les mêmes courbes utilisées précédemment où l'analyse de la dérivée est utilisée. L'utilisation de cette optimisation permet en effet de restreindre la distance maximale mesurée à environ 0.75 plutôt que 2.3. Ici aussi, la méthode API offre une performance inférieure aux méthodes proposées. Parmi celles-ci, on note que l'algorithme APISP est inférieur, car une quantité appréciable de détection sont très distantes du vecteur théorique (distribution autour de 0.55). Les techniques qui offrent les meilleurs résultats sont APIP et APISPP. En effet, les distributions pour ces deux techniques sont toutes deux plus près de 0. On note que APISPP est la seule technique capable de produire

des approximations pour lesquelles la distance avec le vecteur modèle est inférieure à 0.05, mais la distribution avec cette technique est plus large, signifiant qu'il est aussi possible d'obtenir des résultats erronés avec certaines formes de CF (jusqu'à une distance de 0.65). Finalement, on note qu'avec la méthode APIP, la distribution est plus étroite, signifiant moins de variance des résultats en fonction de la forme de la CF. De plus, la majorité des distances obtenues sont faibles, même si cette technique ne permet pas d'obtenir des distances inférieures à 0.05.

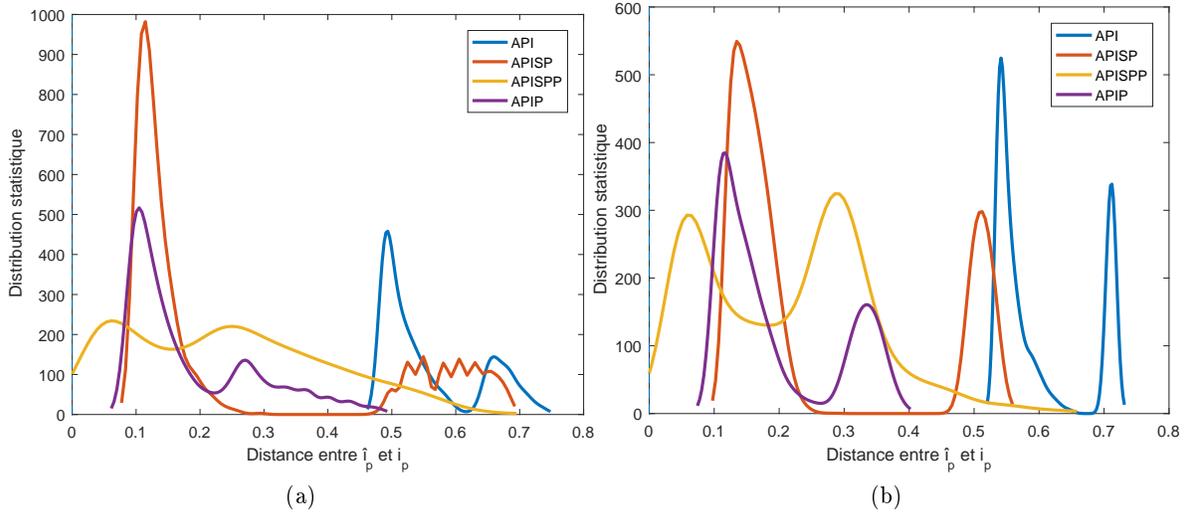


FIGURE 4.24 – Distribution statistique de la distance entre  $\hat{i}_p$  et  $i_p$  pour 5000 courbes simulées (a) d'oxydation ; (b) de réduction ayant un SNR de 60 dB et obtenu en utilisant l'optimisation par analyse de la dérivée.

Les meilleures techniques selon cette métrique sont les algorithmes APIP et APISPP. Il est difficile de trancher définitivement entre l'une et l'autre puisque la distance minimale obtenue avec APISPP est la meilleure, alors que la distance maximale obtenue avec APISPP est supérieure à celle obtenue avec APIP. Autrement, on conclut que l'optimisation par l'analyse de la dérivée permet d'améliorer les performances obtenues avec les différentes méthodes selon cette métrique.

#### 4.5.2-C Fidélité de la variation d'amplitude

L'analyse des résultats en VC est souvent effectuée par étalonnage. Normalement, une relation linéaire relie l'amplitude du pic d'oxydoréduction à la concentration. Ainsi, il est crucial d'observer le comportement des différents algorithmes lorsque l'amplitude du pic est variée. Si l'approximation d'amplitude est initialement incorrecte, mais que la variation de l'amplitude est bien représentée, alors l'algorithme est adéquat, car l'étalonnage est possible. À l'inverse, si l'approximation d'amplitude est initialement correcte, mais que la variation de l'amplitude est incorrectement représentée, alors l'algorithme est inadéquat. En effet, il est nécessaire que l'algorithme approxime la CF invariablement à l'amplitude du pic. Pour analyser ceci, 1000

courbes de fonds sont générées de façon aléatoire comme précédemment montré. Pour chaque CF, on varie linéairement l'amplitude de la gaussienne entre 10% et 190% de l'amplitude maximale de la CF. Chaque courbe ainsi générée est alors approximée selon les différents algorithmes. On analyse alors les résultats en fonction de la variation de  $\hat{a}_k$ . Les métriques utilisées sont la pente de la régression linéaire représentant l'évolution des  $\hat{a}_k$  en fonction de  $a_k$  et le coefficient de détermination ( $R^2$ ). Idéalement, on devrait obtenir  $R^2 \approx 1$  si l'évolution linéaire de l'amplitude est parfaitement conservée. La pente de la régression linéaire devrait être similaire ou égale à la pente théorique utilisée.

Les figures 4.25-(a) et (b) montrent les distributions statistiques du pourcentage d'erreur absolue de la pente, obtenues avec les différents algorithmes sans analyse de la dérivée pour 1000 courbes générées aléatoirement. On remarque d'abord que même si une plus grande erreur a été obtenue en moyenne pour les demi-cycles de réduction, l'algorithme API offre la pire performance alors que l'algorithme APISPP permet d'obtenir la plus faible erreur sur la pente. On note aussi que la méthode APIP a la plus large distribution d'erreur.

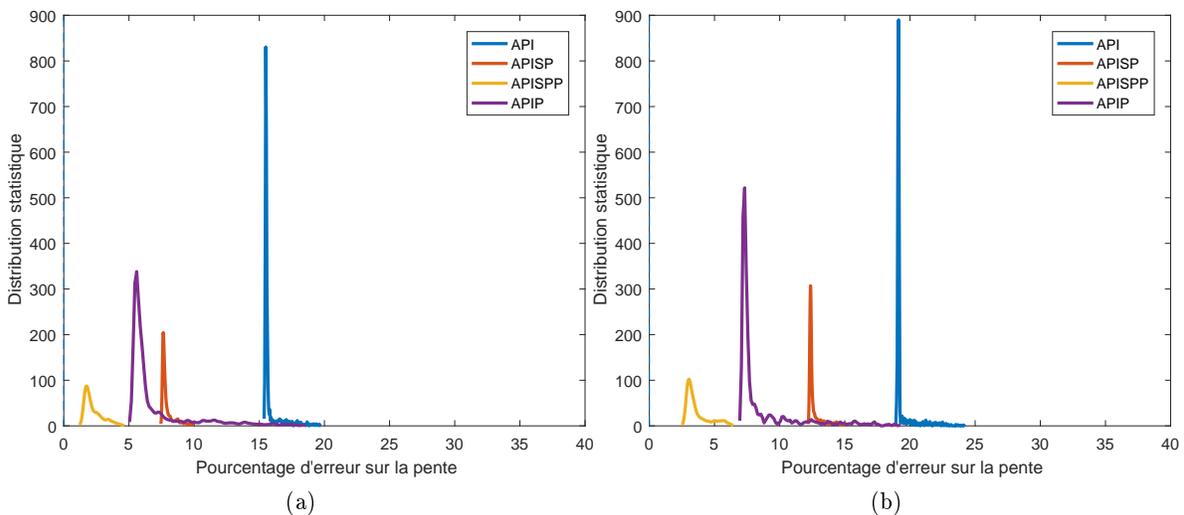


FIGURE 4.25 – Distribution statistique du pourcentage d'erreur de la pente pour 1000 courbes simulées (a) d'oxydation; (b) de réduction ayant un SNR de 60 dB et obtenu en n'utilisant pas l'optimisation par analyse de la dérivée.

Malgré des erreurs sur l'estimation des pentes, les méthodes conservent toutes la linéarité de la variation d'amplitude des pics. En effet, la table 4.1 montre les pourcentages des  $R^2 > 0.999$  ainsi que les pourcentages de  $R^2 < 0.95$ . On remarque que la linéarité de la variation d'amplitude est bien conservée avec les 4 algorithmes. Seuls les algorithmes API et APIP présentent des pourcentages un peu plus faibles que les autres, mais tout de même élevés. Lorsque l'analyse de la dérivée est utilisée, les algorithmes arrivent à conserver parfaitement la linéarité de la variation dans environ 99% des cas.

Les figures 4.25-(a) et (b) montrent les distributions statistiques du pourcentage d'erreur ab-

TABLE 4.1 – Coefficient de détermination ( $R^2$ ) de la régression obtenue à partir des approximations d’amplitudes selon les différentes méthodes.

			API [%]	APISP [%]	APISPP [%]	APIP [%]
Sans analyse de la dérivée	$R^2 > 0.999$	Oxydation	92.1	100	100	83
		Réduction	91	100	100	85.2
	$R^2 < 0.95$	Oxydation	0	0	0	0
		Réduction	0	0	0	0
Avec analyse de la dérivée	$R^2 > 0.999$	Oxydation	99.1	98.9	98.4	98.9
		Réduction	99.3	99.3	99.3	99.3
	$R^2 < 0.95$	Oxydation	0.3	0.4	0.4	0.1
		Réduction	0	0.3	0	0

solue de la pente, obtenues avec les différents algorithmes avec analyse de la dérivée pour 1000 courbes générées aléatoirement. On remarque que l’utilisation de cette optimisation permet de réduire l’erreur de la pente pour les techniques APISP et APISPP. Par contre, une plus grande variance est obtenue avec l’optimisation, signifiant que l’analyse de la dérivée demeure une méthode imparfaite. Il est par contre plus important de conserver la linéarité de la variation ( $R^2 \approx 1$ ) que de conserver la pente exacte. Malgré une plus grande variance, les coefficients de détermination obtenus sont supérieurs à 0.999 dans environ 99% des cas avec toutes les méthodes.

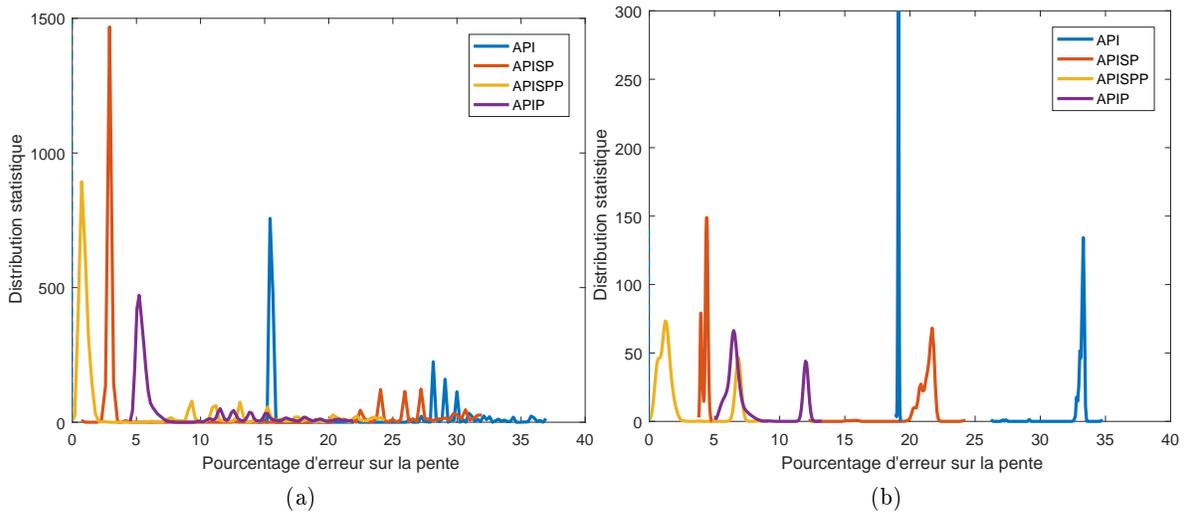


FIGURE 4.26 – Distribution statistique du pourcentage d’erreur de la pente pour 1000 courbes simulées (a) d’oxydation; (b) de réduction ayant un SNR de 60 dB et obtenu en utilisant l’optimisation par analyse de la dérivée.

La méthode APISPP est donc légèrement préférée selon cette métrique à cause de la meilleure approximation de la pente associée à l’augmentation de l’amplitude des pics, mais toutes les

méthodes respectent bien le type de variation d'amplitude.

#### 4.5.2-D Effet du bruit

Finalement, puisque les méthodes d'approximation de la CF seront utilisées avec des signaux bruités, il est nécessaire de vérifier leur performance lorsque le SNR est moins élevé. Les figures 4.27-(a) et (b) montrent les distributions du pourcentage d'erreur de l'approximation d'amplitude des pics pour des signaux ayant un SNR de 60 et 26 dB respectivement. On note peu de différences entre les deux figures. Ceci signifie que le bruit n'a pas d'impact important sur l'estimation de l'amplitude. Il est important de mentionner ici que le bruit ajouté est soustrait lors des comparaisons. En effet, seul  $\hat{i}_{CF}$  est à l'étude ici, on doit donc retirer l'erreur liée au bruit.

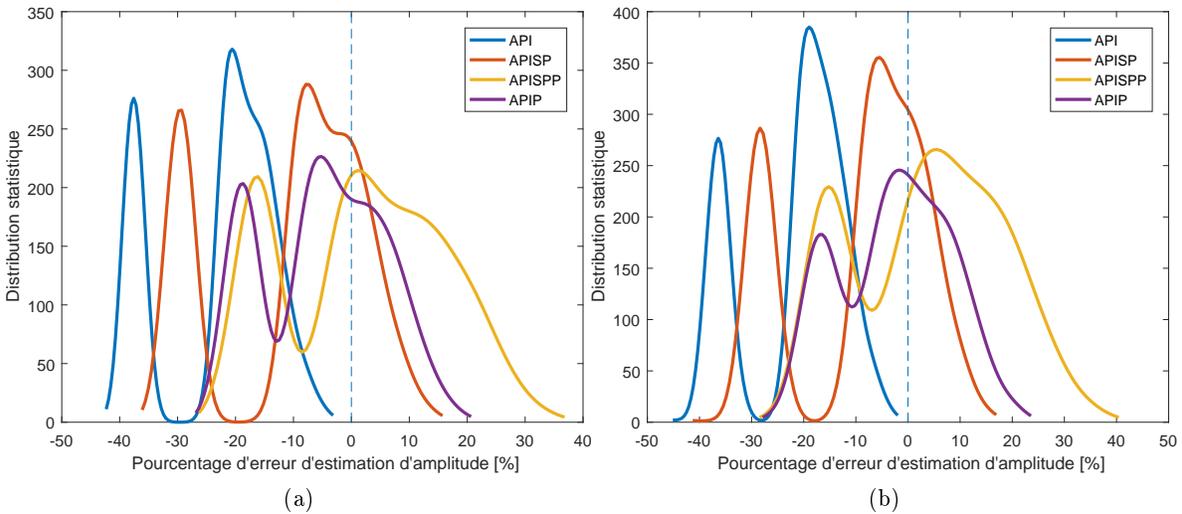


FIGURE 4.27 – Distribution statistique du pourcentage d'erreur d'amplitude pour les 5000 courbes simulées ayant (a) 60 dB ; (b) 26 dB de SNR.

Les figures 4.28-(a) et (b) montrent les distributions de la distance entre  $\hat{i}_p$  et  $i_p$  pour des signaux ayant un SNR de 60 et 26 dB respectivement. On note peu de différences entre les deux figures. Ceci signifie que le bruit n'a pas d'impact important sur la forme de  $\hat{i}_p$  résultant.

Les figures 4.29-(a) et (b) montrent les distributions du pourcentage d'erreur de la pente de la variation d'amplitude pour des signaux ayant un SNR de 60 et 26 dB respectivement. On note que les variances sont plus élevées lorsque les signaux sont bruités, ce qui signifie que le bruit a un impact sur la pente observée. Par contre, la table 4.2 montre que la variation de l'approximation de l'amplitude est correctement liée à la variation simulée d'amplitude. Les performances diminuent légèrement lorsque le SNR diminue, comme le montre la comparaison du pourcentage où  $R^2 > 0.999$  pour les signaux de 60 et 26 dB, mais  $R^2 > 0.990$  dans 98% des cas pour les méthodes API, APISP et APISPP. Les performances sont donc adéquates lors de la variation de l'amplitude des pics pour un signal bruité.

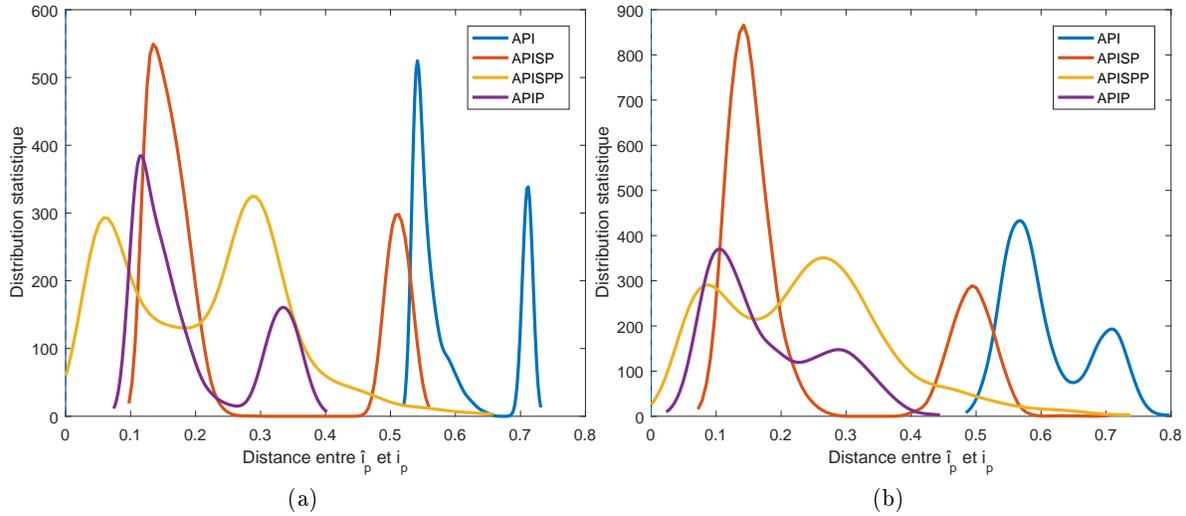


FIGURE 4.28 – Distribution statistique de la distance entre  $\hat{i}_p$  et  $i_p$  pour 5000 courbes simulées ayant (a) 60 dB ; (b) 26 dB de SNR.

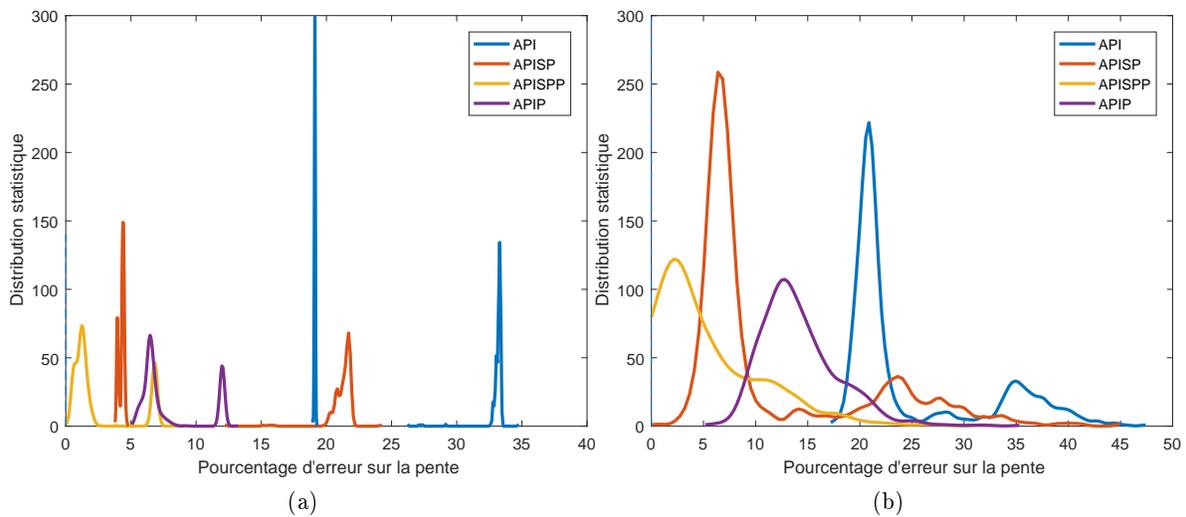


FIGURE 4.29 – Distribution statistique du pourcentage d’erreur de la pente pour 1000 courbes simulées ayant (a) 60 dB ; (b) 26 dB de SNR.

Les performances des quatre algorithmes ne sont pas modifiées de façon importante par les signaux bruités. En effet, les conclusions obtenues par rapport à la fidélité de l’amplitude du pic, la fidélité de la forme du pic ainsi que la fidélité de la variation d’amplitude demeurent inchangées lorsque des signaux bruités sont analysés. Il faut par contre mentionner qu’on observe une plus grande diminution de la performance par la métrique du coefficient de la régression pour l’algorithme APIP que pour les autres en présence de signaux bruités.

TABLE 4.2 – Coefficient de détermination ( $R^2$ ) de la régression obtenue à partir des approximations d’amplitudes selon les différentes méthodes.

			API	APISP	APISPP	APIP
			[%]	[%]	[%]	[%]
$R^2 > 0.999$	60 dB	Oxydation	99.1	98.9	98.4	98.9
		Réduction	99.3	99.3	99.3	99.3
	26 dB	Oxydation	56.1	77.0	3.7	7.9
		Réduction	49.8	54.7	5.4	5.9
$R^2 > 0.99$	60 dB	Oxydation	99.1	98.9	98.4	98.9
		Réduction	99.3	99.3	99.3	99.3
	26 dB	Oxydation	99.0	98.9	98.1	93.1
		Réduction	98.9	98.8	98.7	92

## 4.6 Conclusion

Dans cette section, plusieurs techniques communément utilisées pour retirer la CF en électrochimie ont été présentées. Parmi celles-ci, seule la méthode par approximation polynomiale itérative a permis de retirer la CF sans connaissances préalables sur les courbes analysées. Malheureusement, cette méthode ne permet pas de supprimer adéquatement la CF dans le cas des mesures de VC. Ainsi, plusieurs méthodes dérivées de cet algorithme ont été proposées, analysées et comparées. Il se trouve que la méthode d’approximation polynomiale itérative avec sections protégées pondérées avec analyse de la dérivée des sections initiales et finales est la meilleure. La méthode d’approximation polynomiale itérative par poids est aussi intéressante, mais ses performances sont légèrement inférieures à la méthode APISPP. Toutes deux offrent une nette amélioration de l’approximation de la CF par rapport à l’algorithme initial. Il est donc possible d’assumer que la CF peut être adéquatement retirée de  $\mathbf{i}_s$  et que le signal analysé par MUSIC ne contient que des pics gaussiens et du bruit.

## Chapitre 5

# Adaptation de MUSIC à la VC

Le chapitre précédent présentait des méthodes pour supprimer optimalement la CF des mesures électrochimiques obtenues. Ainsi, il est possible de supposer que les signaux utilisés ne contiennent qu'une série de gaussiennes décrite comme :

$$x(t) = i_p(t) = \sum_{k=1}^K a_k e^{-\frac{t-\tau_k}{2w_k^2}} + n(t) \in \mathbb{R} \quad (5.1)$$

où  $K$  représente le nombre de pics,  $\tau_k$  leur position,  $a_k$  leur amplitude et  $w_k$  la largeur ou l'écart-type des pics. Tous ces paramètres sont considérés inconnus et le but de l'algorithme MUSIC proposé est d'estimer le plus précisément possible ceux-ci.

### 5.1 Hypothèses

Les hypothèses présentées au chapitre 3 sont redéfinies pour correspondre à la VC lorsque la CF est supprimée comme :

1. La forme des échos est gaussienne
2. La largeur des échos est **variable**
3. Un **nombre minimum** de cycles du signal est utilisé.
4. L'amplitude des gaussiennes est **inconnue**
5. Le signal contient seulement des échos et du bruit.

Au chapitre précédent, les vecteurs  $\mathbf{i}_s$ , définis à la section 4.2, correspondaient aux demi-cycles  $\mathbf{i}_o$  et  $-\mathbf{i}_r$  et étaient les vecteurs utilisés pour la séparation du courant associé aux pics d'oxydoréduction,  $\mathbf{i}_p$ , du courant de la CF,  $\mathbf{i}_{CF}$ . Dans ce chapitre, les demi-cycles  $\hat{\mathbf{i}}_p = \mathbf{i}_s - \hat{\mathbf{i}}_{CF}$  sont utilisés comme vecteur d'entrée  $\mathbf{x}$  de l'algorithme MUSIC. Il s'agit de demi-cycles complets qui contiennent  $M$  points.  $C$  répétitions de ces demi-cycles sont disponibles, mais  $C = 1$  est

préférable lorsque le SNR est supérieur à 26 dB pour augmenter le nombre de mesures de la concentration obtenues dans le temps. Ainsi, MUSIC est appliqué une fois pour la phase de réduction et une seconde fois pour la phase d'oxydation pour un même cycle de VC.

## 5.2 Analyse des paramètres

Les travaux effectués précédemment pour adapter MUSIC à l'application lidar se sont attardés plus particulièrement au développement axé sur la matrice de conditionnement pour arriver à l'algorithme présenté à la section 2.2 [14]. Par contre, il est nécessaire d'analyser l'effet d'autres paramètres comme l'amplitude, la position et la largeur des pics ainsi que la forme des vecteurs propres afin de pouvoir adapter cet algorithme à la VC. Cette section détaille cette analyse.

### 5.2.1 Effet de l'amplitude de la gaussienne

Soit  $\mathbf{x}$ , un vecteur contenant une gaussienne d'amplitude  $a_1$ , de largeur  $w_1 = 8$  et centrée sur  $\tau_1 = 100$ . Pour analyser l'effet de l'amplitude du pic sur l'amplitude du pseudo-spectre résultant,  $N = 300$  essais sont effectués pour chaque amplitude  $a_1$  et SNR. La figure 5.1-(a) présente la moyenne des mesures  $\delta_1$  obtenues. On note que  $\delta_1$  est indépendant de  $a_1$ , signifiant que l'amplitude du pic n'a pas d'effet sur l'amplitude du pseudo-spectre et ce peu importe le SNR. Par contre, comme montré à la section 3.2.2,  $\delta_1$  dépend du SNR. La figure 5.1-(b) montre l'amplitude de la valeur propre,  $\lambda_1$ , associée au vecteur propre représentant le pic en fonction de l'amplitude du signal. La relation n'est pas linéaire, mais plutôt quadratique. La valeur  $\lambda_1$  est donc dépendante de  $a_1$ .

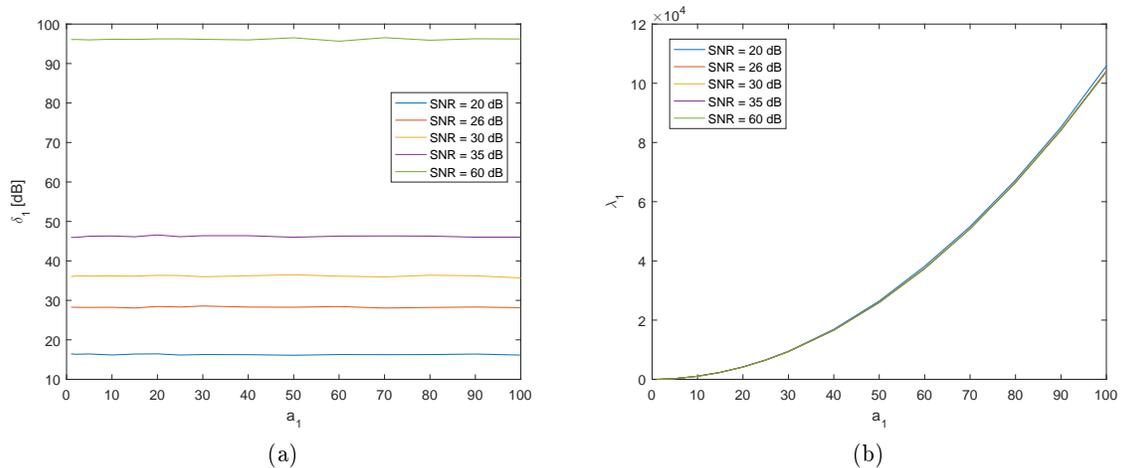


FIGURE 5.1 – Variation de l'amplitude (a) du pseudo-spectre ; (b) de la valeur propre en fonction de l'amplitude du signal.

Il est donc envisageable d'utiliser  $\lambda_k$  plutôt que l'amplitude à l'indice  $\tau_k$  du signal  $\mathbf{x}$ ,  $\hat{a}_k$ , pour caractériser la hauteur des pics. Soit  $\mu$  la moyenne d'une variable, alors le pourcentage

d'erreur maximale pour la mesure d'amplitude directe,  $e_a$ , et pour la mesure d'amplitude par valeur propre,  $e_\lambda$ , sont définis comme  $e_a = \frac{\max(\hat{a}_k) - \mu_{\hat{a}_k}}{\mu_{\hat{a}_k}} \times 100\%$  et  $e_\lambda = \frac{\max(\lambda_k) - \mu_{\lambda_k}}{\mu_{\lambda_k}} \times 100\%$  respectivement. Lorsque le nombre de tests est élevé, on a  $\mu_{\hat{a}_k} \approx a_k$  puisque le bruit est gaussien à moyenne nulle.  $N = 300$  essais ont été effectués pour comparer  $e_a$  à  $e_\lambda$ . Pour un même SNR, le pourcentage d'erreur obtenu avec  $e_a$  est supérieur à celui obtenu avec  $e_\lambda$  pour la majorité des tests. Il pourrait donc être intéressant d'utiliser  $\lambda_k$  pour caractériser l'amplitude des pics puisque  $e_\lambda < e_a$ .

Pour confirmer cette observation, la figure 5.2 montre l'évolution du coefficient de variation défini comme l'écart-type sur la moyenne :

$$\frac{\sigma_{\hat{a}}}{\mu_{\hat{a}}} = \frac{\sqrt{\sigma_{\hat{a}}^2}}{\mu_{\hat{a}}} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N |\hat{a}_n - \mu_{\hat{a}}|^2}{\mu_{\hat{a}}^2 (N - 1)}} \quad (5.2)$$

en fonction de l'amplitude  $a_1$  du pic.

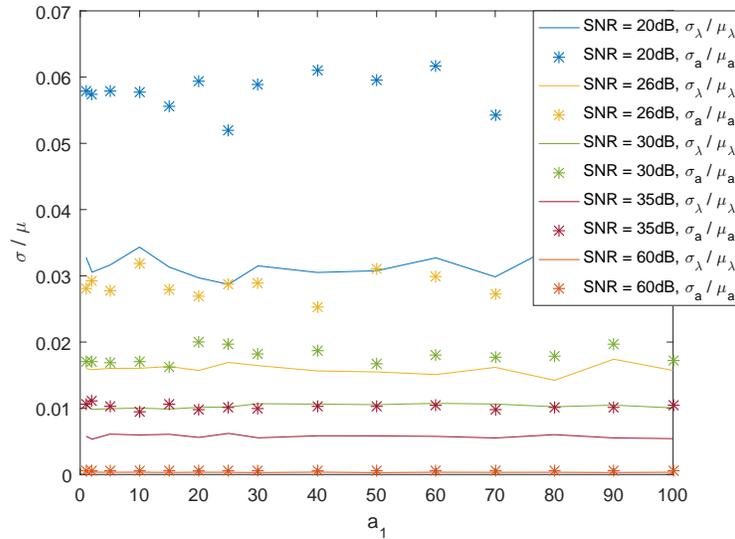


FIGURE 5.2 – Comparaison du coefficient de variation obtenu par la mesure d'amplitude directe et par valeur propre en fonction de l'amplitude du pic.

La figure 5.2 montre que pour chaque SNR ainsi que pour chaque  $a_1$ ,  $\frac{\sigma_{\hat{a}}}{\mu_{\hat{a}}} > \frac{\sigma_{\hat{\lambda}}}{\mu_{\hat{\lambda}}}$ . Ceci confirme que pour un même SNR, l'erreur de la caractérisation de l'amplitude de la gaussienne par la valeur propre associée est plus faible que l'erreur associée à la caractérisation par l'amplitude directe. La caractérisation par la valeur propre est donc plus précise que la mesure directe.

## 5.2.2 Analyse des vecteurs propres

La sélection des vecteurs propres,  $\boldsymbol{\psi}$ , détermine la qualité du pseudo-spectre obtenu. Puisque la décomposition dans le système propre est définie comme :

$$\boldsymbol{\Psi}\boldsymbol{\Lambda}\boldsymbol{\Psi}^\top = \mathbf{Z}_x = \frac{1}{N}\mathbf{X}^\top\mathbf{X} \cdot \mathbf{G} \quad (5.3)$$

le signal initial  $\mathbf{X}$  et la matrice de conditionnement  $\mathbf{G}$  ont un effet sur la génération des vecteurs propres. Si  $C = 1$ , alors  $\mathbf{X} = \mathbf{x}$ .

### 5.2.2-A Matrice de conditionnement gaussienne

La matrice de conditionnement retenue pour l'application lidar était définie comme :

$$\mathbf{G}_2 = \sum_{\tau=1}^M \boldsymbol{\nu}_\tau \boldsymbol{\nu}_\tau^\top. \quad (5.4)$$

Il est aussi possible de proposer  $\mathbf{G}_3$  et  $\mathbf{G}_4$  comme :

$$\mathbf{G}_3 = [\boldsymbol{\nu}_{\tau=1}, \boldsymbol{\nu}_{\tau=2}, \dots, \boldsymbol{\nu}_{\tau=M}] \quad (5.5)$$

et

$$\mathbf{G}_4 = \mathbf{G}_3^\top \mathbf{G}_3 \quad (5.6)$$

La comparaison de ces matrices de conditionnement a montré que toutes les trois offrent des performances similaires et ont le même effet sur les vecteurs propres. L'exposant  $\alpha$  des vecteurs  $\boldsymbol{\nu}_\tau$  doit par contre être adapté selon  $\mathbf{G}$  lors du calcul du pseudo-spectre  $\boldsymbol{\delta}$ .  $\mathbf{G}_3$  est conservée pour la suite puisque les performances sont légèrement supérieures pour une application où la largeur des gaussiennes est variable.

La figure 5.3 montre les premiers vecteurs propres pondérés, i.e. la multiplication entre le vecteur propre et la valeur propre associée, obtenus avec (5.3) pour un signal où  $K = 1$ ,  $M = 200$ ,  $\tau = 100$  et  $w = 15$ . En comparant les figures 5.3-(a) et (b), on remarque que la diminution du SNR rend les vecteurs propres bruités. Par contre, dans les deux cas, la forme des vecteurs propres est identique. Le vecteur  $\boldsymbol{\psi}_1$  représente le pic gaussien isolé,  $\boldsymbol{\psi}_2$  est une oscillation ayant un passage par zéro au centre de la gaussienne,  $\boldsymbol{\psi}_3$  comporte deux passages par zéro symétriques par rapport au centre du pic,  $\boldsymbol{\psi}_4$  comporte trois passages par zéros et ainsi de suite. Ce comportement reflète l'orthogonalité intrinsèque des vecteurs propres.

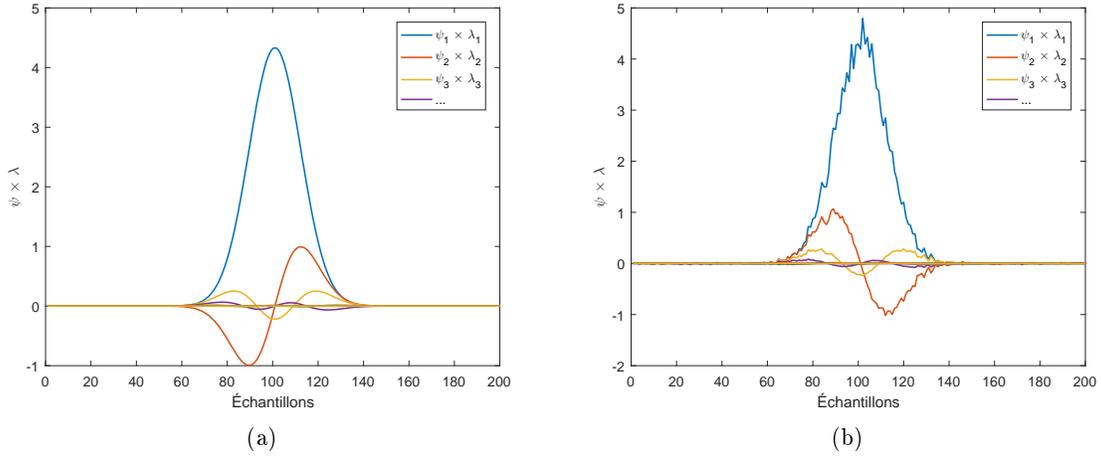


FIGURE 5.3 – Vecteurs propres obtenus avec  $\mathbf{G}_3$ ,  $K = 1$  et SNR de (a) 60 (b) 26 dB.

Ce comportement demeure inchangé lorsque deux pics sont contenus dans  $\mathbf{x}$  comme montré à la figure 5.4-(a) où  $a_1 = 1$ ,  $a_2 = 0.9$ ,  $\tau_1 = 50$  et  $\tau_2 = 150$ . Dans cette situation,  $\boldsymbol{\psi}_1$  décrit uniquement le pic ayant la plus grande amplitude,  $\boldsymbol{\psi}_2$  décrit uniquement le deuxième pic et les vecteurs propres suivants décrivent alternativement les mêmes oscillations présentées précédemment tel que  $[\boldsymbol{\psi}_1, \boldsymbol{\psi}_3, \boldsymbol{\psi}_5, \dots]$  sont associés au premier pic alors que  $[\boldsymbol{\psi}_2, \boldsymbol{\psi}_4, \boldsymbol{\psi}_6, \dots]$  sont associés au deuxième pic. Par contre, une proportion importante des vecteurs propres représentent le bruit et sont associés à l'espace bruit  $\boldsymbol{\Psi}_n$ . Si  $Q = 2$  vecteurs propres sont conservés,  $\boldsymbol{\delta}$  contiendra deux impulsions à  $m = 50$  et  $m = 150$ .

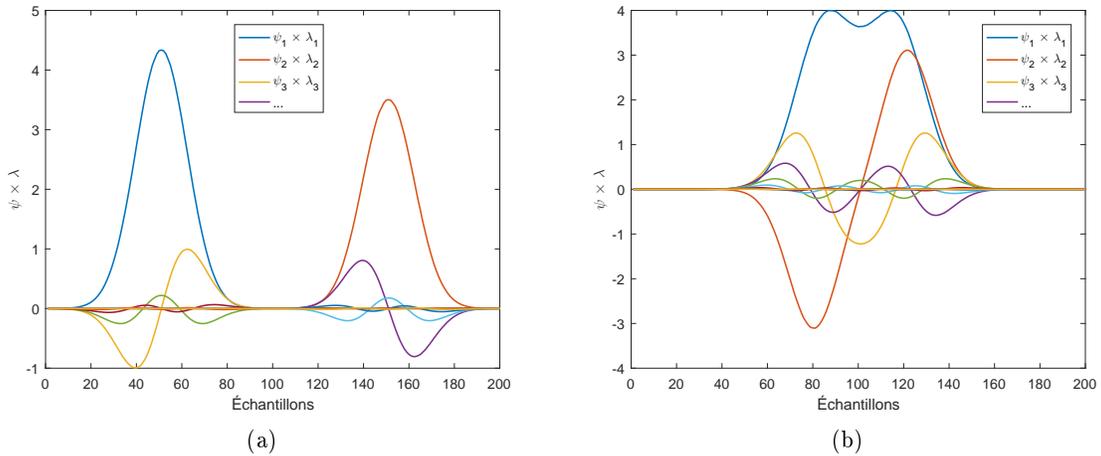


FIGURE 5.4 – Vecteurs propres obtenus avec  $\mathbf{G}_3$ ,  $K = 2$  (a) sans ; (b) avec chevauchement.

Lorsque les pics se chevauchent, i.e.  $a_1 = 1$ ,  $a_2 = 1$ ,  $\tau_1 = 80$  et  $\tau_2 = 120$ , alors les vecteurs propres ne représentent plus individuellement les pics comme montré à la figure 5.4-(b). En effet,  $\boldsymbol{\psi}_1$  a une forme similaire à  $\mathbf{x}$  et  $\boldsymbol{\psi}_2$  comporte une oscillation pour laquelle les extremums

sont positionnés à  $m = [80, 120]$ . Les vecteurs propres suivants respectent le même comportement observé dans le cas d'un pic unique. Dans le cas de la superposition de pics, on observe que la deuxième valeur propre est plus élevée que dans le cas d'un pic unique.

La forme des vecteurs propres obtenus avec une matrice de conditionnement gaussienne  $(\mathbf{G}_2; \mathbf{G}_3; \mathbf{G}_4)$  explique les performances de cet algorithme lorsque les pics sont superposés. En effet, lorsqu'il y a un chevauchement, une combinaison linéaire de  $\psi_1$  et  $\psi_2$  existe pour approximer le vecteur modèle gaussien  $\nu_k$  aux indices désirés. Cette combinaison linéaire est possible à cause de l'oscillation contenue dans  $\psi_2$ . Ainsi, en conservant  $Q = 2$  vecteurs propres dans le sous-espace source, les deux impulsions désirées sont générées dans  $\delta$ , car deux  $\nu_k$  se retrouvent dans ce sous-espace. Si  $Q = 1$ , alors  $\psi_1$  ne peut à lui seul décrire les deux positions. Lorsque  $Q = 3$ ,  $\psi_3$  peut nuire ou améliorer le résultat selon la cohérence en largeur.

Cette même oscillation de  $\psi_2$  rend la détection de gaussiennes de différentes largeurs difficile. Dans le cas où  $K = 1$ ,  $Q = 2$  et où la largeur de la gaussienne modèle  $w_\nu$  est inférieure à la largeur de la gaussienne du signal  $w_x$ , alors l'oscillation contenue dans  $\psi_2$  permet de générer un pseudo-spectre contenant deux impulsions symétriques par rapport à l'unique détection désirée. En effet, il est possible de générer deux gaussiennes plus étroites en combinant  $\psi_1$  et  $\psi_2$ , ce qui génère des impulsions "fantômes" dans  $\delta$ .

Pour réussir à utiliser  $\mathbf{G}_3$  avec la VC, un algorithme de sélection des vecteurs propres doit être développé. La même conclusion est d'ailleurs obtenue si l'on conserve  $\mathbf{G}_2$  ou  $\mathbf{G}_4$ . Le développement de la méthode de sélection est présenté à la section 5.4.2. Par contre, un autre type de matrice de conditionnement avait été initialement proposé [14].

### 5.2.2-B Matrice de conditionnement rectangulaire

La matrice de conditionnement rectangulaire,  $\mathbf{G}_1$ , définie selon (2.14), est une matrice qui annule le contenu hors des diagonales utiles à la description des pics. La figure 5.5 montre les vecteurs propres pondérés obtenus avec celle-ci pour un signal  $\mathbf{x}$  où  $K = 1$ ,  $M = 200$ ,  $\tau_1 = 100$  et  $w_1 = 15$ . On note qu'avec ce type de décomposition,  $\lambda_1 \gg \lambda_2$  et que  $[\psi_2, \psi_3, \dots]$  sont différents de ceux obtenus avec  $\mathbf{G}_3$ . En effet,  $\psi_2$  a maintenant la forme de deux gaussiennes d'amplitude inverse relativement espacées. Les vecteurs propres suivants contiennent beaucoup plus d'oscillations. Lorsque  $\mathbf{x}$  contient  $K = 2$  pics, alors  $\psi_1$  isole celui ayant la plus grande amplitude et  $\psi_2$  isole le 2<sup>e</sup> pic comme montré à la figure 5.6-(a).

Dans le cas où il y a chevauchement, comme à la figure 5.6-(b), les vecteurs propres sont générés de manière similaire au cas où un seul pic est présent. Par contre les maximums des vecteurs propres ne sont pas aux bonnes positions. Il a été observé que cette matrice de conditionnement ne fonctionne pas bien lorsqu'il y a chevauchement [14]. En effet, la combinaison de  $\psi_1$  et  $\psi_2$  ne permet pas de reproduire adéquatement les vecteurs modèles lorsque le chevauchement est presque complet.

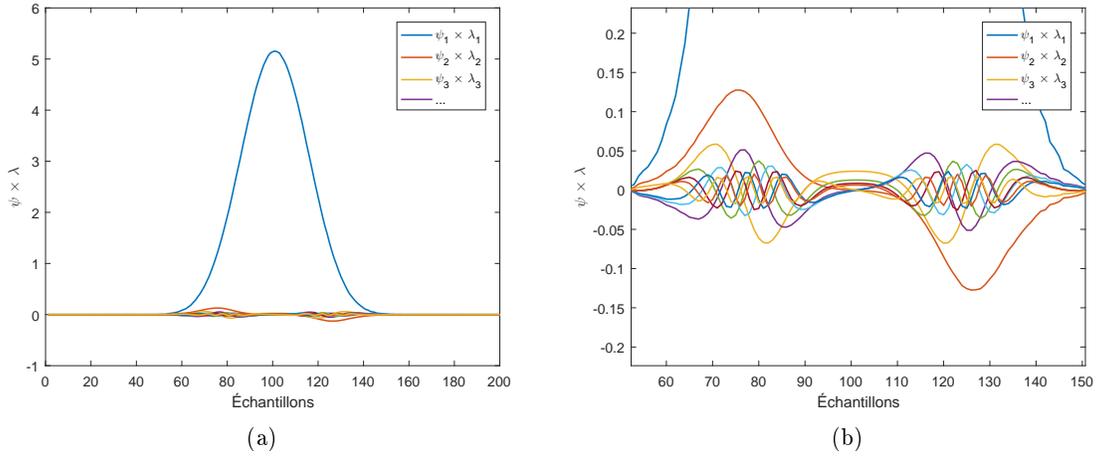


FIGURE 5.5 – Vecteurs propres pondérés pour  $\mathbf{G}_1$ ,  $K = 1$  et SNR de 60 dB. (b) Zoom.

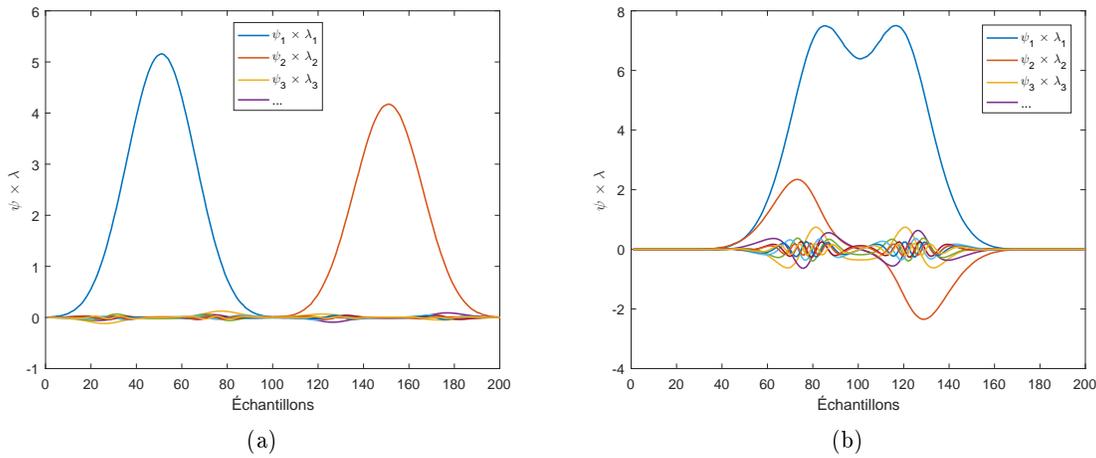


FIGURE 5.6 – Vecteurs propres pondérés pour  $\mathbf{G}_1$ ,  $K = 2$  (a) sans ; (b) avec chevauchement.

On observe que les vecteurs propres obtenus avec  $\mathbf{G}_1$  ont la même forme que  $\mathbf{x}$  et ne sont pas amincis comme avec  $\mathbf{G}_{2,3,4}$ , donc  $\alpha = 1$ . L'utilisation de  $\mathbf{G}_1$  résulte aussi en un pseudo-spectre d'amplitude inférieure quoique tout de même adéquat à la détection.

Finalement, on note que lorsque la largeur des pics est modifiée, les observations mentionnées dans cette section demeurent applicables. En effet, les vecteurs  $[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_M]$  respectent la même logique énoncée précédemment tout en étant évidemment d'une largeur différente.

### 5.2.3 Effet de la position des gaussiennes

Idéalement, le pseudo-spectre,  $\delta$ , devrait contenir une impulsion centrée sur les positions  $\tau_k$  peu importe la position des pics. Par contre, si la position du pic est modifiée, ce n'est pas le

résultat obtenu. La figure 5.7-(a) montre la superposition des pseudo-spectres obtenus pour  $\tau_1 \in \{1, 5, 10, 20, 30, \dots, 180, 190, 195, 199\}$  lorsque  $w_1 = 20$ ,  $\mathbf{G} = \mathbf{G}_3$  et SNR = 60 dB. Dans ce cas, les pseudo-spectres obtenus pour  $\tau_1 \in \{1, 5, 10, 20, 180, 190, 195, 199\}$  sont incorrects. Lorsque le pic gaussien n'est pas entièrement contenu dans  $\mathbf{x}$ , l'amplitude de  $\delta$  diminue et la position de l'impulsion devient imprécise. Lorsque le SNR diminue (30 dB), la différence d'amplitude remarquée devient négligeable avec  $\delta_1 \approx 28$  dB, mais l'erreur de positionnement est toujours présente. Avec  $\mathbf{G}_1$ , la position détectée demeure exacte peu importe  $\tau_1$ , mais l'amplitude de  $\delta$  lorsque  $\tau_1$  est en début ou en fin de signal augmente de 30 dB comme montré à la figure 5.7-(b) pour un SNR de 60 dB. Par contre, lorsque le SNR est plus faible, par exemple 30 dB, la différence d'amplitude devient négligeable avec  $\delta_1 \approx 25$  dB.

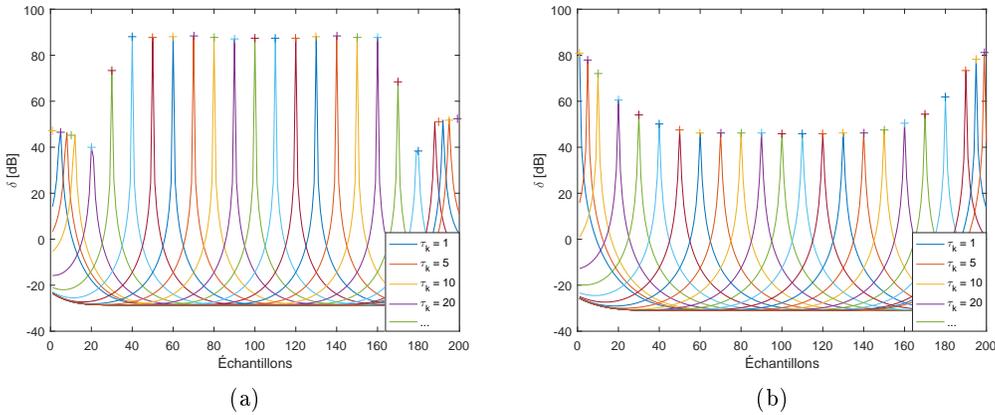


FIGURE 5.7 – Superposition des pseudo-spectres obtenus avec (a)  $\mathbf{G}_3$ ; (b)  $\mathbf{G}_1$  pour différentes positions  $\tau_1 \in \{1, 5, 10, 20, 30, \dots, 180, 190, 195, 199\}$ .

Ce phénomène peut être expliqué en observant  $\mathbf{Z}_x = [z_1, z_2, \dots, z_M]$  obtenu avec  $\mathbf{G}_1$  ou  $\mathbf{G}_3$ . La figure 5.8 montre la superposition des colonnes  $z_m$  lorsque  $\tau_1 \in \{100, 1\}$  et  $\mathbf{G} = \mathbf{G}_3$ .

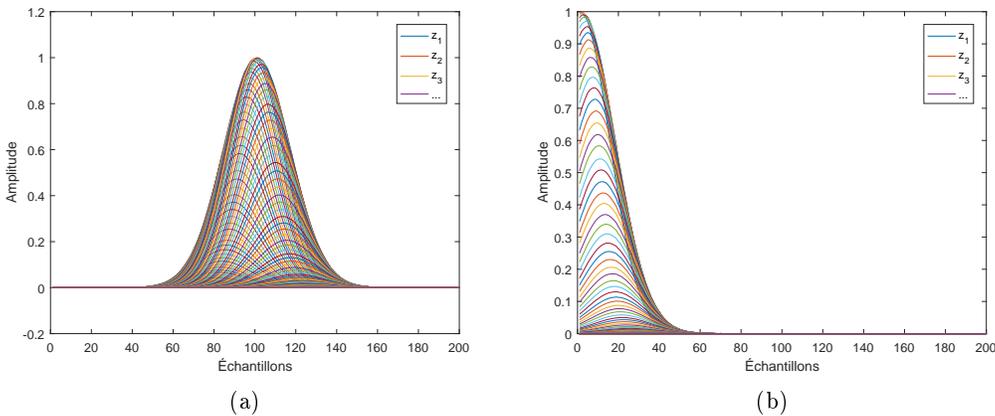


FIGURE 5.8 – Superposition des  $M$  colonnes de  $\mathbf{Z}_x$  pour  $\mathbf{G}_3$  et (a)  $\tau_1 = 100$ ; (b)  $\tau_1 = 1$ .

Lorsque  $\tau_1 = 100$ , il y a une symétrie présente entre  $z_{m < 100}$  et  $z_{m > 100}$ . Cette symétrie permet de générer  $\psi_2$  comme montré à la section 5.2.2. Lorsque  $\tau_1 = 1$ , cette symétrie n'existe plus. Ceci est problématique puisque la forme de  $\psi_1$  est alors altérée comme montré à la figure 5.10-(a). En effet, le maximum de  $\psi_1$  n'est pas à  $m = 1$ , ce qui génère un décalage dans  $\delta$ .

La figure 5.9 montre les mêmes vecteurs pour  $\mathbf{G} = \mathbf{G}_1$ . Ici,  $\mathbf{Z}_x$  est différente. Une symétrie plus subtile est présente due à la coupure du fenêtrage rectangulaire, mais celle-ci n'est pas prépondérante dans la matrice. L'utilisation de  $\mathbf{G}_1$  lorsque  $\tau_1 = 1$  n'ajoute pas de contenu important à des indices autre que  $m = 1$ . Ceci permet à  $\psi_1$  de correctement représenter le pic comme montré à la figure 5.10-(b).

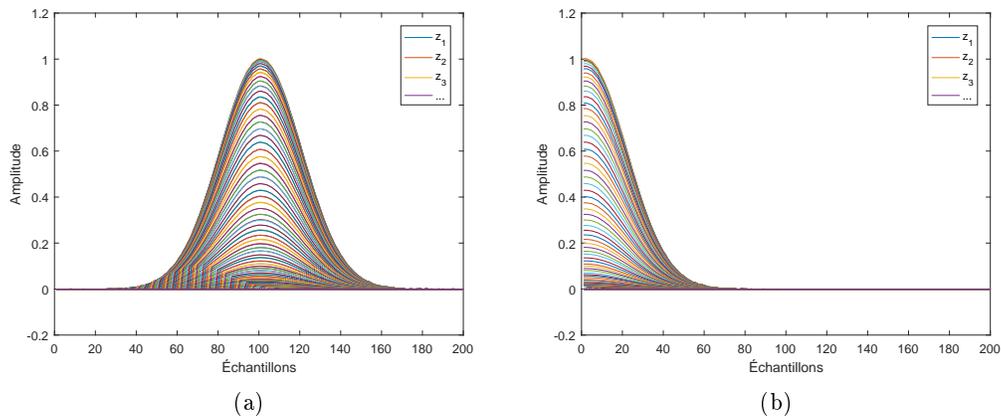


FIGURE 5.9 – Superposition des  $M$  colonnes de  $\mathbf{Z}_x$  pour  $\mathbf{G}_1$  et (a)  $\tau_1 = 100$ ; (b)  $\tau_1 = 1$ .

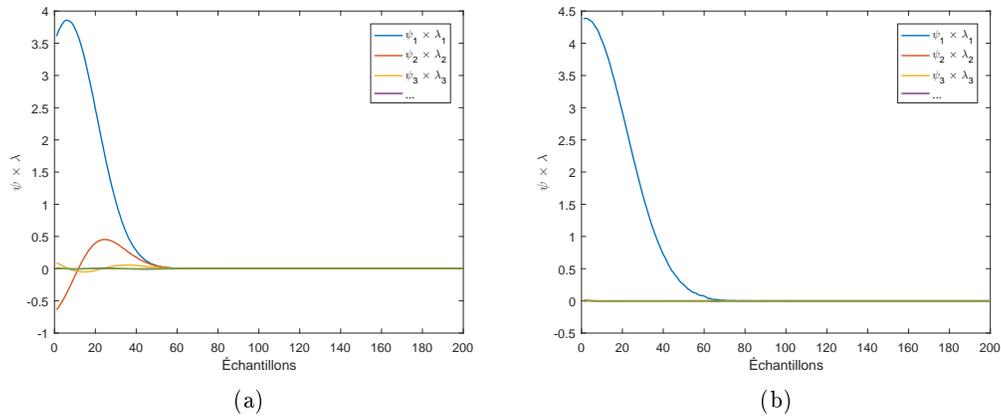


FIGURE 5.10 – Vecteurs propres pondérés pour  $\tau_1 = 1$  avec (a)  $\mathbf{G}_3$ ; (b)  $\mathbf{G}_1$ .

Puisque la décomposition en vecteurs propres forme une base orthonormale propre à la matrice décomposée, le contenu ajouté par  $\mathbf{G}_3$  permet de forcer artificiellement la création de  $\psi_2$  utile à la séparation de pics superposés, mais provoque une erreur de positionnement lorsque le pic n'est pas entièrement décrit dans  $\mathbf{x}$ .

## 5.2.4 Effet de la largeur des gaussiennes

L'application de l'algorithme à la VC nécessite la recherche de gaussiennes ayant différentes largeurs  $w_k$ . Idéalement,  $w_k$  ne devrait pas avoir d'impact sur  $\delta_k$ . Par contre, si on génère les pseudo-spectres pour les signaux  $\mathbf{x}$  montrés à la figure 5.11, où  $K = 1$ ,  $\tau_1 = 100$ , et  $w_1 \in \{3, 4, 5, \dots, 29, 30\}$ , l'amplitude de  $\delta_k$  varie. Dans ces tests,  $\mathbf{G}$  et  $\boldsymbol{\nu}$  sont adaptés aux différentes largeurs tel que montré à la section 5.3.1.

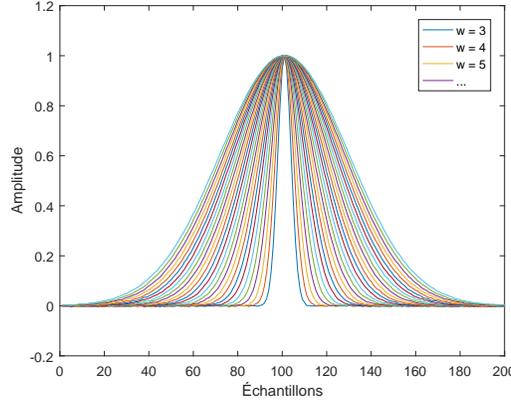


FIGURE 5.11 – Superposition des signaux  $\mathbf{x}$  où  $w_1 \in \{3, 4, 5, \dots, 29, 30\}$  et  $\text{SNR} = 60\text{dB}$ .

La figure 5.12-(a) est obtenue en moyennant la valeur de  $N = 50$  essais pour chaque couple  $[w_1, \text{SNR}]$ . Celle-ci montre que  $w_1$  a un impact important sur  $\delta$ . En effet,  $\delta_k$  diminue d'environ 10 dB entre  $w_1 = 3$  et  $w_1 = 10$ , puis diminue d'un autre 10 dB entre  $w_1 = 10$  et  $w_1 = 30$ .

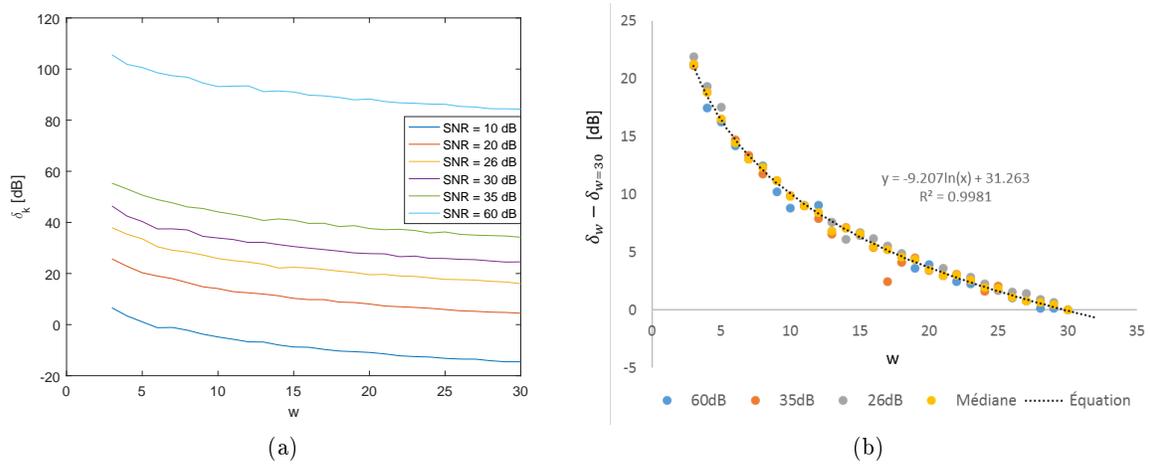


FIGURE 5.12 – Variation de l'amplitude du pseudo-spectre en fonction de  $w_1$ .

Ainsi, plus le pic est large, moins l'impulsion contenue dans  $\delta$  est élevée. Ceci pose problème lors de la recherche en largeur du modèle gaussien. En effet, les faibles  $w_k$  seront avantagées dans la recherche si cet effet n'est pas pris en compte. La figure 5.12-(b) montre la superposition des courbes de la figure 5.12-(a). On note que la diminution d'amplitude du pseudo-spectre varie

de manière très similaire pour chaque SNR. Cette variation peut d'ailleurs être approximée par la relation logarithmique  $9.2 \log_{10}(w_k) + 31.26$  dB. Ainsi, durant la recherche de différentes largeurs des modèles, les résultats peuvent être compensés en soustrayant cette relation des pseudo-spectres obtenus.

La figure 5.13-(a) montre le pourcentage de différence entre la valeur du pseudo spectre à la position désirée,  $\delta_k$ , et aux positions adjacentes,  $\delta_{k\pm 1}$ , qui est défini comme  $\frac{2\delta_k - \delta_{k+1} - \delta_{k-1}}{2\delta_k} \times 100$ . La figure 5.13-(b) montre ce même pourcentage dans le cas d'une recherche de modèle où  $\delta_w = \delta_k$  lorsque  $w = w_1$ .

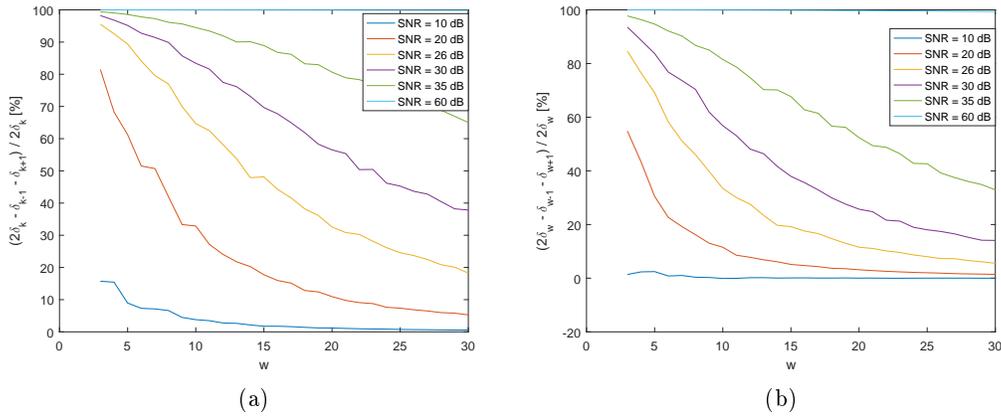


FIGURE 5.13 – Variation du pourcentage de différence de (a)  $\delta_k$  ; (b)  $\delta_w$  en fonction de  $w$ .

On conclut que l'impulsion désirée dans  $\delta$  est moins étroite lorsque  $w_k$  augmente. En effet, pour 26 dB de SNR et  $w_k = 5$ ,  $\delta_{k\pm 1}$  est 90 % plus faible que  $\delta_k$  alors qu'il n'est que 20 % plus faible lorsque  $w_k = 30$ . Similairement,  $\delta_{w\pm 1}$  est 70 % plus faible que  $\delta_w$  avec  $w_k = 5$  alors qu'il n'est que 5 % plus faible lorsque  $w_k = 30$ . La probabilité d'une mauvaise détection est donc augmentée lorsque  $w_k$  augmente. Par contre, aucun pourcentage de différence n'est négatif, ce qui signifie que le pseudo-spectre à l'indice désiré demeure plus élevé qu'aux indices adjacents. Dans ces tests,  $\mathbf{G} = \mathbf{G}_3$ , mais les graphiques sont très similaires dans le cas où  $\mathbf{G} = \mathbf{G}_1$ .

### 5.2.5 Conclusions

1. La valeur  $\delta_k$  est indépendante de  $a_k$ , mais elle dépend de  $w_k$  et du SNR.
2. La mesure de l'amplitude d'un pic sans chevauchement est plus précise selon  $\lambda_k$ .
3. Les vecteurs propres générés avec  $\mathbf{G}_3$  permettent une meilleure séparation des pics lorsqu'il y a chevauchement, mais entraînent des erreurs lorsque le pic n'est pas entièrement décrit dans  $\mathbf{x}$ . Les vecteurs propres générés avec  $\mathbf{G}_1$  n'entraînent pas d'erreurs lorsque le pic n'est pas entièrement décrit dans  $\mathbf{x}$ , mais ne permettent pas une bonne séparation des pics lors de chevauchement.

## 5.3 Pseudo-spectrogramme

### 5.3.1 Définition

Puisque l'algorithme MUSIC présenté à la section 2.2 fonctionne seulement pour la recherche d'une seule largeur de gaussienne et que les pics de VC n'ont pas de largeur fixe, il est nécessaire d'effectuer des recherches de vecteurs modèles pour différentes largeurs. Pour y arriver, il ne suffit pas de projeter des vecteurs modèles de différentes largeurs dans un seul espace bruit  $\mathbf{P}_n$ . En effet,  $\mathbf{P}_n$  résulte directement de la décomposition en vecteurs propres. Il faut donc modifier  $\mathbf{G}$  pour que la diagonalisation de  $\mathbf{X}\mathbf{X}^\top$  soit adaptée à la largeur recherchée. Soit  $\mathbf{w}$  le vecteur contenant toutes les  $W$  largeurs qui seront recherchées, alors il y a  $W$  matrices de conditionnement adaptées  $\mathbf{G}_w$  qui sont utilisées pour créer  $W$  matrices  $\mathbf{Z}_w$  :

$$\mathbf{Z}_w = \frac{1}{C} \mathbf{X}^\top \mathbf{X} \cdot \mathbf{G}_w. \quad (5.7)$$

Chacune de ces matrices est ensuite décomposée en vecteurs propres :

$$\mathbf{Z}_w = \mathbf{\Psi}_w \mathbf{\Lambda}_w \mathbf{\Psi}_w^\top \quad (5.8)$$

et la sélection des vecteurs propres doit être effectuée  $W$  fois pour former les  $W$  sous-espaces sources utilisés pour générer  $W$  espaces bruits distincts :

$$\mathbf{P}_{n_w} = \mathbf{I} - \mathbf{\Psi}_{s_w} \mathbf{\Psi}_{s_w}^\top. \quad (5.9)$$

Ceux-ci sont utilisés pour générer  $W$  pseudo-spectres par la projection de  $L$  vecteurs modèles  $\boldsymbol{\nu}_{(\tau,w)}$  de largeur  $w$  centrés sur l'indice  $\tau$  :

$$\boldsymbol{\delta}_w = \left[ \frac{M}{\boldsymbol{\nu}_{(1,w)}^\top \mathbf{P}_{n_w} \boldsymbol{\nu}_{(1,w)}}, \frac{M}{\boldsymbol{\nu}_{(2,w)}^\top \mathbf{P}_{n_w} \boldsymbol{\nu}_{(2,w)}}, \dots, \frac{M}{\boldsymbol{\nu}_{(L,w)}^\top \mathbf{P}_{n_w} \boldsymbol{\nu}_{(L,w)}} \right]^\top. \quad (5.10)$$

L'assemblage de ces  $W$  pseudo-spectres est une matrice de taille  $W \times M$  définie comme :

$$\mathbf{\Delta} = \begin{bmatrix} \boldsymbol{\delta}_1^\top \\ \boldsymbol{\delta}_2^\top \\ \dots \\ \boldsymbol{\delta}_W^\top \end{bmatrix} \quad (5.11)$$

La matrice  $\mathbf{\Delta}$  est appelée pseudo-spectrogramme (PSG). Un spectrogramme est un diagramme représentant l'évolution du spectre fréquentiel (axe  $y$ ) dans le temps (axe  $x$ ). La matrice  $\mathbf{\Delta}$  est

similaire à un spectrogramme puisqu'elle correspond à la juxtaposition des pseudo-spectres obtenus pour les  $W$  largeurs analysées. C'est en analysant cette matrice que le nombre de pics,  $K$ , leur position,  $\tau_k$ , et leur largeur,  $w_k$ , peuvent être déterminés. La figure 5.14-(b) est un exemple de PSG obtenu à partir du signal de la figure 5.14-(a).

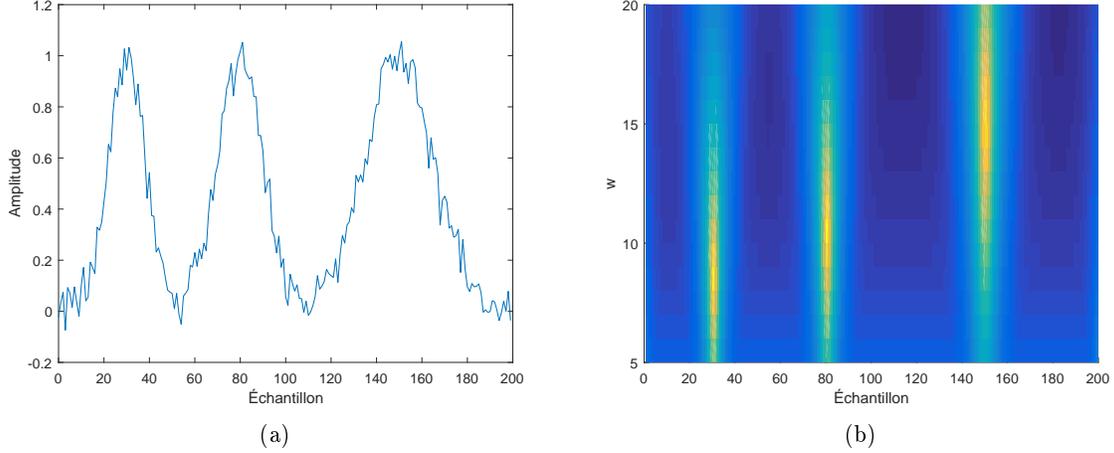


FIGURE 5.14 – (a) Vecteur  $\mathbf{x}$  où  $K = 3$ ,  $\text{SNR} = 26$  dB,  $\mathbf{w} = [8, 10, 15]$ ,  $\boldsymbol{\tau} = [30, 80, 150]$ . (b) PSG résultant pour  $\mathbf{w} = [5, 6, \dots, 19, 20]$ ,  $L = M = 200$ .

### 5.3.2 Pseudo-spectrogramme par conditionnement gaussien

#### 5.3.2-A Principe

Si on utilise  $\mathbf{G} = \mathbf{G}_3$ , alors  $\mathbf{G}_w$  est défini comme :

$$\mathbf{G}_w = [\boldsymbol{\nu}_{(1,w)}, \boldsymbol{\nu}_{(2,w)}, \dots, \boldsymbol{\nu}_{(M,w)}]. \quad (5.12)$$

Les équations (5.7) à (5.10) sont ensuite utilisées pour générer les  $W$  pseudo-spectres. Par contre, (5.11) est remplacée par :

$$\Delta_{dB} = \begin{bmatrix} 20 \log_{10}(\boldsymbol{\delta}_1^\top) + 9.2 \log_{10}(w_1) \\ 20 \log_{10}(\boldsymbol{\delta}_2^\top) + 9.2 \log_{10}(w_2) \\ \dots \\ 20 \log_{10}(\boldsymbol{\delta}_W^\top) + 9.2 \log_{10}(w_W) \end{bmatrix} \quad (5.13)$$

pour compenser l'effet de  $w$  sur  $\boldsymbol{\delta}$  observé à la section 5.2.4. Il n'est pas utile ici de soustraire 31.26 dB à chaque mesure puisque l'amplitude exacte du PSG n'est pas pertinente. En effet, seules les positions des maximums locaux du PSG nous intéressent.

Il a été mentionné à la section 5.2.3 que l'utilisation de  $\mathbf{G}_3$  est problématique lorsqu'un pic n'est pas entièrement décrit dans  $\mathbf{x}$ . Ceci n'est pas un problème dans ce cas puisque selon l'hypothèse 3 de la section 4.2, les pics sont entièrement décrits dans les courbes de VC.

### 5.3.2-B Avantages

Cette méthode permet d'utiliser le principal avantage de  $\mathbf{G}_3$ , i.e. la séparation efficace de pics partiellement superposés. Les pseudo-spectres ainsi générés sont continus, ce qui facilite l'interprétation du PSG résultant.

### 5.3.2-C Désavantages

La sélection automatique des vecteurs propres à inclure dans  $\Psi_{s_w}$  est complexe et la surestimation de vecteurs propres sources diminue les performances de détection du pseudo-spectre.

## 5.3.3 Pseudo-spectrogramme par lissage

### 5.3.3-A Principe

La technique dite de lissage spatial consiste à subdiviser le réseau de capteur en  $N$  sous-réseaux pour améliorer les performances de MUSIC [53]. La moyenne des matrices de covariances de ces  $N$  sous-réseaux est alors utilisée pour définir  $\Psi_s$  de manière à minimiser la corrélation entre les sources.

Il n'est pas possible d'appliquer directement cette technique à ce projet puisque celle-ci nécessite un réseau de capteurs. Par contre, plutôt que de scinder un réseau de capteur, il est possible de scinder le signal  $\mathbf{x}$  contenant  $M$  points en  $N$  segments de  $\frac{M}{N}$  points. Chaque segment  $\mathbf{x}_n$  est utilisé pour former  $\mathbf{Z}_n$  :

$$\mathbf{Z}_n = \mathbf{x}_n^T \mathbf{x}_n \cdot \mathbf{G}_n \quad (5.14)$$

Les équations (5.8) à (5.10) sont utilisées pour générer  $N$  pseudo-spectres de  $\frac{M}{N}$  points. Ces  $N$  pseudo-spectres sont alors juxtaposés pour former un pseudo-spectre de  $M$  points. Cette proposition tire profit de l'indépendance entre  $a$  et  $\delta$ . En effet, lorsque le signal comporte un pic de faible et de forte amplitude, ces derniers peuvent être observés dans deux fenêtres différentes. Puisqu'ils sont tous deux la composante la plus importante de leur fenêtre respective, leur détection est facilitée. L'hypothèse de pics entièrement contenus dans  $\mathbf{x}_n$  n'est pas applicable dans ce cas à cause du fenêtrage. La matrice  $\mathbf{G}_1$  s'avère donc le meilleur choix de matrice de conditionnement.

Pour générer le PSG, il est pertinent de scinder  $\mathbf{x}$  en un nombre variable de fenêtres en fonction de  $w$  recherché. Ainsi, la proportion entre le modèle gaussien et la taille de la fenêtre peut

demeurer constante et contrebalancer l'effet de  $w$  sur  $\delta$ . Un modèle de largeur  $w$  est utilisé pour le signal complet de  $M$  points, un modèle de largeur  $\frac{w}{2}$  est utilisé pour les fenêtres de  $\frac{M}{2}$  points, un modèle de largeur  $\frac{w}{3}$  est utilisé pour des fenêtres de  $\frac{M}{3}$  points et ainsi de suite. Le PSG résultant peut s'écrire comme :

$$\Delta = \begin{bmatrix} \delta_{(1,w)}^\top \\ [\delta_{(1,\frac{w}{2})}^\top, \delta_{(2,\frac{w}{2})}^\top] \\ \dots \\ [\delta_{(1,\frac{w}{W})}^\top, \delta_{(2,\frac{w}{W})}^\top, \dots, \delta_{(W,\frac{w}{W})}^\top] \end{bmatrix}. \quad (5.15)$$

### 5.3.3-B Avantages

Cette méthode a l'avantage de faciliter la détection de pics de faible amplitude et de permettre une sélection des vecteurs propres plus simple puisque la matrice  $\mathbf{G}_1$  est utilisée. De plus, cette méthode est plus rapide. La figure 5.15-(a) montre que le temps requis pour calculer la décomposition en vecteurs propres n'est pas linéaire en fonction du nombre de points. Ainsi la décomposition de  $N$  matrices de  $\frac{M}{N}$  points est moins longue que la décomposition d'une seule matrice de  $M^2$  points comme montré à la figure 5.15-(b). Les autres étapes de l'algorithme sont aussi accélérées par le fonctionnement par fenêtrage puisque la taille des matrices utilisées est diminuée.

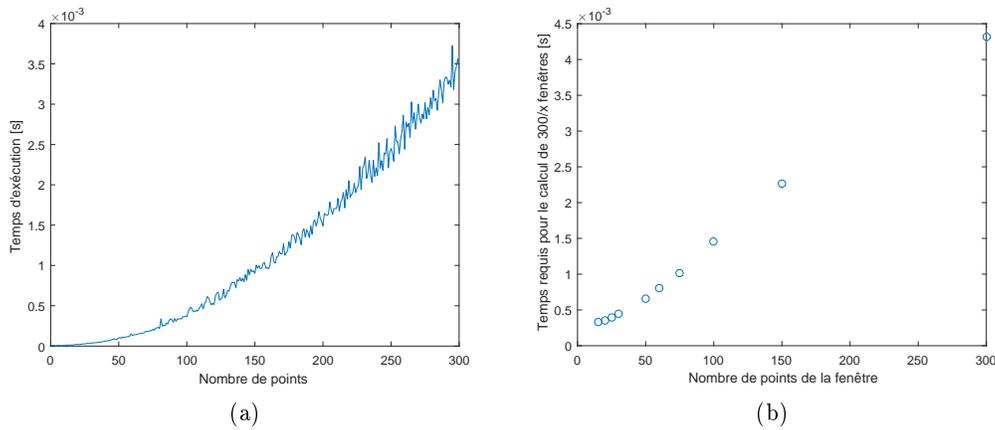


FIGURE 5.15 – (a) Temps requis pour la décomposition en vecteurs propres. (b) Temps requis pour calculer les vecteurs propres d'un signal de 300 points en fonction de  $\frac{M}{N}$ .

### 5.3.3-C Désavantages

Les pseudo-spectres ne sont pas continus puisqu'ils résultent de la juxtaposition de vecteurs. Ceci est un problème puisqu'il devient alors difficile de distinguer les pics du PSG associés aux pics du signal et ceux associés aux discontinuités causées par la juxtaposition. De plus, la discrétisation de la recherche en largeur est limitée aux diviseurs entiers de  $M$ .

## 5.4 Sélection des vecteurs propres

Soit le signal  $\mathbf{x}$  où  $K = 5$ ,  $\boldsymbol{\tau} = [30, 60, 120, 180, 225]^\top$ ,  $\mathbf{w} = [10, 10, 14, 10, 6]^\top$  et  $\mathbf{a} = [1, 0.8, 0.7, 0.1, 0.6]^\top$  montré à la figure 5.16. Ce signal comprend les différents types de pics qu'on désire détecter. Les pics aux indices  $[\tau_1, \tau_2]$  se chevauchent en ayant des amplitudes différentes, le pic centré sur  $\tau_3$  est plus large que les autres, le pic à l'indice  $\tau_4$  est d'amplitude beaucoup plus faible que les autres et le pic centré sur  $\tau_5$  est moins large que les autres. À la figure 5.16-(a), le SNR vaut 60 dB et à la figure 5.16-(b) celui-ci vaut 26 dB. Le pseudo-spectre désiré contient donc 5 impulsions centrées sur  $\boldsymbol{\tau}$ . Puisque  $\mathbf{x}$  contient les différents types de pics à détecter, celui-ci sera utilisé pour le développement de méthodes de sélection de vecteurs propres à conserver pour former  $\boldsymbol{\Psi}_s$  qui est détaillé dans cette section.

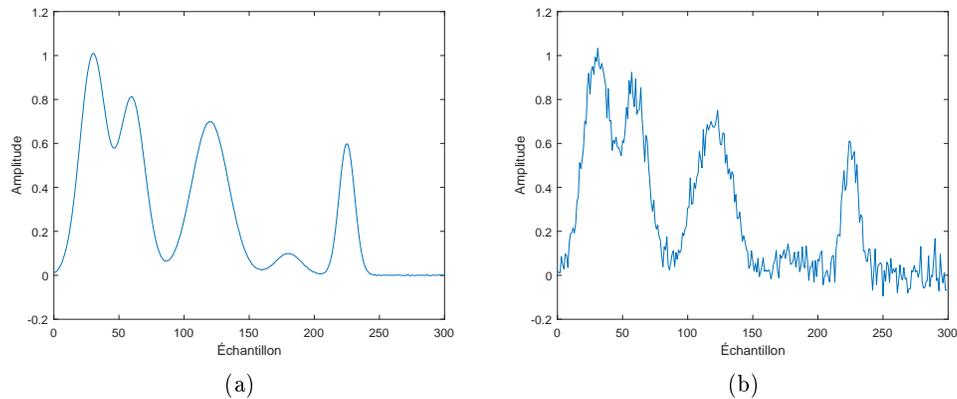


FIGURE 5.16 – Signal simulé pour lequel  $\boldsymbol{\tau} = [30, 60, 120, 180, 225]^\top$ ,  $\mathbf{w} = [10, 10, 14, 10, 6]^\top$ ,  $\mathbf{a} = [1, 0.8, 0.7, 0.1, 0.6]^\top$  et SNR = (a) 60 dB ; (b) 26 dB.

### 5.4.1 Matrice de conditionnement rectangulaire $\mathbf{G}_1$

#### 5.4.1-A Sans sélection

Tel qu'expliqué à la section 5.2.2, la forme des vecteurs propres obtenus avec  $\mathbf{G}_1$  ne permet pas une bonne détection des pics qui se chevauchent. Cette méthode peut profiter de ce désavantage puisqu'elle permet la surestimation de vecteurs propres sources. En effet, en conservant  $Q = 40$ , on obtient  $\boldsymbol{\delta}$  montré à la figure 5.17.

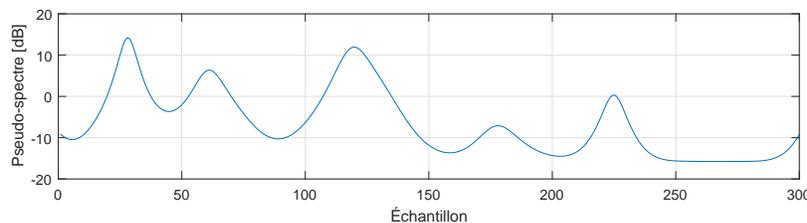


FIGURE 5.17 – Pseudo-spectre du signal de 26 dB de SNR où  $w = 10$ ,  $\mathbf{G} = \mathbf{G}_1$ ,  $Q = 40$ .

Le pseudo-spectre obtenu est plus lisse que le signal  $\mathbf{x}$  ayant 26 dB de SNR et permet une détection de la position des pics avec une précision de  $\pm 3$  échantillons. Par contre, le PSG résultant ne permet pas une détection précise de  $\hat{\mathbf{w}}$  avec cette technique.

#### 5.4.1-B Sélection par valeurs propres

La sélection par valeur propre consiste à établir un seuil des valeurs propres en deçà duquel les vecteurs propres associés sont rejetés. La figure 5.18-(a) montre les vecteurs propres pondérés et la figure 5.18-(b) montre la distribution ordonnée des valeurs propres. On note qu'il est aisé de choisir  $[\boldsymbol{\psi}_1, \boldsymbol{\psi}_2, \boldsymbol{\psi}_3, \boldsymbol{\psi}_4]$  puisque  $[\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4]$  sont plus élevées que  $[\lambda_5, \lambda_6, \dots, \lambda_{15}]$ . Par contre, pour obtenir le pic d'amplitude  $a_k = 0.1$ , il faut sélectionner le vecteur associé à la 35<sup>ième</sup> valeur propre qui ne se distingue pas de la 34<sup>ième</sup> ou 36<sup>ième</sup> valeur propre. Cette méthode ne permet donc pas d'améliorer le résultat obtenu.

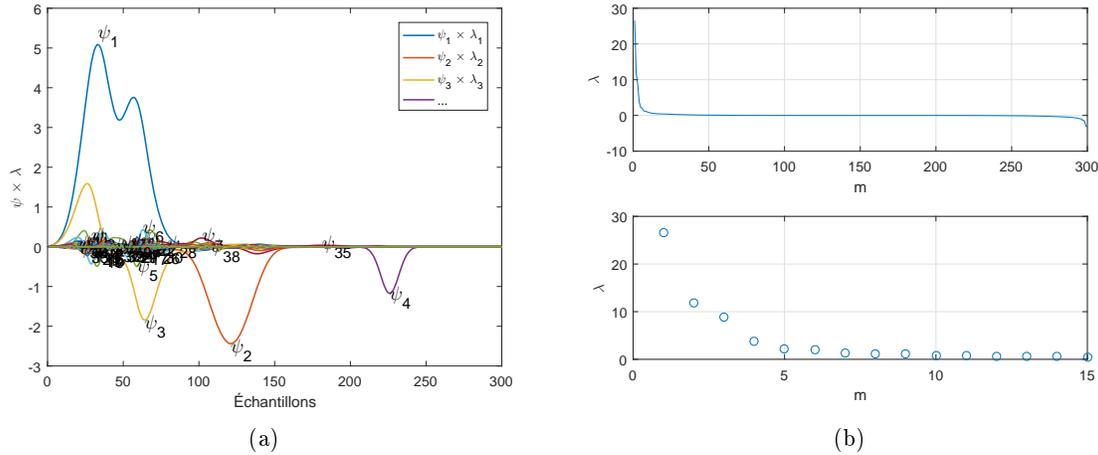


FIGURE 5.18 – (a) Vecteurs propres pondérés obtenus avec  $\mathbf{G} = \mathbf{G}_1$ . (b) Valeurs propres associées.

#### 5.4.1-C Sélection par itération

Une méthode itérative présentée à l'annexe C a été utilisée pour décomposer  $\mathbf{Z}$  [14]. Cette méthode permet de retrouver les vecteurs propres associés aux valeurs propres les plus élevées séquentiellement. On observe que le nombre d'itérations requises pour converger augmente notablement lorsque le vecteur propre doit être rejeté puisque celui-ci est alors attribué au bruit plutôt qu'à une composante importante de  $\mathbf{Z}$ . Les vecteurs à conserver nécessitent moins de 100 itérations pour converger alors que ceux à rejeter plus de 500. Lorsqu'un vecteur requiert plus de 500 itérations pour converger, la décomposition est alors arrêtée et les vecteurs préalablement trouvés sont conservés dans  $\boldsymbol{\Psi}_s$ . Combiné à la méthode par fenêtrage de génération du PSG présenté à la section 5.3.3, cette technique de sélection de vecteurs propres est adéquate. Les performances sont présentées à la section 5.5.

## 5.4.2 Matrice de conditionnement gaussienne $\mathbf{G}_3$

### 5.4.2-A Sans sélection

Lorsque la matrice  $\mathbf{G}_3$  est utilisée pour le conditionnement, la sélection d'un surnombre de vecteurs propres sources rend le pseudo-spectre inutile. Ainsi, conserver un grand nombre de vecteurs propres sources ne permet pas de détecter précisément la position des pics comme le montre la figure 5.19.

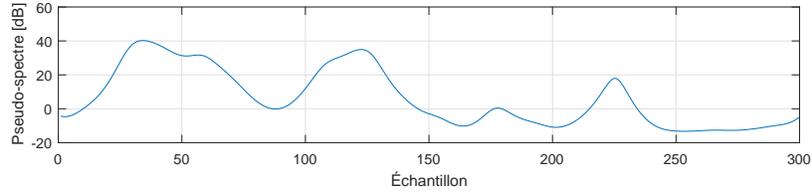


FIGURE 5.19 – Pseudo-spectre du signal de 26 dB de SNR où  $w = 10$ ,  $\mathbf{G} = \mathbf{G}_3$ ,  $Q = 40$ .

### 5.4.2-B Vecteurs propres désirés

La figure 5.20 montre les 20 premiers vecteurs propres pondérés obtenus à partir de  $\mathbf{x}$  présenté à la figure 5.16-(a). Dans le cas d'un pic sans superposition, on doit conserver le premier vecteur propre associé à sa description. Dans le présent exemple, il s'agit de  $[\psi_3, \psi_5, \psi_{15}]$ . Les vecteurs oscillants associés à ceux-ci, i.e.  $[\psi_6, \psi_{10}, \psi_{19}]$ , doivent être rejetés pour ne pas générer de détection fantôme dans le cas d'incohérence en largeur entre le modèle recherché et le signal.

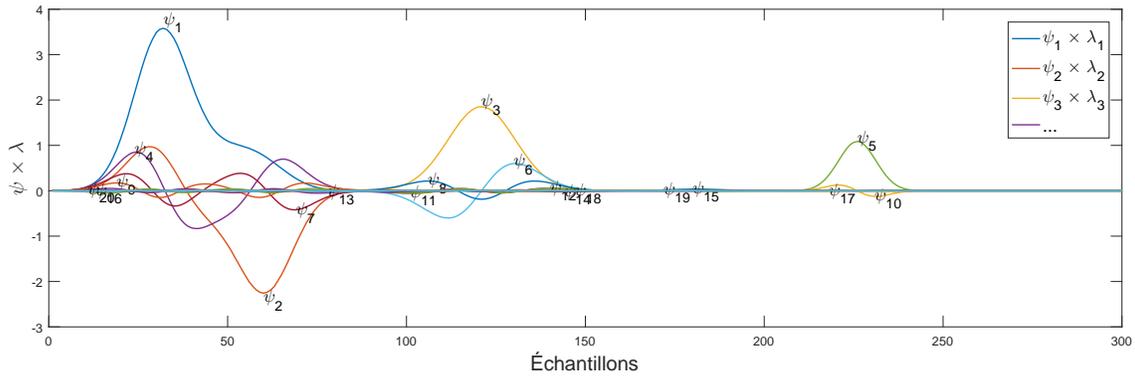


FIGURE 5.20 – Vecteurs propres pondérés obtenus avec  $\mathbf{G} = \mathbf{G}_3$  et le signal de 60 dB.

Dans le cas de pics superposés, au moins 2 vecteurs propres doivent être conservés. Dans cet exemple, il s'agit de  $[\psi_1, \psi_2]$ . Conserver le 3<sup>e</sup> vecteur associé à la description de la superposition ( $\psi_4$ ) permet généralement d'améliorer le pseudo-spectre obtenu. En effet, les figures 5.21-(a) et (b) comparent les pseudo-spectres obtenus en conservant  $Q = 2$  et  $Q = 3$  vecteurs propres sources lorsque le SNR vaut 26 dB. On note une augmentation de la précision de  $\tau_k$  et de l'amplitude de  $\delta_k$  lorsque  $Q = 3$ . Cette augmentation de l'amplitude du pseudo-spectre est observée, car la combinaison linéaire de  $[\psi_1, \psi_2, \psi_4]$  permet de réduire la distance entre le

sous-espace généré et le vecteur modèle aux positions  $\tau_{29}$  et  $\tau_{60}$  par rapport à la combinaison linéaire d'uniquement  $[\psi_1, \psi_2]$ .

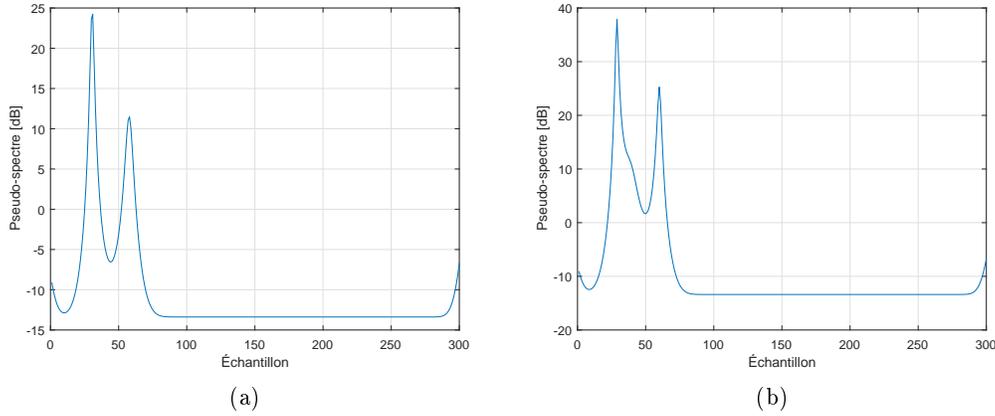


FIGURE 5.21 – (a) Détection avec  $Q = 2$ ,  $\hat{\tau} = [31, 58]$ . (b) Détection avec  $Q = 3$ ,  $\hat{\tau} = [29, 60]$ .

Ainsi, on doit conserver seulement les vecteurs  $[\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \psi_5, \psi_{15}]$  dans ce cas. Lorsque le signal est bruité, le principe est identique, mais l'ordre exact des vecteurs propres peut différer légèrement. Les méthodes analysées et rejetées se trouvent à l'annexe E.

#### 5.4.2-C Sélection par multiplication

Tel qu'expliqué à la section 5.2.2, les vecteurs propres sont générés selon une séquence logique. On sait qu'en présence de pics,  $\psi_1$  représentera le pic d'amplitude la plus élevée et ainsi on a au départ  $\Psi_s = \psi_1$ . Ensuite,  $\psi_2$  peut exclusivement être oscillant sous  $\psi_1$  ou encore représenter un deuxième pic. On sait aussi que  $\psi_1^\top \psi_m = 0$  à cause de l'orthogonalité des vecteurs propres. Par contre, le produit des vecteurs propres absolus sera nul uniquement si  $\psi_1$  et  $\psi_2$  ne sont pas corrélés. Deux vecteurs sont corrélés s'ils contiennent de l'information aux mêmes indices. Lorsque les vecteurs ne sont pas corrélés, on ajoute alors  $\psi_2$  à l'espace source. On distingue l'opérateur de la valeur absolue d'un vecteur  $|\mathbf{y}| = [|y_1|, |y_2|, \dots, |y_M|]$  de la norme d'un vecteur notée  $\|\mathbf{y}\|$ . On peut alors généraliser selon :

$$\sum_1^Q (|\Psi_s|^\top |\psi_m|) \begin{cases} \approx 0 & \rightarrow \Psi_s = [\Psi_s, \psi_m] \rightarrow Q = Q + 1 & : \text{Conservé} \\ \neq 0 & \rightarrow \Psi_s = \Psi_s \rightarrow Q = Q & : \text{Rejeté} \end{cases} \quad (5.16)$$

pour effectuer le tri des vecteurs propres. Cette technique est efficace même en présence de bruit lorsqu'il n'y a pas de chevauchement, car (5.16) sépare les vecteurs à conserver de ceux à rejeter. En effet, la figure 5.22-(b) montre que les vecteurs propres  $\psi_1, \psi_3, \psi_5, \psi_{14}$  sont correctement sélectionnés, car  $\sum (|\Psi_s|^\top |\psi_m|) < 0.3$  où 0.3 est un seuil déterminé empiriquement. Par contre, lorsque deux pics se superposent, comme pour  $\psi_1$  et  $\psi_2$ , alors cette méthode ne fonctionne pas puisque les vecteurs sont corrélés, ce qui résulte en  $\sum (|\Psi_s|^\top |\psi_2|) \approx 0.55$ .

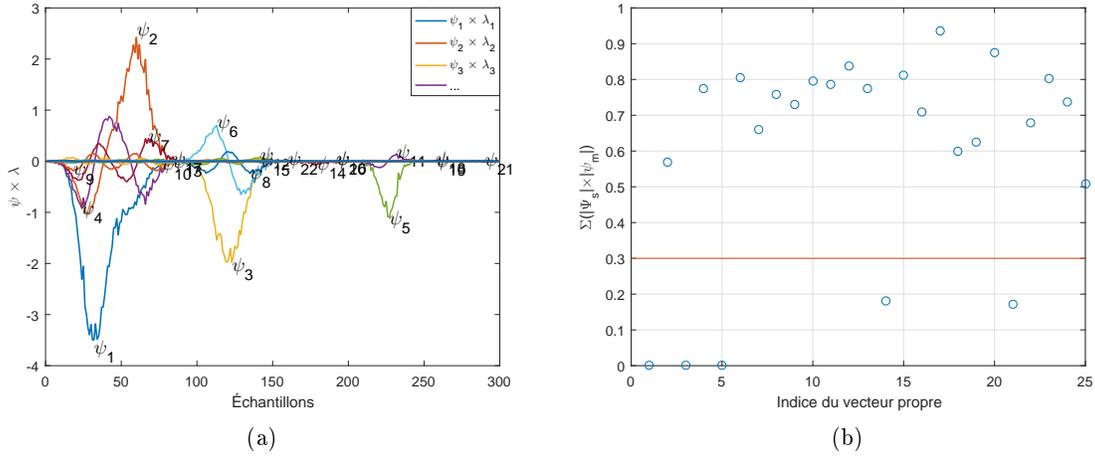


FIGURE 5.22 – (a) Vecteurs propres pondérés. (b) Métriques  $\sum_1^Q (|\Psi_s|^T |\psi_m|)$  associées aux 25 premiers vecteurs propres.

Cette méthode permet donc d’identifier les vecteurs propres associés aux pics de faible amplitude, mais échoue à détecter ceux associés aux pics qui se chevauchent. La figure 5.22-(b) montre que cette technique conserve aussi  $\psi_{21}$ . Ceci est dû à la décorrélation du bruit effectuée par la matrice de conditionnement gaussienne. Lorsque  $\mathbf{G}_3$  est utilisé, alors les segments de  $\mathbf{x}$  qui contiennent uniquement du bruit peuvent être décrits par un vecteur propre qui est décorrélé des autres et ne représente que le bruit. Il est préférable de ne pas conserver ce type de vecteurs, mais il n’est pas critique de les rejeter puisque ceux-ci ne génèrent pas de fausses détections dans le pseudo-spectre. En effet, ceux-ci sont différents des vecteurs modèles et ne sont donc pas détectés dans le PSG.

#### 5.4.2-D Sélection par indice de sommation

Cette technique est une amélioration de la méthode par la somme présentée à l’annexe E pour effectuer la sélection des vecteurs propres associés aux pics de faible amplitude. La métrique proposée pour l’évaluation du  $m^{\text{ième}}$  vecteur propre est définie comme :

$$\zeta_m = \left| \frac{\sum \psi_m}{\sum |\psi_m|} \right|. \quad (5.17)$$

Trois situations sont possibles avec cet indice :

1.  $\zeta_m \approx 1 \rightarrow \sum \psi_m \approx \sum |\psi_m|$  : Lorsque la somme des éléments absolus est similaire à la somme des éléments. Ceci signifie qu’il n’y a pas d’oscillations autour de zéro dans le signal. Dans ce cas,  $\psi_m$  doit être conservé, car il est associé à un pic dans le signal  $\mathbf{x}$ .
2.  $\zeta_m \approx 0 \rightarrow \sum \psi_m \approx 0$  : Lorsque la somme des éléments est presque nulle, alors le signal contient un nombre pair d’oscillations à moyenne nulle ou un nombre élevé d’oscillations

à moyenne nulle. Dans ce cas,  $\psi_m$  doit être rejeté, car il correspond soit aux vecteurs propres oscillants qu'on désire éviter, soit au bruit.

3.  $0 < \zeta_m < 1$  : Lorsque  $\zeta_m$  n'est ni près de 0, ni près de 1, ceci signifie que certaines composantes de  $\psi_m$  s'annulent lors de la somme, mais la moyenne de  $\psi_m$  n'est pas nulle. Le vecteur  $\psi_m$  peut alors représenter un chevauchement, un pic de faible amplitude ou encore un vecteur contenant un nombre impair d'oscillations. Il n'est pas possible avec cette seule métrique d'identifier exactement le type vecteur propre dans ce cas.

La figure 5.23-(b) montre les métriques  $\zeta_m$  associées aux vecteurs propres de la figure 5.23-(a). Dans le cas de signaux bruités, on n'obtient pas exactement  $\zeta_m \approx 1$  ou  $\zeta_m \approx 0$ , mais trois niveaux distincts sont observés. Les vecteurs propres  $\psi_1$ ,  $\psi_3$  et  $\psi_5$  sont clairement identifiés comme associés à des pics dans  $\mathbf{x}$  puisque  $\zeta_m > 0.8$ . Les vecteurs  $\psi_6$  et  $\psi_{11}$  sont rejetés puisque  $\zeta_m < 0.3$ . Le vecteur  $\psi_2$  est identifié comme possible chevauchement et  $\psi_{14}$  est détecté comme possible pic de faible amplitude puisque  $\zeta_m > 0.3$ .

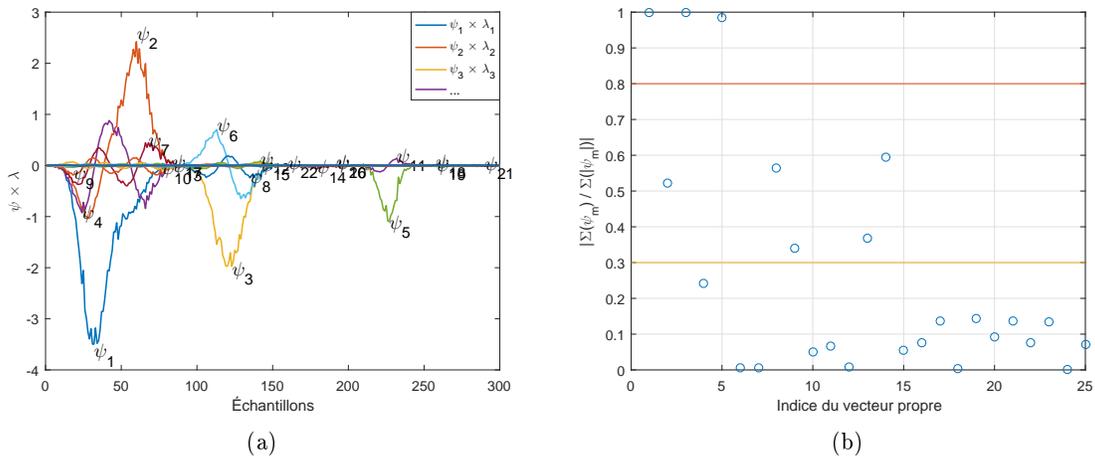


FIGURE 5.23 – (a) Vecteurs pondérés. (b) Métriques  $\zeta_m$  associées aux 25 premiers  $\psi_m$ .

Pour déterminer l'action à entreprendre lorsque  $0.3 < \zeta_m < 0.8$ , il est possible d'utiliser la position du maximum du vecteur  $|\psi_m|$  pour déterminer s'il est contenu dans l'intervalle de description, i.e. les indices entre lesquels le pic est défini, d'un pic préalablement trouvé (i.e. qu'il y a corrélation).

1. Si  $\zeta_m > 0.3$  et qu'il y a corrélation avec un vecteur dans  $\Psi_s$ , alors ce vecteur décrit un pic avec chevauchement et les 2 premiers vecteurs propres pour lesquels cette corrélation est observée ( $\psi_m$  et un deuxième) sont conservés. Les vecteurs propres corrélés subséquents sont rejetés.
2. Si  $\zeta_m > 0.3$  et qu'aucune corrélation avec d'autres vecteurs propres est observée, alors  $\psi_m$  est ajouté à  $\Psi_s$  et un intervalle de description est noté.

### 5.4.2-E Méthode hybride

La méthode retenue de sélection des vecteurs propres pour  $\mathbf{G}_3$  est une méthode hybride entre la méthode de sélection par multiplication et de la méthode sélection par indice de sommation qui utilise de plus la classification des  $\psi_m$ . Son fonctionnement est détaillé à la figure 5.24.

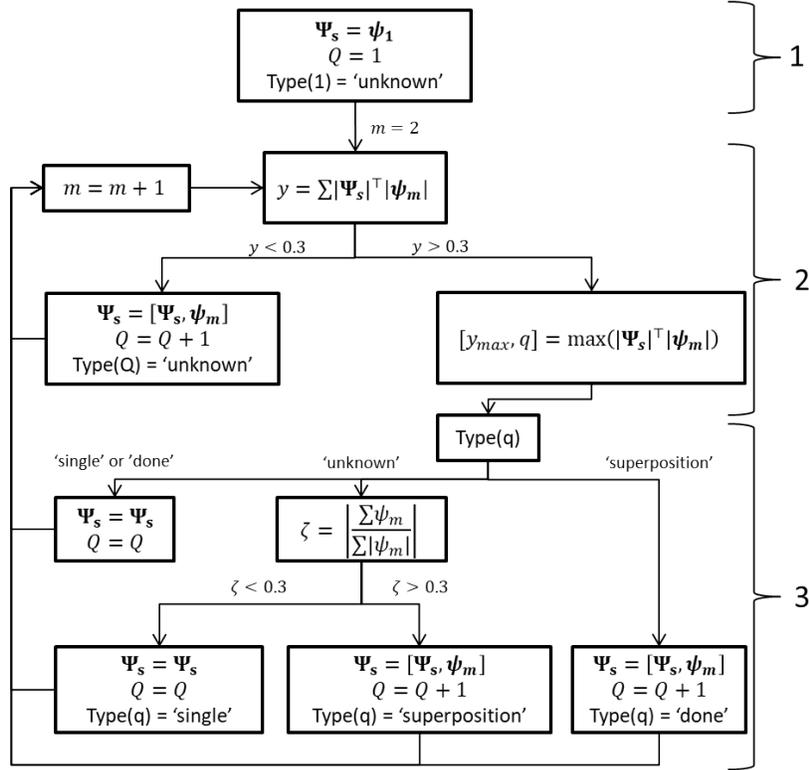


FIGURE 5.24 – Schéma fonctionnel de l’algorithme de sélection des vecteurs propres hybride.

1. **Initialisation** : On suppose ici que les vecteurs propres sont triés selon l’ordre décroissant de la valeur propre associée. On conserve alors le premier vecteur propre dans le sous-espace source  $\Psi_s$ . Initialement, on ne connaît pas le type de pic décrit par ce vecteur propre. On analyse ensuite le vecteur propre suivant.
2. **Test de corrélation** : On effectue le test de corrélation par multiplication pour le vecteur propre  $\psi_m$ . Si  $\psi_m$  n’est pas corrélé à  $\Psi_s$ , alors on ajoute celui-ci à l’espace source et on assigne que le type de pic de ce vecteur est inconnu. Si  $\psi_m$  est corrélé à  $\Psi_s$ , alors on trouve le vecteur  $\psi_q$  contenu dans  $\Psi_s$  qui est responsable de cette corrélation.
3. **Test par l’indice de sommation** : Si le  $\psi_q$  trouvé correspond à un pic inconnu, alors le test de l’indice de sommation est effectué. Un chevauchement peut alors être détecté, signifiant que 2 vecteurs corrélés à  $\psi_q$  doivent être ajoutés à  $\Psi_s$ . Autrement,  $\psi_q$  décrit un pic unique, ce qui signifie qu’on ne conserve aucun  $\psi_m$  corrélé avec  $\psi_q$ .

## 5.5 Choix du type de conditionnement utilisé

Deux méthodes ont été présentées pour former le PSG, i.e. par conditionnement gaussien et par conditionnement rectangulaire. La figure 5.25 montre un signal contenant deux pics et les figures 5.26-(a) et (b) montrent les PSG obtenus avec les méthodes proposées.

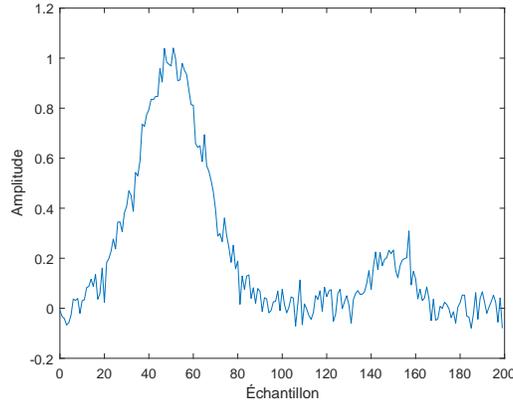


FIGURE 5.25 – Signal ayant un SNR de 26 dB pour lequel  $\boldsymbol{\tau} = [50, 150]$ ,  $\boldsymbol{a} = [1, 0.2]$  et  $\boldsymbol{w} = [15, 10]$ .

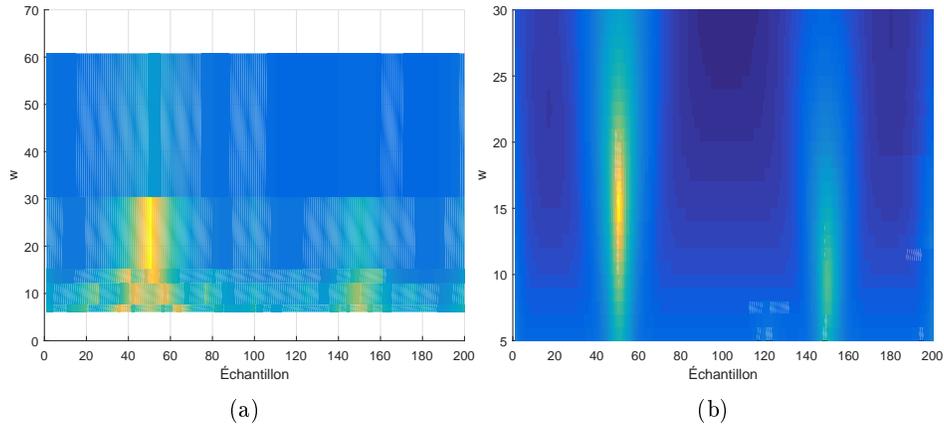


FIGURE 5.26 – Courbes de niveau du PSG du signal de la figure 5.25 obtenu avec le conditionnement (a) rectangulaire ; (b) gaussien.

On remarque que le PSG obtenu par conditionnement rectangulaire a une allure segmentée et n'offre pas une très bonne discrétisation selon  $w$ . En effet, le nombre d'éléments contenu dans  $w$  est limité puisqu'il est nécessaire que le nombre d'échantillons de chaque fenêtre soit un diviseur entier du nombre de points du signal. Le deuxième inconvénient à utiliser une approche par fenêtrage est que la juxtaposition des multiples segments résulte en un PSG qui contient des maximums locaux à d'autres positions que celles désirées. Ainsi, seule la méthode sans fenêtrage et avec conditionnement gaussien  $\mathbf{G}_3$  sera conservée pour les comparaisons finales.

## 5.6 Interprétation du pseudo-spectrogramme

Soit le signal  $\mathbf{x}$  étudié précédemment montré à la figure 5.27 pour lequel  $K = 5$ ,  $\boldsymbol{\tau} = [30, 60, 120, 180, 225]^\top$ ,  $\mathbf{w} = [10, 10, 14, 10, 6]^\top$ , SNR = 26 dB et  $\mathbf{a} = [1, 0.8, 0.7, 0.1, 0.6]^\top$ .

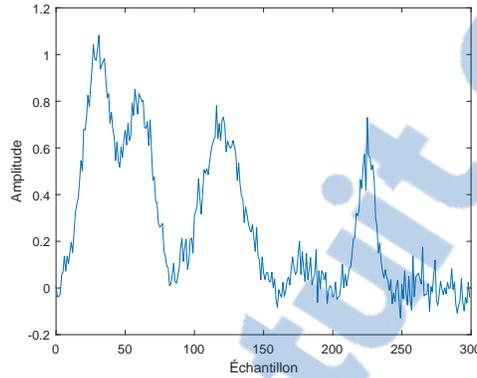


FIGURE 5.27 – Signal simulé pour lequel  $\boldsymbol{\tau} = [30, 60, 120, 180, 225]^\top$ ,  $\mathbf{w} = [10, 10, 14, 10, 6]^\top$ ,  $\mathbf{a} = [1, 0.8, 0.7, 0.1, 0.6]^\top$  et SNR = 26 dB.

Le PSG est obtenu avec  $\mathbf{w} = [5, 6, \dots, 30]^\top$ ,  $L = M = 300$  et le conditionnement gaussien. Il est montré à la figure 5.28. Ici, la méthode hybride de sélection des vecteurs propres est utilisée. Les figures 5.28-(a) et (b) montrent le même PSG affiché différemment.

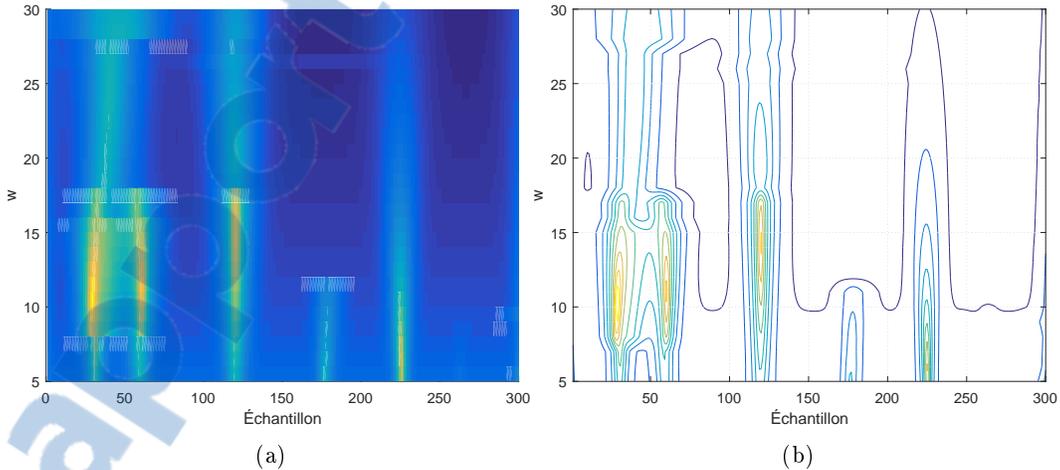


FIGURE 5.28 – (a) Surface; (b) Courbes de niveau du PSG du signal de la figure 5.27.

On observe que le PSG contient bien des maximums aux positions  $\boldsymbol{\tau} = [30, 60, 120, 180, 225]^\top$  tel que désiré. À l'exception de  $\tau_k = 180$ , ces pics sont d'amplitude plus élevée aux  $\mathbf{w}$  désirés. Il est attendu que la détection pour  $\tau_k = 180$  soit légèrement erronée puisque le SNR effectif pour ce pic est inférieur à 26 dB ( $a_4 < a_1$  et variance du bruit identique).

La section suivante présente les techniques utilisées pour isoler les paramètres recherchés à partir du PSG précédemment calculé.

### 5.6.1 Détection de la position

On obtient le PSG montré à la figure 5.29-(b) lors de l'analyse du signal de la figure 5.29-(a) ayant un SNR de 60 dB. Dans cet exemple,  $K = 2$ ,  $\boldsymbol{\tau} = [100, 250]^\top$ ,  $\boldsymbol{w} = [25, 15]^\top$  et  $\boldsymbol{a} = [1, 0.2]^\top$ . Le PSG contient deux maximums pour  $\hat{\boldsymbol{\tau}} = [100, 250]^\top$  et  $\hat{\boldsymbol{w}} = [25, 15]^\top$  ce qui implique une détection parfaite. On note que le PSG des pics est beaucoup plus étroit sur l'axe des positions, i.e. les échantillons, que sur l'axe des largeurs.

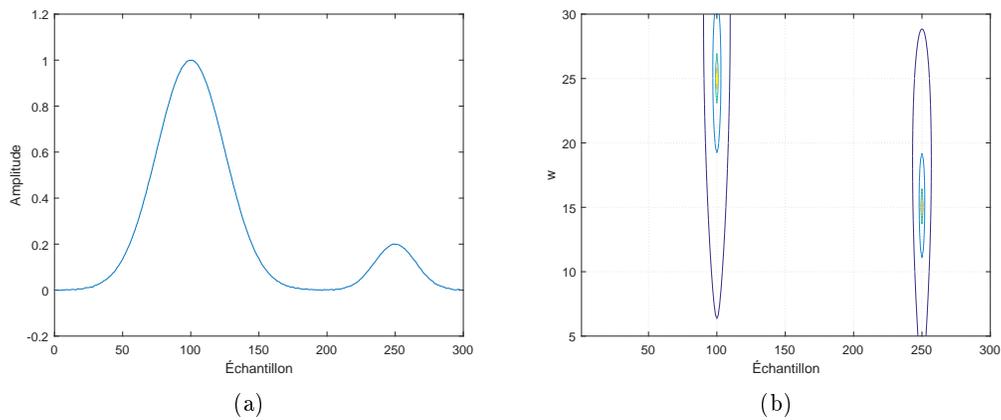


FIGURE 5.29 – (a) Signal pour lequel  $K = 2$ ,  $\boldsymbol{\tau} = [100, 250]^\top$ ,  $\boldsymbol{w} = [25, 15]^\top$ ,  $\boldsymbol{a} = [1, 0.2]^\top$  et SNR = 60 dB. (b) PSG résultant.

Si le SNR diminue à 26 dB, alors  $\hat{\boldsymbol{\tau}} = [100, 250]^\top$  et  $\hat{\boldsymbol{w}} = [25, 14]^\top$ . On observe que le PSG demeure plus étroit et précis en position qu'en largeur.

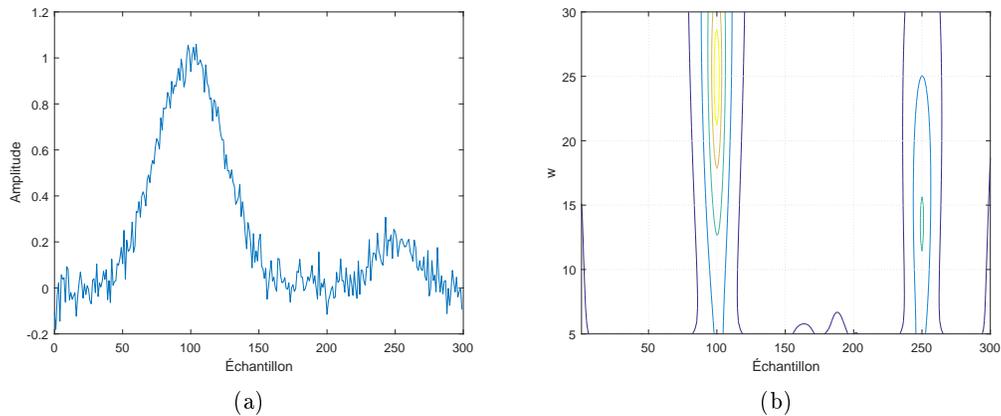


FIGURE 5.30 – (a) Signal de la figure 5.29 où le SNR vaut 26 dB. (b) PSG résultant.

Pour analyser le PSG, il est donc préférable de débiter par l'analyse des positions pour obtenir d'abord l'approximation du nombre de pics,  $\hat{K}$ , et leur position,  $\hat{\tau}$ .

Pour déterminer ces informations, 3 méthodes sont proposées. Il s'agit de la méthode par maximum, par multiplication et par sommation. Ces méthodes sont présentées et comparées à l'annexe F. Cette comparaison permet de déterminer qu'il est préférable d'utiliser la méthode par sommation. Pour ce faire, on utilise la somme du PSG pour chaque échantillon tel que :

$$\Delta_{\text{sum}} = \left[ \sum_{w=1}^W \delta_{(w,1)}, \sum_{w=1}^W \delta_{(w,2)}, \dots, \sum_{w=1}^W \delta_{(w,M)} \right] \quad (5.18)$$

Cette technique est possible, car le PSG ne contient pas uniquement des impulsions aux coordonnées  $[\tau_k, w_k]$ . En effet, les différents  $\delta_w$  contiennent des maximums relatifs aux indices  $\tau$ . Ainsi, sommer les contributions des différents  $\delta$  permet la distinction des positions des pics dans  $\mathbf{x}$ . Le résultat obtenu avec le signal de la figure 5.27 est montré à la figure 5.31.

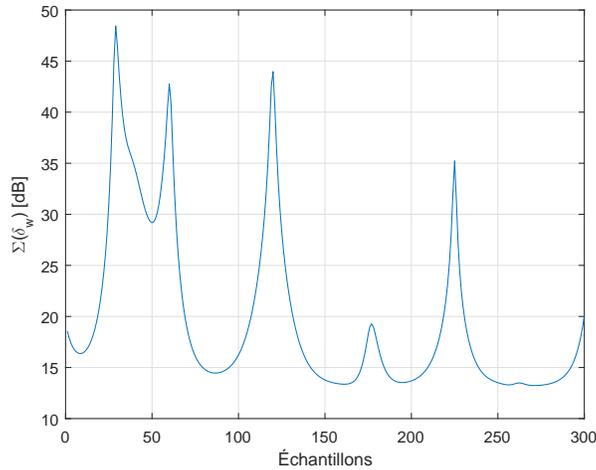


FIGURE 5.31 – Vecteur d'analyse par la somme,  $\Delta_{\text{sum}}$ , pour le signal de la figure 5.27.

On obtient une approximation adéquate de la position des pics désirés soit :

$$\begin{aligned} \tau &= [30, 60, 120, 180, 225]^\top \\ \hat{\tau} &= [29, 60, 120, 178, 225]^\top. \end{aligned} \quad (5.19)$$

Cette technique permet de minimiser l'impact d'une fausse détection ponctuelle puisque celle-ci sera de faible amplitude par rapport à la sommation des détections obtenues pour les vrais pics. Indirectement, ceci signifie aussi que les pics bruités de faible amplitude sont associés à des impulsions plus petites dans  $\Delta_{\text{sum}}$ . En effet, à la figure 5.31, l'amplitude à  $m = 178$  est d'environ 18 dB alors qu'elle est de 48 dB à l'indice  $m = 29$  par exemple.

### 5.6.2 Détection de la largeur

L'utilisation de  $\Delta_{\text{sum}}$  permet d'estimer  $\hat{K}$  et  $\hat{\tau}$ . Il est aussi nécessaire d'approximer la largeur,  $\hat{w}$ , des pics détectés. Pour ce faire, il est possible d'analyser directement le PSG aux indices  $\hat{\tau}$  ou encore d'analyser la différence entre le PSG aux indices  $\hat{\tau}$  par rapport aux indices adjacents.

La méthode directe consiste à estimer  $\hat{w}_k$  comme :

$$\hat{w}_k = w_n \rightarrow n = \max [\delta_{(1, \hat{\tau}_k)}, \delta_{(2, \hat{\tau}_k)}, \dots, \delta_{(W, \hat{\tau}_k)}] \quad (5.20)$$

ce qui est équivalent à choisir  $w_n$  associé au pseudo-spectre ayant la plus grande amplitude à l'indice  $\tau_k$ .

### 5.6.3 Détection de l'amplitude

Il ne reste qu'à obtenir  $\hat{\mathbf{a}}$  puisque les estimations  $\hat{K}$ ,  $\hat{\tau}$  et  $\hat{w}$  ont été calculées précédemment. À cette fin, quatre méthodes sont proposées et comparées à l'annexe F. Cette comparaison permet de déterminer qu'il est préférable d'utiliser la méthode par optimisation. On ne conserve pas la méthode par valeur propre même si celle-ci permet une meilleure quantification de l'amplitude que la mesure directe aux indices  $\tau_k$  puisqu'elle ne fonctionne pas lorsque deux pics se chevauchent.

#### Méthode par optimisation

Cette technique utilise un optimiseur pour estimer  $\hat{\mathbf{a}}$ . L'approximation  $\hat{\mathbf{a}}$  obtenue à partir de la méthode directe est donnée à un optimiseur comme point de départ. Celui-ci utilise la méthode du simplex [35] pour minimiser la différence entre la combinaison linéaire de  $\hat{K}$  modèles gaussiens et le signal  $\mathbf{x}$ . Les paramètres  $\hat{K}$ ,  $\hat{\tau}$  et  $\hat{w}$  sont utilisés comme paramètres initiaux de ces modèles. L'avantage de cette technique est de permettre une bonne résolution des amplitudes des pics chevauchés et bruités. Son désavantage est son implémentation plus complexe.

## 5.7 Conclusion

Dans ce chapitre, l'algorithme MUSIC a été adapté à la VC. L'algorithme développé génère  $W$  pseudo-spectres,  $\delta_w$ , pour former le PSG,  $\Delta$ . La méthode retenue utilise le conditionnement gaussien,  $\mathbf{G}_3$ , adapté selon le  $w$  recherché pour former chaque  $\mathbf{Z}_w$ . Les vecteurs propres de la matrice  $\mathbf{Z}_w$  résultante sont alors triés pour former le sous-espace source avec l'algorithme hybride élaboré en fonction des observations présentées à la section 5.2 sur la formation des vecteurs propres.  $L$  modèles gaussiens  $\nu_\tau$  sont alors projetés dans le sous-espace bruit pour obtenir  $\delta_w$ . L'amplitude de chaque  $\delta_w$  est alors modifiée selon  $w$  pour compenser l'effet de  $w$  sur l'amplitude des pseudo-spectres.

Le PSG ainsi obtenu est d'abord analysé en fonction de la position par la méthode de sommation. Une fois le nombre de pics et leur position obtenus, il est possible de déterminer  $\mathbf{w}$  directement et  $\mathbf{a}$  à l'aide de la technique par optimisation. Cette version de l'algorithme MUSIC proposé permet donc de caractériser les pics contenus dans un signal bruité automatiquement. Cette technique fonctionne lorsqu'un seul cycle est conservé, mais il est possible d'utiliser plus d'un cycle pour former la matrice d'entrée  $\mathbf{X}$  lorsque le SNR diminue.

Un algorithme par conditionnement rectangulaire  $\mathbf{G}_1$  a aussi été présenté et analysé. Les performances sont inférieures avec ce type de conditionnement lorsqu'il y a chevauchement. Par contre, celui-ci permet une sélection plus simple des vecteurs propres et permet aussi la caractérisation de pics décrits partiellement dans le signal. Puisque les pics de VC sont entièrement décrits dans le signal, il est possible et préférable d'utiliser  $\mathbf{G}_3$ . Pour une autre application où cette hypothèse n'est pas respectée, il faudrait alors utiliser  $\mathbf{G}_1$ , avec ou sans segmentation.

# Chapitre 6

## Résultats et comparaisons

Pour valider les performances de l'algorithme développé, celui-ci est comparé aux algorithmes du chapitre 1 qui ont la même fonction que celui-ci. L'analyse sera effectuée d'abord sur des signaux simulés sans CF. Ensuite, l'algorithme MUSIC proposé sera utilisé de pair avec l'algorithme de suppression de la CF sur des courbes de VC expérimentales.

### 6.1 Méthodes comparées

L'algorithme MUSIC proposé sera comparé sur plusieurs aspects : l'exactitude de la quantité de pics détectés, la précision de la mesure de position de ceux-ci et la fidélité du signal reconstruit à partir des caractéristiques trouvées.

#### 6.1.1 Méthodes de détection de la position des pics

Seules 3 techniques avaient été retenues au chapitre 1 pour la détection de la position des pics. Il s'agit de la dérivée avec lissage SG, avec filtre à phase nulle et l'analyse de la  $n^{\text{ième}}$  dérivée. Cette dernière est instable lorsque les signaux sont bruités, mais permet de localiser des pics lorsque la CF est présente. Puisque la CF est retirée pour MUSIC, il n'y a plus d'avantages à utiliser cette méthode. Les méthodes qui seront comparées pour la détection de la position sont les suivantes.

1. **MUSIC proposé** : L'algorithme développé et présenté au chapitre précédent détecte les pics d'abord en fonction de la position. Ainsi, la comparaison sera d'abord effectuée à savoir si celui-ci conserve le bon nombre de pics et s'ils sont adéquatement positionnés. Un seul cycle est utilisé ( $C = 1$ ) sauf si précisé autrement.
2. **Dérivée avec lissage SG (DLSG)** : L'algorithme Savitsky-Golay, présenté à la section 1.5.2, est une technique qui permet de déterminer la position des pics. Un deuxième seuil a été ajouté lors de la détection d'un passage par zéro de la dérivée. Il est nécessaire que l'amplitude du signal filtré soit supérieure à 3% du maximum du signal pour qu'une

détection soit considérée valide. Ceci limite la quantité de fausses détections obtenues avec cette méthode.

3. **Dérivée avec lissage par filtre à phase nulle (DLPN)** : Le filtre à phase nulle, présenté à la section 1.5.2, permet de déterminer la position des pics. Pour limiter le nombre de fausses détections, un deuxième seuil identique à celui utilisé avec la méthode DLSG est utilisé.

### 6.1.2 Méthodes de caractérisation du signal

Afin d'interpréter correctement les courbes de VC, il faut connaître la position, le nombre de pics, l'amplitude et la largeur de ceux-ci. Une seule technique a été retenue au chapitre 1 pour caractériser les signaux automatiquement, i.e. la technique de l'ajustement de gaussienne présentée à la section 1.5.5. Cette méthode consiste à optimiser itérativement un modèle pour reconstruire le signal initial. Bien que celle-ci soit versatile, les résultats dépendent du conditionnement initial. En effet, il est requis de définir le nombre de pics ainsi que la position  $\tau_1$ , la largeur  $w_1$  et l'amplitude  $a_1$  utilisées lors de la première itération. Différentes versions de l'algorithme d'ajustement de gaussienne sont donc utilisées à des fins de comparaison pour lesquelles seules les conditions initiales diffèrent ( $K, \tau_1, w_1, a_1$ ).

1. **MUSIC proposé** : L'interprétation du PSG présenté à la section 5.6 permet de caractériser un signal contenant des gaussiennes de largeurs et d'amplitudes variables. Un seul cycle est utilisé ( $C = 1$ ) sauf si précisé autrement.
2. **Optimisation aveugle** : On utilise la méthode d'ajustement de gaussienne en supposant que l'on connaît seulement le nombre de pics  $K$  au préalable. Le vecteur  $\tau_1$  est défini comme la position du maximum pour chaque fenêtre de  $\frac{M}{K}$  points. Le vecteur  $\mathbf{a}_1$  est défini comme les valeurs du signal  $i_p$  aux indices  $\tau_1$ . Le vecteur  $\mathbf{w}_1$  est initialisé à une valeur de 10 pour chaque  $K$  pics.
3. **Optimisation initialisée avec DLSG** : On utilise ici les estimations  $\hat{K}$  et  $\hat{\tau}$  obtenues avec la méthode DLSG comme point de départ. Le vecteur  $\mathbf{a}_1$  est défini comme l'amplitude du signal  $i_p$  aux indices  $\hat{\tau}$ . Le vecteur  $\mathbf{w}_1$  est initialisé à une valeur de 10 pour chaque  $\hat{K}$  pics.
4. **Optimisation initialisée avec DLPN** : On utilise ici les estimations  $\hat{K}$  et  $\hat{\tau}$  obtenues avec la méthode DLPN comme point de départ. Le vecteur  $\mathbf{a}_1$  est défini comme l'amplitude du signal  $i_p$  aux indices  $\hat{\tau}$ . Le vecteur  $\mathbf{w}_1$  est initialisé à une valeur de 10 pour chaque  $\hat{K}$  pics.
5. **Optimisation initialisée avec MUSIC** : Il est possible d'utiliser le résultat obtenu par l'algorithme MUSIC proposé comme point initial pour l'ajustement de modèle. En effet, l'algorithme développé permet d'obtenir  $\hat{K}, \hat{\tau}, \hat{\mathbf{w}}$  ainsi que  $\hat{\mathbf{a}}$ . Ceci permet de lancer l'optimisation à un point près de la solution optimale.

### 6.1.3 Méthodes de comparaisons

Différentes métriques sont utilisées dans ce chapitre pour comparer les résultats obtenus avec les résultats attendus. Soit le vecteur contenant une série de gaussiennes centrées sur  $\boldsymbol{\tau}$  :

$$\mathbf{i}_p = \sum_{k=1}^K a_k \left[ e^{-\frac{T-\tau_k}{2w_k^2}}, e^{-\frac{2T-\tau_k}{2w_k^2}}, \dots, e^{-\frac{MT-\tau_k}{2w_k^2}} \right]^\top. \quad (6.1)$$

Si du bruit gaussien à moyenne nulle,  $\boldsymbol{\eta}$ , est ajouté à ce signal, alors on obtient le vecteur simulé :

$$\mathbf{x} = \mathbf{i}_p + \boldsymbol{\eta}. \quad (6.2)$$

Les méthodes mentionnées ci-haut permettent d'obtenir les estimations de  $\hat{K}$ ,  $\hat{\boldsymbol{\tau}}$  et  $\hat{\mathbf{i}}_p$ . Ainsi, il est possible de comparer :

1. La distance euclidienne moyenne : il s'agit de la moyenne des distances obtenues entre les vecteurs  $\mathbf{i}_p$  et  $\hat{\mathbf{i}}_p$ . Celle-ci est nulle si les deux vecteurs sont identiques. Si  $N$  signaux  $\mathbf{x}_n$  sont générés, elle est définie comme :

$$\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sqrt{\sum_{m=1}^M \left( \hat{\mathbf{i}}_p(m) - \mathbf{i}_p(m) \right)^2}. \quad (6.3)$$

2. L'erreur moyenne sur la position : soit  $N$  signaux  $\mathbf{x}_n$  générés aléatoirement, alors l'erreur moyenne sur la position est définie comme :

$$\frac{1}{KN} \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K |\hat{\boldsymbol{\tau}}(k, n) - \boldsymbol{\tau}(k, n)| \quad (6.4)$$

3. Le nombre moyen de pics détectés : soit  $N$  signaux  $\mathbf{x}_n$  générés aléatoirement, alors le nombre moyen de pics détectés est défini comme :

$$\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left( \hat{K}_n - K_n \right) \quad (6.5)$$

4. Le pourcentage des positionnements à  $\pm d$  échantillons : soit  $N$  signaux  $\mathbf{x}_n$  générés aléatoirement, alors ce pourcentage est défini comme :

$$\left( \frac{1}{KN} \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K (|\hat{\boldsymbol{\tau}}(k, n) - \boldsymbol{\tau}(k, n)| \leq d) \right) \times 100\% \quad (6.6)$$

## 6.2 Signaux simulés - Pics isolés

La comparaison des algorithmes sera d'abord effectuée sur des signaux simulés  $\mathbf{x}$ .  $N$  signaux pseudo-aléatoires sont générés pour chaque SNR analysé. Pour chaque  $n$  signal,  $\mathbf{a}$ ,  $\boldsymbol{\tau}$  et  $\mathbf{w}$  sont choisis aléatoirement entre des limites définies pour s'assurer que le signal est valide.

### 6.2.1 Pic unique

On génère  $N = 500$  signaux de  $M = 200$  points où  $K = 1$  pour chaque SNR. La variable aléatoire  $\tau_1 \sim U([50, 150])$  est obtenue à partir d'une distribution uniforme bornée entre 50 et 150. Similairement,  $a_1 \sim U([0.1, 1])$  et  $w_1 \sim U([5, \frac{100 - |\tau_k - 100|}{4}])$ . La définition de  $w$  permet de s'assurer que le pic est entièrement décrit dans  $\mathbf{x}$ .

L'évolution de la distance euclidienne en fonction du SNR est montrée à la figure 6.1.

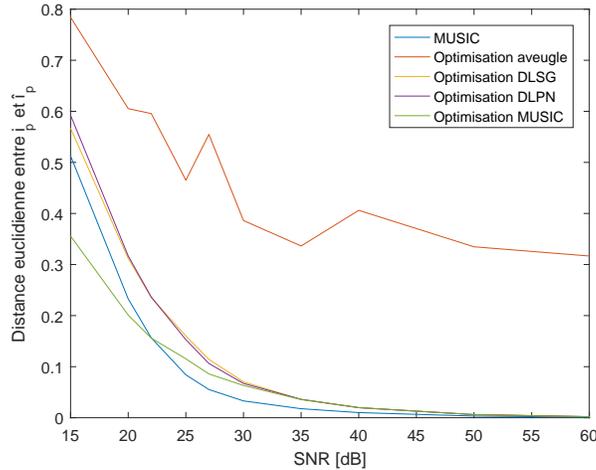


FIGURE 6.1 – Comparaison en fonction du SNR des distances euclidiennes entre le vecteur simulé contenant un seul pic et la reconstruction obtenue avec les différents algorithmes de la section 6.1.2 lorsque  $C = 1$ .

On note que l'algorithme MUSIC proposé permet la meilleure reconstruction de  $\mathbf{i}_p$  jusqu'à environ 22 dB de SNR. Pour les SNR inférieurs à 22 dB, c'est l'optimisation à partir des paramètres obtenus par MUSIC qui offre la meilleure reconstruction. Dans toute la plage analysée, l'algorithme développé est meilleur que les algorithmes normalement utilisés selon cette métrique. Il peut paraître étrange que les résultats obtenus avec l'optimiseur initialisé par MUSIC soit inférieurs aux résultats directement obtenus avec MUSIC lorsque le SNR est supérieur à 22 dB. En effet, ceci signifie que l'optimiseur trouve un minimum local où la distance est supérieure par rapport à son état initial. Ce phénomène est normal puisque l'optimiseur tente de minimiser la distance entre  $\hat{\mathbf{i}}_p$  et  $\mathbf{x}$  alors que la distance euclidienne est donnée comme la différence entre  $\hat{\mathbf{i}}_p$  et  $\mathbf{i}_p$ . Le bruit pousse ainsi l'optimisation à converger vers une solution inférieure à la solution de MUSIC.

On observe aussi que la méthode par optimisation aveugle est bien moins performante que les autres méthodes. Ceci est causé par l'instabilité de l'optimisation lorsque les paramètres initiaux sont mal choisis, ce qui arrive fréquemment lorsque ceux-ci sont choisis aveuglément. Il en résulte des résultats ayant une grande variance et pour lesquels la moyenne n'est pas parfaitement capturée avec 500 itérations.

Si le nombre de cycles utilisés,  $C$ , est augmenté, alors on obtient les résultats à la figure 6.2. Pour les autres algorithmes, la moyenne des  $C$  répétitions est utilisée, ce qui réduit le bruit superposé au signal.

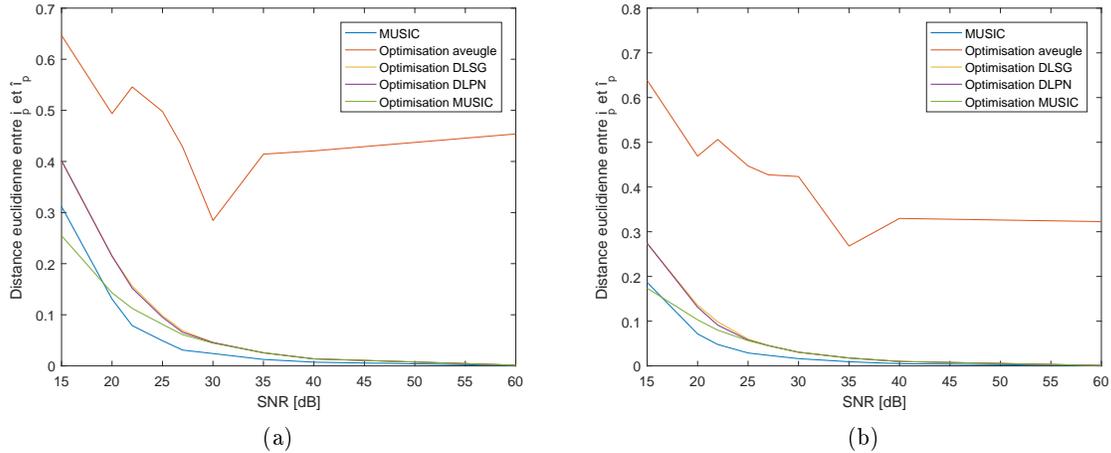


FIGURE 6.2 – Comparaison en fonction du SNR des distances euclidiennes entre le vecteur simulé et la reconstruction obtenue avec les différents algorithmes lorsque (a)  $C = 2$ ; (b)  $C = 4$ .

On note que l'utilisation de plusieurs cycles permet de réduire la distance entre  $\mathbf{i}_p$  et  $\hat{\mathbf{i}}_p$  pour les faibles SNR. En effet, pour  $C = 1$ , la distance euclidienne est inférieure à 0.1 pour les SNR supérieurs à 24 dB, alors que pour  $C = 2$  et  $C = 4$ , cela est vrai pour les SNR supérieurs à 21 et 18 dB respectivement. Ainsi, augmenter le nombre de cycles conservé permet d'améliorer les performances pour les signaux bruités. L'amélioration observée est similaire pour toutes les techniques. Ceci signifie qu'utiliser plusieurs cycles avec l'algorithme MUSIC semble avoir un effet comparable à utiliser la moyenne des  $C$  cycles.

L'erreur moyenne de l'approximation de la position obtenue en fonction du SNR est montrée à la figure 6.3. On note que l'algorithme MUSIC et l'optimisation initialisée par MUSIC permettent le positionnement le plus précis entre toutes les méthodes. MUSIC se distingue davantage face aux méthodes uniquement utilisées pour le positionnement et le dénombrement (DLSG et DLPN) que des méthodes utilisant l'optimiseur. En effet, la moyenne de l'erreur de l'approximation de la position est non-nulle pour la méthode DLSG, nulle jusqu'à 40 dB pour DLPN et nulle jusqu'à 30 dB pour MUSIC. Il est important de noter que la valeur maximale

observée est de 1.1 échantillons, ce qui signifie que toutes les méthodes sont relativement précises pour positionner le pic contenu dans le signal simulé.

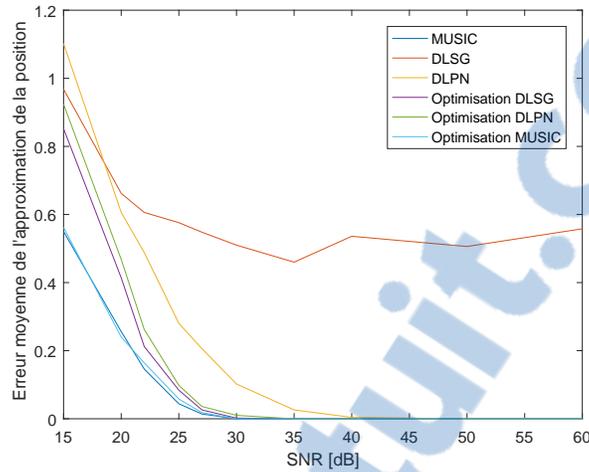


FIGURE 6.3 – Comparaison en fonction du SNR de l’erreur de l’approximation de la position obtenue avec les différents algorithmes pour un signal simulé contenant un seul pic.

Finalement, le nombre moyen de pics détectés obtenus en fonction du SNR est montré à la figure 6.4. On remarque que l’algorithme MUSIC ne surestime pas le nombre de pics contenu dans le signal. En effet, pour toute la plage de SNR analysée, l’algorithme MUSIC détecte uniquement un seul pic. Ce n’est pas le cas avec les algorithmes DLSG et DLPN. En effet, ceux-ci commencent à surestimer le nombre de pics pour les signaux pour lesquels le SNR est inférieur à 30 dB. Pour un SNR de 25 dB, ceux-ci détectent en moyenne un pic en trop et en détectent trois en trop lorsque le SNR vaut 15 dB. L’algorithme MUSIC permet donc de limiter le nombre de fausses détections.

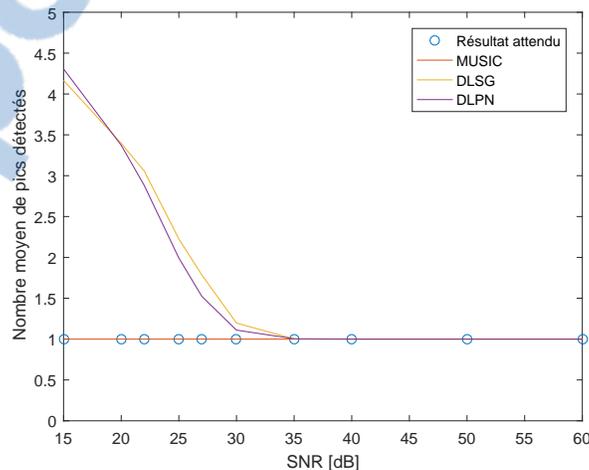


FIGURE 6.4 – Comparaison en fonction du SNR du nombre moyen de pics détectés avec les différents algorithmes pour un signal simulé contenant un seul pic.

### 6.2.2 Pics d'amplitudes différentes

On génère  $N = 300$  signaux pseudo-aléatoires de  $M = 200$  points où  $K = 2$  pour chaque SNR. On utilise les vecteurs  $\boldsymbol{\tau} \sim [U([35, 85]), U([115, 165])]^\top$  et  $\boldsymbol{a} \sim [1, U([0.1, 0.4])]^\top$ . Le vecteur  $\boldsymbol{w}$  est alors choisi aléatoirement pour chaque  $n$  signal de manière à s'assurer que le pic est entièrement décrit dans  $\boldsymbol{x}$  sans causer de chevauchement important. La figure 6.5 montre un exemple d'un tel signal pseudo-aléatoire.

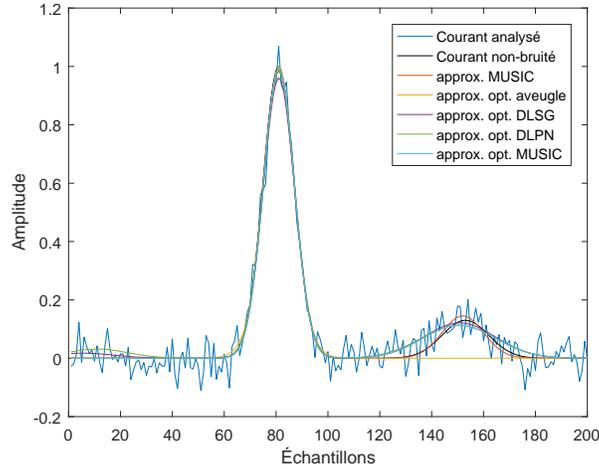


FIGURE 6.5 – Exemple de signal aléatoirement généré contenant deux pics ayant un SNR de 26 dB et superposition des reconstructions de celui-ci selon les différentes méthodes.

La distance euclidienne obtenue en fonction du SNR est montrée à la figure 6.6.

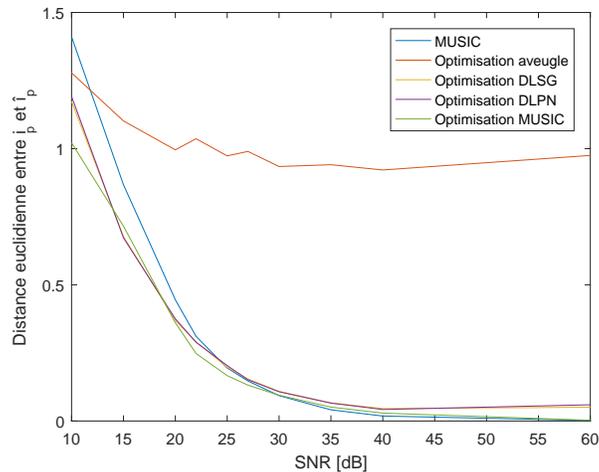


FIGURE 6.6 – Comparaison en fonction du SNR des distances euclidiennes entre le vecteur simulé contenant deux pics d'amplitude distincte et la reconstruction obtenue selon les différents algorithmes.

Les résultats obtenus avec les différentes méthodes sont similaires dans ce cas. L'algorithme

MUSIC permet la meilleure caractérisation pour les signaux ayant un SNR supérieur à 30 dB. Entre 20 et 30 dB, c'est la méthode d'optimisation à partir des paramètres de MUSIC qui offre les meilleurs résultats. Pour toutes les méthodes, la précision de la caractérisation du signal diminue considérablement lorsque le SNR est inférieur à 20 dB.

Le nombre moyen de pics détectés obtenu en fonction du SNR est montré à la figure 6.7.

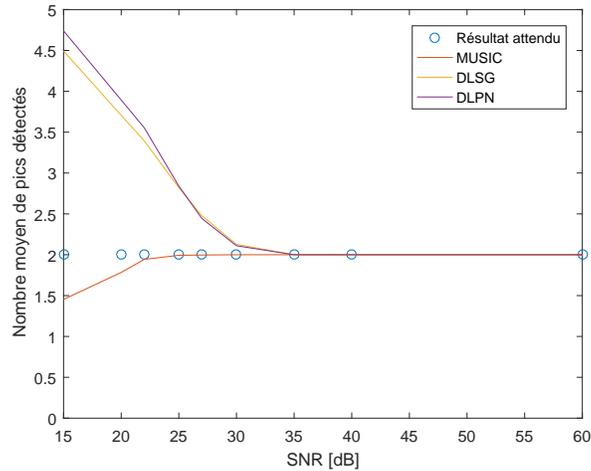


FIGURE 6.7 – Comparaison en fonction du SNR du nombre moyen de pics détectés avec les différents algorithmes pour un signal simulé contenant deux pics d'amplitude distincte.

Encore une fois, on note que MUSIC estime correctement le nombre de pics pour les SNR supérieurs à 25 dB. En deçà de cette valeur, l'algorithme a tendance à sous-estimer le nombre de gaussiennes. En effet, pour un SNR de 15 dB, l'algorithme ne détecte pas l'un des deux pics une fois sur deux. Les autres algorithmes ont le comportement inverse, ils surestiment le nombre de pics lorsque le SNR est inférieur à 30 dB.

### 6.2.3 Pics avec chevauchement

On génère  $N = 300$  signaux pseudo-aléatoires de  $M = 200$  points où  $K = 2$  pour chaque SNR. On utilise les vecteurs  $\boldsymbol{\tau} \sim [75, U([88, 127])]^T$  et  $\boldsymbol{a} \sim [1, U([0.5, 0.8])]^T$ . Le vecteur  $\boldsymbol{w}$  est alors choisi aléatoirement pour chaque  $n$  signal de manière à s'assurer de la présence d'un chevauchement partiel aléatoire. La figure 6.8 montre deux exemples de signaux générés ainsi que la superposition des reconstructions de ceux-ci selon les différentes méthodes. À la figure 6.8-(a), les méthodes d'optimisation aveugle et initialisée avec DLSG ne détectent pas adéquatement la superposition. À la figure 6.8-(b), la distance euclidienne pour l'algorithme MUSIC vaut 0.411, alors qu'elle vaut environ 0.035 pour les autres méthodes. On note que l'approximation de  $\hat{\boldsymbol{\tau}}$  ainsi que de  $\hat{\boldsymbol{w}}$  sont erronées dans ce cas.

La distance euclidienne obtenue en fonction du SNR est montrée à la figure 6.9. On remarque



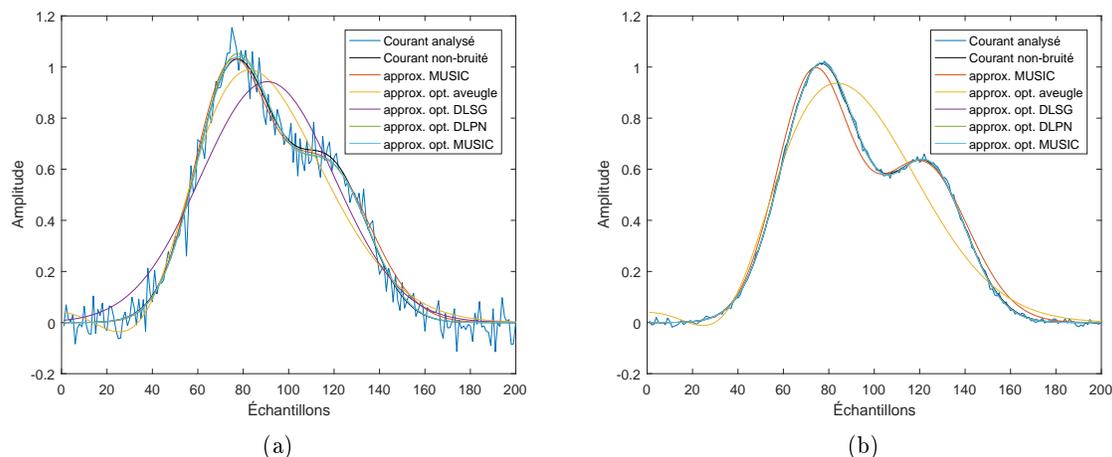


FIGURE 6.8 – Exemples de signaux aléatoirement générés contenant deux pics avec chevauchement et superposition des reconstructions de ceux-ci selon les différentes méthodes. Le SNR vaut (a) 26 dB et (b) 40 dB.

ici que la distance entre le signal simulé et la reconstruction est plus grande pour l’algorithme MUSIC que pour les autres techniques à l’exception de l’approximation aveugle. En effet, la moyenne obtenue pour un SNR élevé est d’environ 0.375, donc similaire à ce qu’il est possible d’observer à la figure 6.8-(b). Cette erreur est due principalement à la détection erronée de la position en présence de chevauchement. La figure 6.10-(a) montre que l’algorithme MUSIC est précis à  $\pm 1$  échantillons seulement 45 % du temps dans ce cas. Par contre, l’optimisation initialisée avec les paramètres détectés par MUSIC permet la meilleure reconstruction jusqu’à 25 dB de SNR.

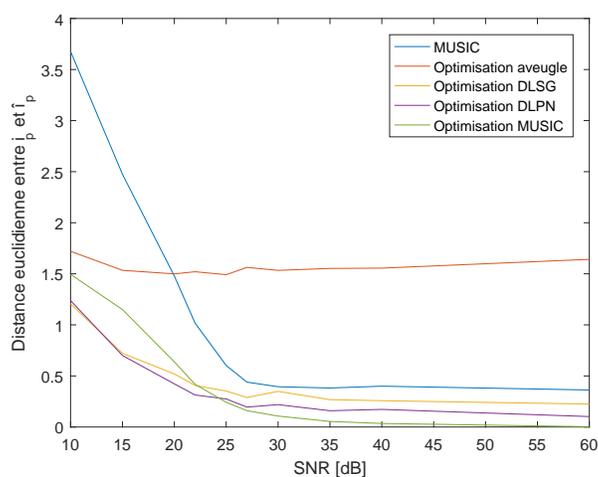


FIGURE 6.9 – Comparaison en fonction du SNR des distances euclidiennes entre le vecteur simulé contenant deux pics avec chevauchement et la reconstruction obtenue selon les différents algorithmes.

MUSIC positionne précisément les pics à  $\pm 3$  échantillons plus fréquemment que les autres techniques, mais n'arrive pas à positionner précisément ceux-ci en deçà d'un échantillon. Comme montré à la figure 6.10-(b), MUSIC permet d'obtenir  $\hat{\tau}$  à 3 échantillons de  $\tau$  dans plus de 97 % des cas pour les SNR supérieurs à 26 dB. Pour les méthodes DLSG et DLPN, les pourcentages sont de 79 et 90 % respectivement. L'optimiseur est donc plus souvent initialisé à des valeurs près de la solution attendue en utilisant les paramètres obtenus avec MUSIC.

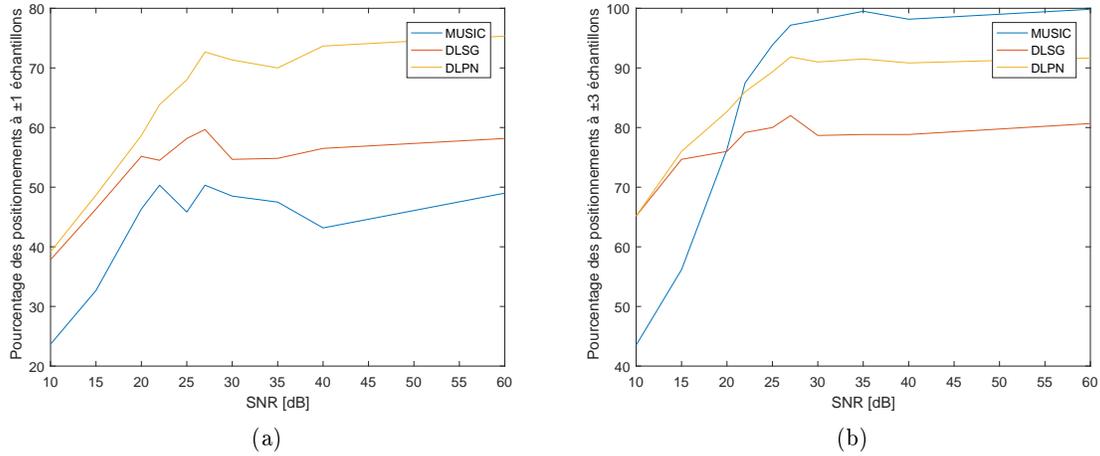


FIGURE 6.10 – Comparaison en fonction du SNR de la fréquence de positionnement en deçà de (a) 1 ; (b) 3 échantillons selon les différents algorithmes pour un signal contenant 2 pics avec chevauchement.

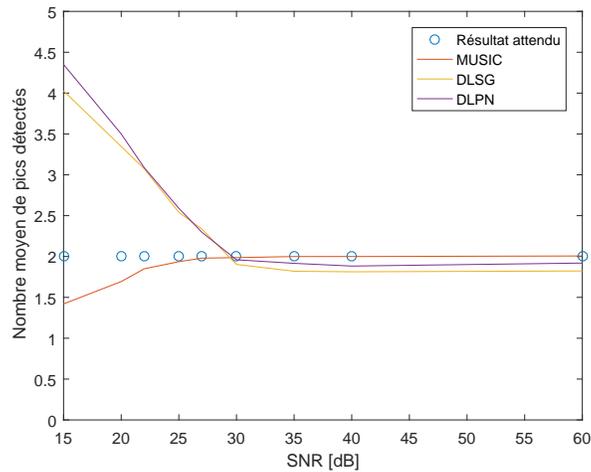


FIGURE 6.11 – Comparaison en fonction du SNR du nombre moyen de pics détectés avec les différents algorithmes pour un signal simulé contenant deux pics avec chevauchement.

La figure 6.11 montre la moyenne du nombre de pics détectés. On remarque que MUSIC détecte le bon nombre de pics, i.e. 2, pour les signaux ayant un SNR supérieur à 26 dB. Ce n'est pas le cas pour les méthodes DLSG et DLPN qui sous-estiment parfois le nombre de

pics dans la même situation. Un exemple d'un tel cas était montré à la figure 6.8-(a). De plus, comme observé précédemment, l'algorithme MUSIC tend à sous-estimer le nombre de pics en deçà de 26 dB, alors que les autres algorithmes ont le comportement inverse et surestiment le nombre de pics lorsque le SNR est sous 30 dB.

#### 6.2.4 Signal contenant 5 pics

Finalement, on observe les performances lorsque le signal contenant 5 pics analysé au chapitre précédent est utilisé. Ici,  $\boldsymbol{\tau} = [30, 60, 120, 180, 225]^\top$ ,  $\boldsymbol{w} = [10, 10, 14, 8, 6]^\top$  et  $\boldsymbol{a} = [1, 0.8, 0.7, 0.15, 0.6]^\top$ . Ce signal apparaît à la figure 6.12. Pour ce test, seul le bruit superposé au signal est modifié.

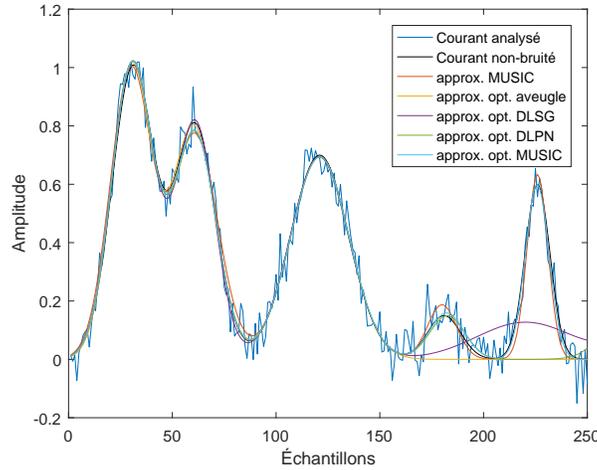


FIGURE 6.12 – Exemple de signal pour lequel  $\boldsymbol{\tau} = [30, 60, 120, 180, 225]^\top$ ,  $\boldsymbol{w} = [10, 10, 14, 8, 6]^\top$ ,  $\boldsymbol{a} = [1, 0.8, 0.7, 0.15, 0.6]^\top$  et SNR = 26 dB.

La figure 6.13 montre la distance euclidienne obtenue en fonction du SNR. On remarque d'abord que MUSIC ne permet pas d'obtenir une distance nulle pour les SNR élevés. En effet, puisque le signal comporte un chevauchement, la caractérisation est automatiquement légèrement erronée. L'utilisation de l'optimisation à partir des paramètres détectés permet d'améliorer les performances. On note aussi que la distance euclidienne obtenue avec les autres algorithmes est beaucoup plus élevée. En effet, l'augmentation du nombre de pics et du même coup du nombre de paramètres requis pour caractériser le signal pose problème à l'optimisation. Celle-ci tend alors à converger vers des solutions non optimales. Il faut noter ici que les méthodes DLPN et DLSG permettent de positionner adéquatement les pics, mais l'erreur initiale sur l'approximation de la largeur est problématique.

Finalement, la figure 6.14 montre le nombre moyen de pics détectés. L'algorithme MUSIC permet de bien détecter  $\hat{K}$  pour les signaux pour lequel le SNR est supérieur à 25 dB. Lorsque le SNR est inférieur à 25 dB, MUSIC tend à sous-estimer le nombre de pics. Dans ce cas, un

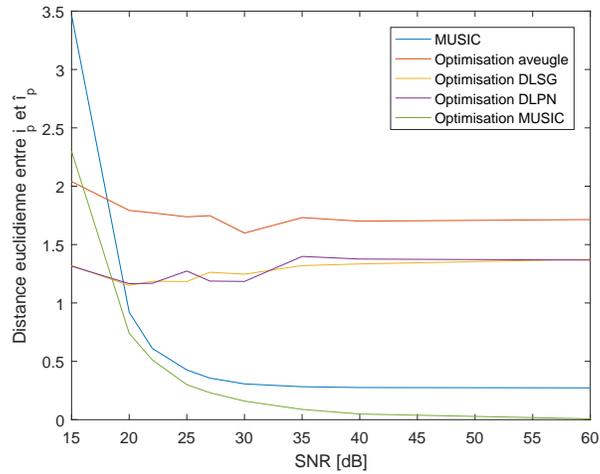


FIGURE 6.13 – Comparaison en fonction du SNR des distances euclidiennes entre le vecteur simulé contenant 5 pics et la reconstruction obtenue selon les différents algorithmes.

des deux pics se chevauchant ainsi que le pic de faible amplitude ne sont parfois pas détectés. Les autres algorithmes ne semblent pas surestimer le nombre de pics comme précédemment observé. En effet, puisque le signal ne comporte pas de segments nuls, le nombre de fausses détections est limité.

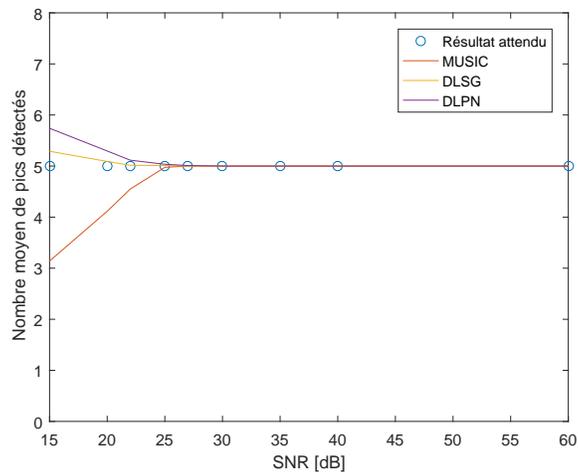


FIGURE 6.14 – Comparaison en fonction du SNR du nombre moyen de pics détectés selon les différents algorithmes pour un signal simulé contenant 5 pics.

### 6.2.5 Conclusion - pics isolés simulés

Lorsqu'il n'y a pas de chevauchement, l'algorithme MUSIC proposé permet de mieux caractériser le signal que les techniques d'optimisation initialisées par DLSG et DLPN. Cette méthode permet entre autres de ne pas surestimer le nombre de pics détectés lorsque le SNR diminue. De plus, il est possible d'améliorer les performances de cet algorithme en conservant plus d'un cycle, ou répétition, de la mesure. Lorsqu'il y a chevauchement, les performances peuvent être inférieures à celles des autres algorithmes. En effet, les positions et les largeurs détectées par l'interprétation du PSG sont alors légèrement erronées. Par contre, MUSIC permet une meilleure constance pour le nombre de pics détectés. En effet, pour les signaux ayant un SNR plus élevé que 25 dB, MUSIC permet de détecter le bon nombre de pics alors que les méthodes DLPN et DLSG surestiment ou sous-estiment le nombre de pics détectés selon la situation et le SNR. La détection du nombre de pics est cruciale à la méthode d'ajustement de gaussienne puisque cette méthode d'optimisation ne peut pas reconstruire adéquatement le signal si  $\hat{K}$  est erroné. Ainsi, initialiser l'optimisation avec les paramètres obtenus avec MUSIC permet d'obtenir la meilleure classification du signal lorsque MUSIC seul est moins performant.

## 6.3 Résultats expérimentaux

Plusieurs expériences ont été réalisées avec les appareils de mesure développés. Cette section analyse les signaux mesurés en utilisant la méthode d'approximation de la CF retenue au chapitre 4 et les différentes méthodes de caractérisation du signal. Les résultats obtenus avec la méthode MUSIC développée au chapitre 5 sont alors comparés à ceux obtenus avec les autres méthodes présentées au chapitre 1.

### 6.3.1 Ferrocyanure

Différentes concentrations de ferrocyanure,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ , ont été analysées avec le système développé. Trois électrodes en or (CE, RE et WE) sont utilisées pour obtenir ces mesures. Les vecteurs ainsi obtenus sont ensuite rééchantillonnés pour obtenir 400 points par cycle. Chaque cycle est scindé en demi-cycles de réduction et d'oxydation contenant 200 points avec la méthode présentée à la section 4.2. La CF est alors approximée automatiquement et soustraite de la mesure. L'algorithme MUSIC proposé caractérise ensuite le résidu pour chaque demi-cycle. La figure 6.15 superpose le résultat des différents algorithmes et la courbe analysée pour les demi-cycles d'oxydoréduction d'une solution ayant une concentration de  $7\text{ mML}^{-1}$ .

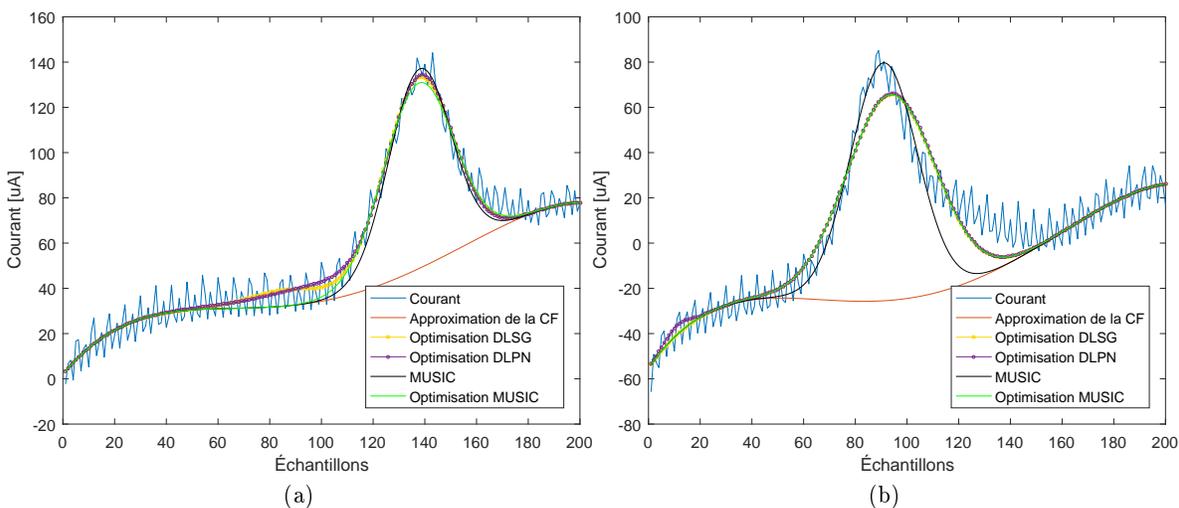


FIGURE 6.15 – Superposition d'une mesure (a) d'oxydation; (b) de réduction et des reconstructions obtenues selon les différents algorithmes pour une solution ayant une concentration de  $7\text{ mML}^{-1}$  de  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ .

On note d'abord que dans les deux cas, l'approximation de la CF est adéquate. En effet, les pics d'oxydoréductions sont bien isolés et la CF respecte bien les conditions limites de la mesure. La figure 6.16 montre le résidu de la soustraction de l'approximation de la CF de la mesure. L'hypothèse d'un pic gaussien est parfaitement respectée dans le cas de l'oxydation, mais ce n'est pas vrai pour le pic de réduction. Dans ce cas, la forme gaussienne est respectée pour majorité de la réaction de réduction, i.e. entre les échantillons 60 et 110, mais ne correspond

pas au modèle pour les échantillons 110 à 150. Ce non-respect de l'hypothèse quant à la forme du pic est problématique pour les techniques d'optimisation qui convergent alors vers une solution inadéquate comme montré à la figure 6.16-(b). En effet, les méthodes d'optimisation estiment alors incorrectement l'amplitude du pic et un décalage de 4 échantillons est introduit dans la mesure de position du pic. La méthode MUSIC quant à elle permet une détection adéquate de la position et de l'amplitude du pic malgré la déformation du modèle.

À la figure 6.16-(a), on note que les méthodes DLSG et DLPN surestiment  $\hat{K}$ . En effet, de faux pics sont détectés autour des positions 80 et 90 par ces méthodes. Il avait été noté que celles-ci ont tendance à surestimer ce paramètre lorsque le SNR est faible. Lorsqu'il s'agit de courbes expérimentales, la moindre erreur d'approximation de la CF contribue à augmenter la fréquence des fausses détections. L'algorithme MUSIC permet de limiter ces fausses détections puisque l'erreur d'approximation doit être de forme gaussienne pour provoquer une détection. Dans ce cas, MUSIC détecte correctement un seul pic par signal et ignore les erreurs d'approximation comme désiré.

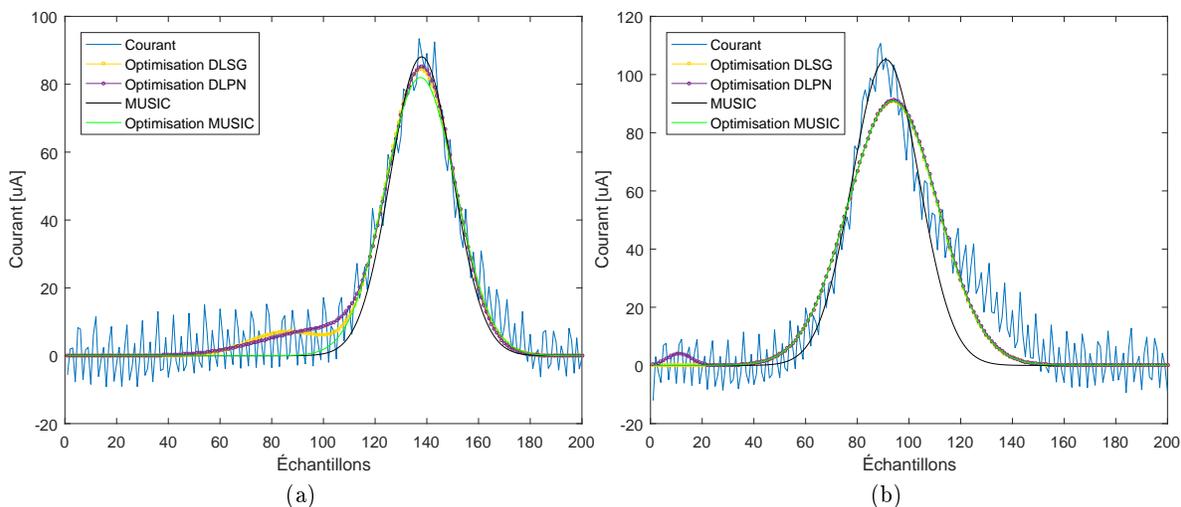


FIGURE 6.16 – Superposition des pics de courant isolés d'une réaction (a) d'oxydation ; (b) de réduction et des reconstructions obtenues selon les différents algorithmes pour une solution ayant une concentration de  $7 \text{ mML}^{-1}$  de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

La figure 6.17 montre les résultats des différents algorithmes et la courbe analysée pour les demi-cycles d'oxydation et de réduction d'une solution ayant une concentration de  $4 \text{ mML}^{-1}$  de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . L'approximation de la CF pour la courbe d'oxydation, i.e. 6.17-(a), est légèrement erronée entre les échantillons 40 et 100. Malgré cela, l'algorithme MUSIC ne produit pas de fausses détections alors que les algorithmes DLSG et DLPN surestiment  $\hat{K}$ . Pour un système automatisé, cela signifie que la présence d'une autre molécule serait faussement détectée. Autrement, l'approximation de la CF respecte bien les conditions limites et l'algorithme MUSIC permet une mesure d'amplitude légèrement plus fidèle à la mesure. Les mêmes obser-

vations énoncées précédemment par rapport à la courbe de réduction sont valides à la figure 6.17-(b). En effet, le pic n'est que partiellement gaussien et l'algorithme MUSIC permet de mieux caractériser le segment respectant le modèle gaussien.

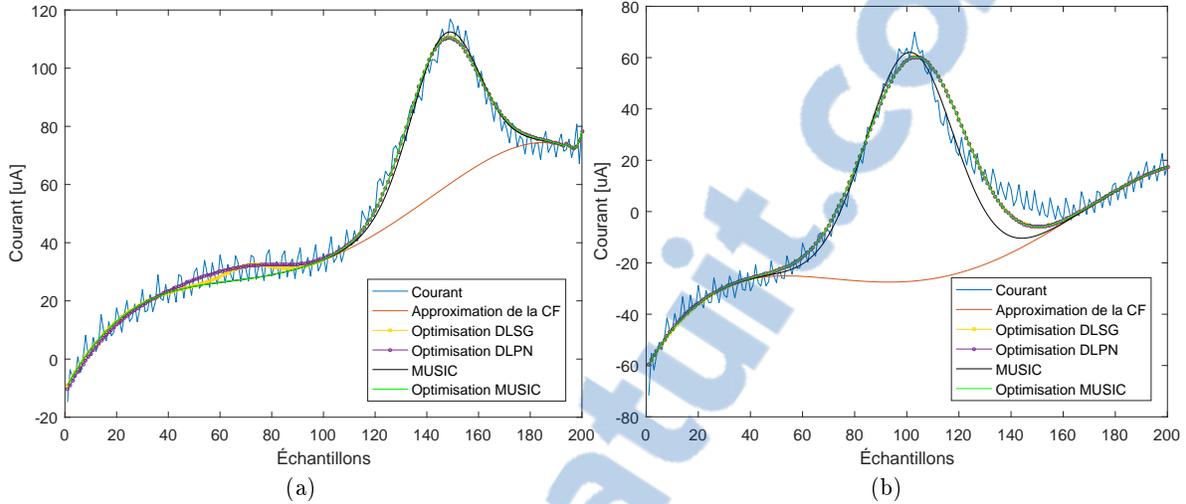


FIGURE 6.17 – Superposition d’une mesure (a) d’oxydation ; (b) de réduction et des reconstructions obtenues selon les différents algorithmes pour une solution ayant une concentration de  $4 \text{ mML}^{-1}$  de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

À la figure 6.18, le pic en fin de signal d’oxydation rend l’estimation de la CF plus difficile, mais celle-ci est tout de même adéquate. Par contre, le pic isolé n’est plus gaussien, ce qui cause un problème pour l’estimation de la position et de l’amplitude avec les méthodes d’optimisation. Dans ce cas, MUSIC estime mieux l’amplitude et la position malgré la déformation du pic.

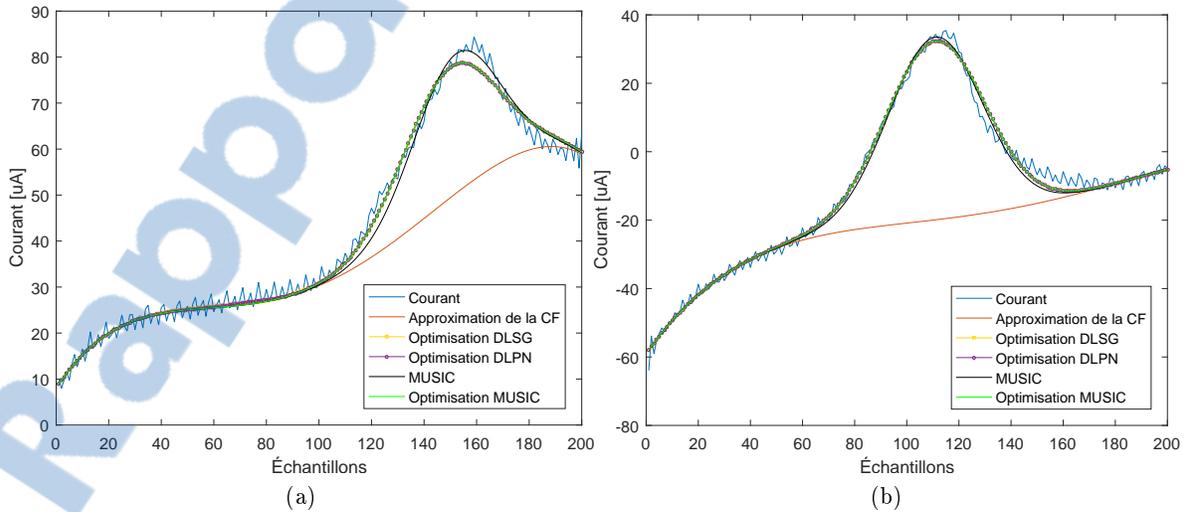


FIGURE 6.18 – Mesure (a) d’oxydation ; (b) de réduction et les reconstructions obtenues selon les différents algorithmes pour une concentration de  $1 \text{ mML}^{-1}$  de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

La figure 6.19 montre la variation des paramètres obtenus avec MUSIC en fonction de la concentration.

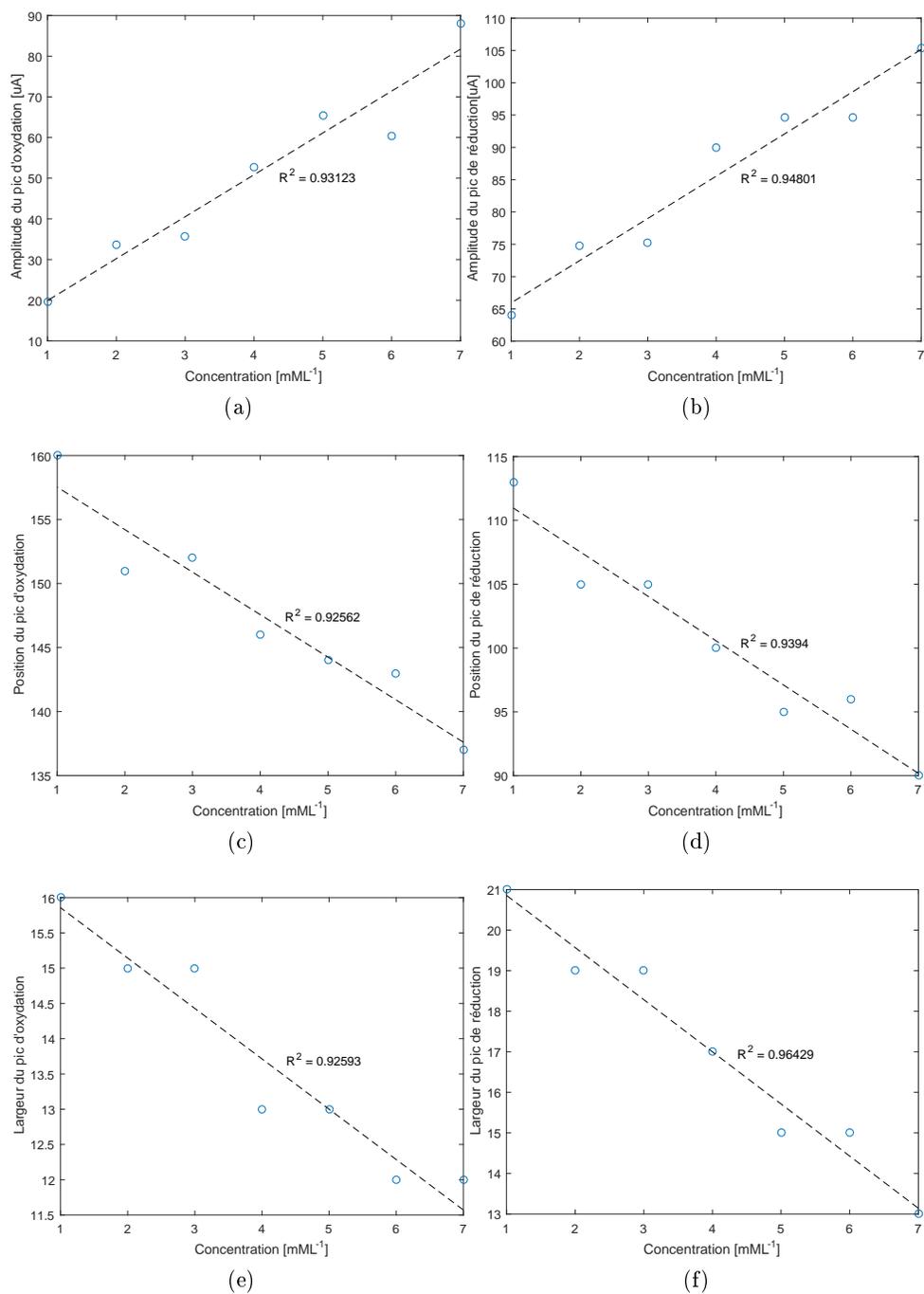


FIGURE 6.19 – Variation de l'amplitude du pic (a) d'oxydation ; (b) de réduction, de la position du pic (c) d'oxydation ; (d) de réduction et de la largeur du pic (e) d'oxydation ; (f) de réduction en fonction de la concentration de  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ .

On remarque qu'une corrélation est observée entre l'amplitude, la largeur et la position mesurée et la concentration. La combinaison de ces 6 informations tirées d'un même cycle de VC pourrait permettre d'améliorer la précision de la mesure de concentration par rapport à l'utilisation d'un seul de ces paramètres. En effet, l'utilisation d'un seul paramètre est sujette aux erreurs, comme le montrent les  $R^2$  obtenues expérimentalement. Ces erreurs proviennent du bruit superposé à la mesure, de l'erreur d'approximation de la CF ainsi que de l'erreur d'estimation par l'algorithme MUSIC. Les algorithmes proposés ont été optimisés pour réduire au maximum ces erreurs, mais une imprécision demeure. Il serait donc pertinent pour améliorer davantage la précision des mesures automatiques de concentration de concevoir une méthode pour combiner ces différentes informations et ainsi obtenir une mesure plus précise.

### 6.3.2 Dopamine

Les résultats en VC diffèrent selon le type d'électrodes. Pour tester la versatilité des algorithmes, plusieurs types d'électrodes ont été utilisés avec une solution ayant une concentration de  $10 \text{ mML}^{-1}$  de dopamine. La figure 6.20 montre les mesures séparées en demi-cycles d'oxydation et de réduction obtenues avec des électrodes de carbone non traitées au plasma et non polymérisées. Comme précédemment, la CF est retirée automatiquement par l'algorithme proposé et ensuite les différentes méthodes de caractérisation des pics sont appliquées sur le résidu.

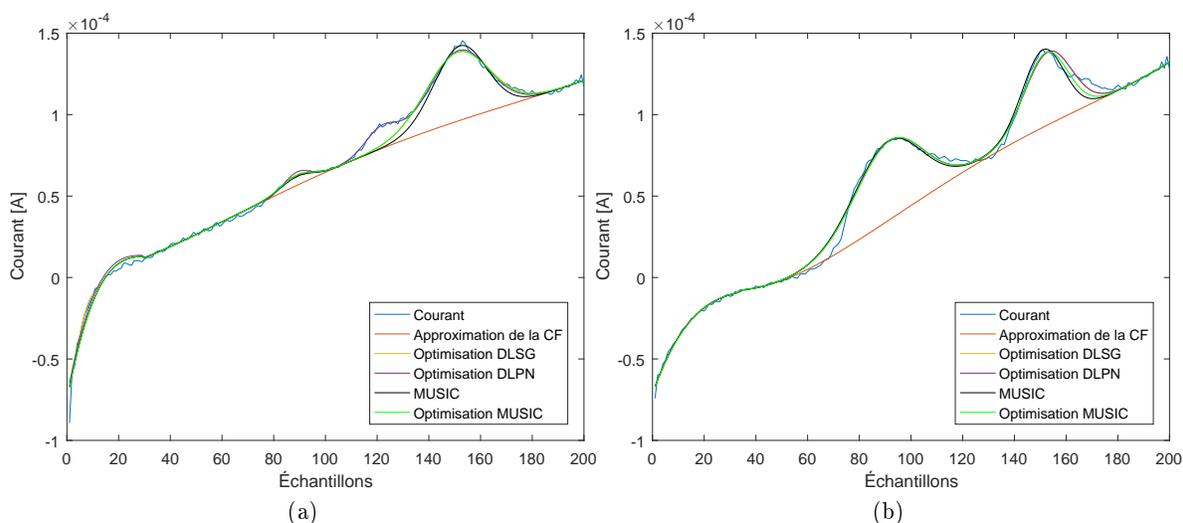


FIGURE 6.20 – Mesure (a) d'oxydation ; (b) de réduction et reconstructions obtenues selon les différents algorithmes pour une solution ayant une concentration de  $10 \text{ mML}^{-1}$  de dopamine analysée avec des électrodes de carbone non traitées au plasma et non polymérisées.

L'approximation de la CF n'est pas parfaite pour la courbe de la figure 6.20-(a) puisque la CF est légèrement surestimée sous les pics et est erronée entre les échantillons 10 et 30. Pour la figure 6.20-(b), la CF est aussi légèrement surestimée, mais le résultat est tout de même

adéquat. La figure 6.21 montre la superposition des pics ainsi isolés et les reconstructions obtenues selon les différents algorithmes.

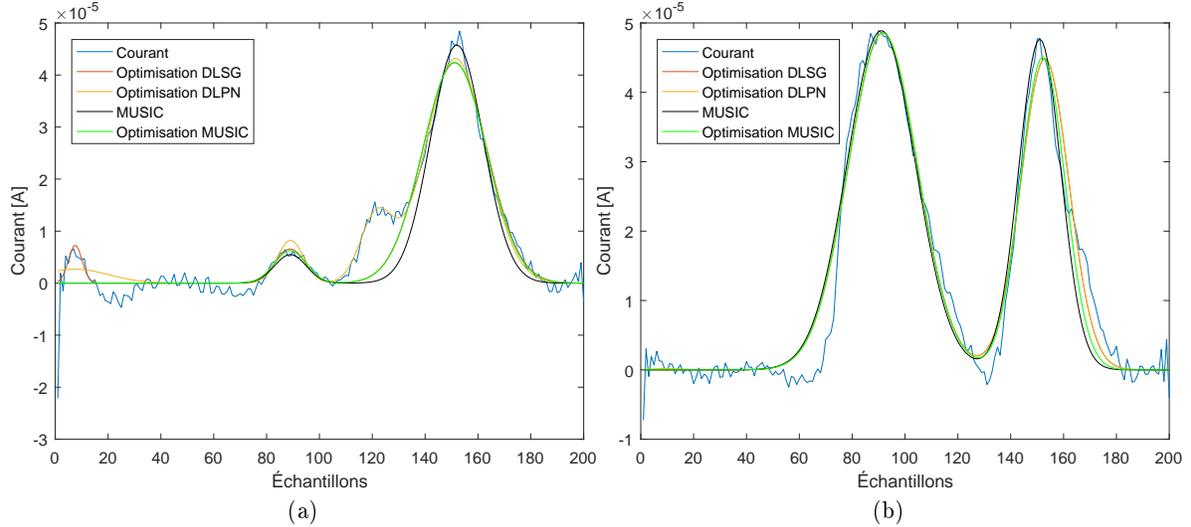


FIGURE 6.21 – Superposition des pics de courant isolés de la réaction (a) d’oxydation ; (b) de réduction et des reconstructions obtenues selon les différents algorithmes pour les mesures de la figure 6.20.

On note qu’à la figure 6.21-(a), on devrait trouver  $K = 3$  pics situés à  $\tau = [90, 123, 152]$ . La composante détectée comme un pic par les algorithmes DLSG et DLPN au début du signal résulte d’une erreur d’approximation de la CF. L’algorithme MUSIC proposé ignore cette composante puisque le signal est négatif de part et d’autre. La figure 6.22 montre d’ailleurs que le vecteur propre  $\psi_6$  associé n’a pas la forme requise pour provoquer une détection.

MUSIC et DLSG ne détectent pas le pic centré sur  $\tau_2 = 123$  qui est partiellement chevauché avec le 3<sup>e</sup> pic. Pour expliquer pourquoi MUSIC a ignoré ce pic, il faut d’abord analyser le pic centré sur  $\tau_3 = 152$ . Celui-ci n’est pas de forme parfaitement gaussienne, ce qui cause une mauvaise détection de l’amplitude et de position avec les algorithmes d’optimisation, mais une détection adéquate de ces paramètres par l’algorithme MUSIC. La décomposition en vecteurs propres montrée à la figure 6.22 montre les vecteurs propres associés,  $\psi_1$  et  $\psi_2$ , ont la forme obtenue lorsqu’il n’y a pas de chevauchement. Les vecteurs sont associés au pic  $\tau_2$ , i.e.  $\psi_3$  et  $\psi_4$ , sont tous les deux corrélés avec  $\psi_1$  et sont donc directement rejetés puisque  $\tau_3$  est considéré sans chevauchement. La décorrélation artificielle  $\mathbf{G}_3$  et la technique de sélection des vecteurs propres échouent donc dans cette situation. MUSIC a donc une certaine limitation dans le cas d’un chevauchement entre deux pics qui ne respectent pas le modèle gaussien et qui ont un écart d’amplitude notable.

À la figure 6.21-(b), les deux pics isolés obtenus ne sont pas parfaitement gaussiens, et ce partiellement à cause de l’erreur d’approximation de la CF. Tous les algorithmes arrivent à

une solution similaire pour caractériser le premier pic, mais différent pour le deuxième. MUSIC parvient alors à mieux positionner l'amplitude et la position malgré la déformation du modèle.

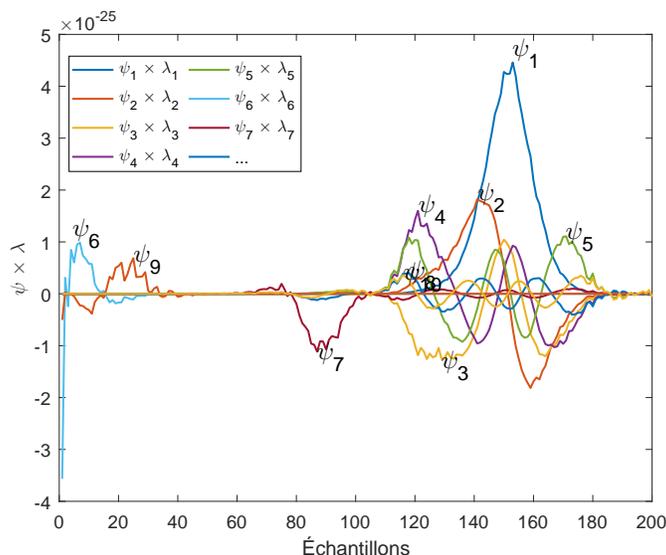


FIGURE 6.22 – Dix premiers vecteurs propres pondérés résultant de la décomposition dans le système propre du signal de la figure 6.21-(a) pour  $w = 10$ .

La figure 6.23 montre les mesures séparées en demi-cycles d'oxydation et de réduction obtenues avec des électrodes de carbone traitées au plasma et non polymérisées.

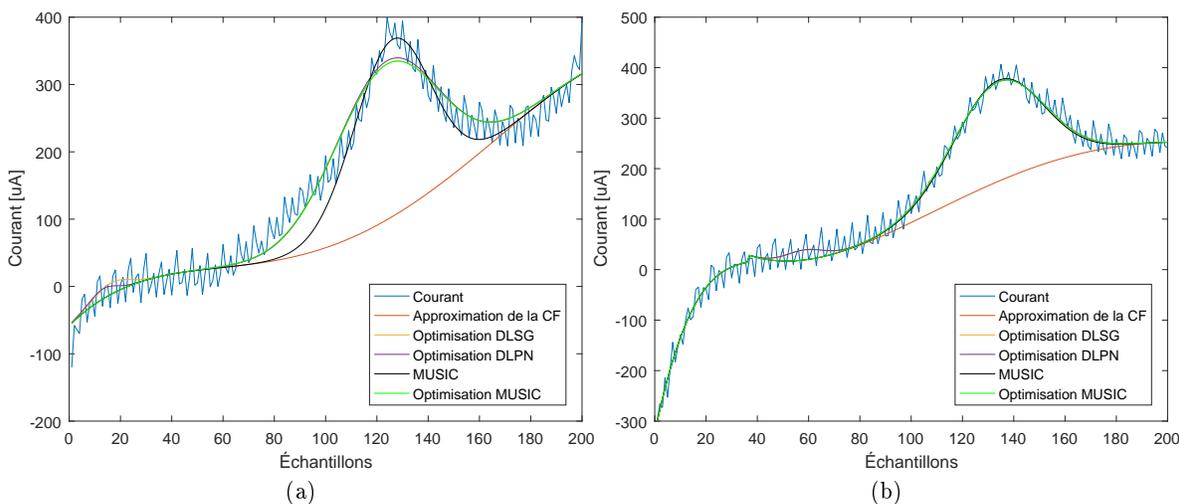


FIGURE 6.23 – Mesure (a) d'oxydation ; (b) de réduction et reconstructions obtenues selon les différents algorithmes pour une solution ayant une concentration de  $10 \text{ mM L}^{-1}$  de dopamine analysée avec des électrodes de carbone traitées au plasma et non polymérisées.

Avec ce type d'électrode, un seul pic est observé. La CF est bien approximée pour la réaction d'oxydation et de réduction. La figure 6.24 montre les pics isolés. On note qu'ici aussi l'algo-

rithme MUSIC permet une meilleure détection de la position et de l'amplitude du pic lorsque la forme gaussienne n'est pas parfaitement respectée, tout en ne détectant pas de faux pics.

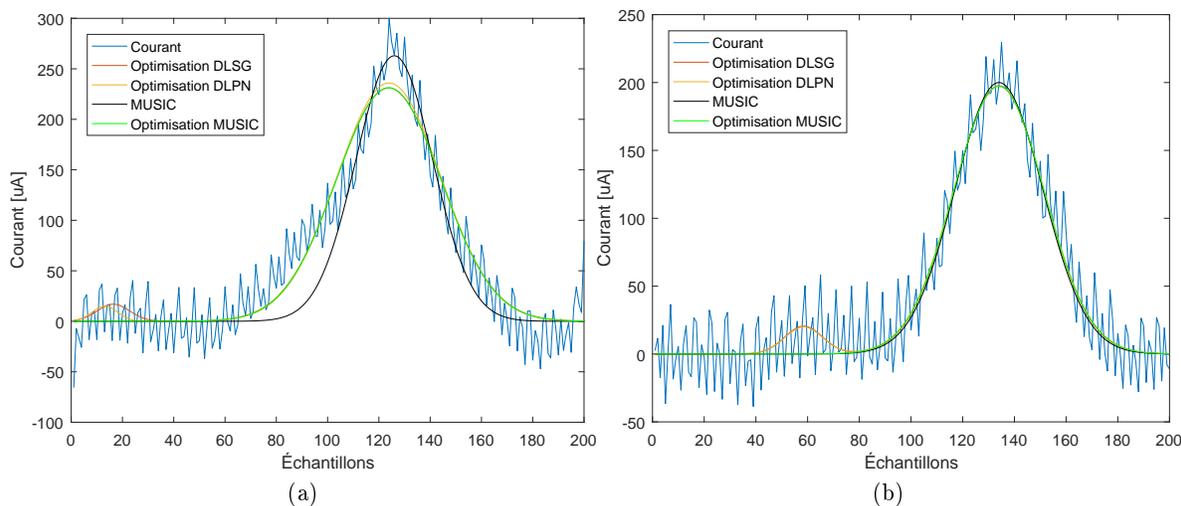


FIGURE 6.24 – Superposition des pics de courant isolés de la réaction (a) d'oxydation ; (b) de réduction et des reconstructions obtenues selon les différents algorithmes pour les mesures de la figure 6.23.

La figure 6.25 montre les mesures séparées en demi-cycles d'oxydation et de réduction obtenues avec des électrodes de carbone traitées au plasma et polymérisées. Dans ce cas, deux pics sont distinguables pour les courbes d'oxydation et de réduction. L'approximation de la CF est parfaite dans le cas de la courbe de réduction. Celle de la courbe d'oxydation sous-estime la section entre les échantillons 40 et 100. La figure 6.26 montre les pics ainsi isolés.

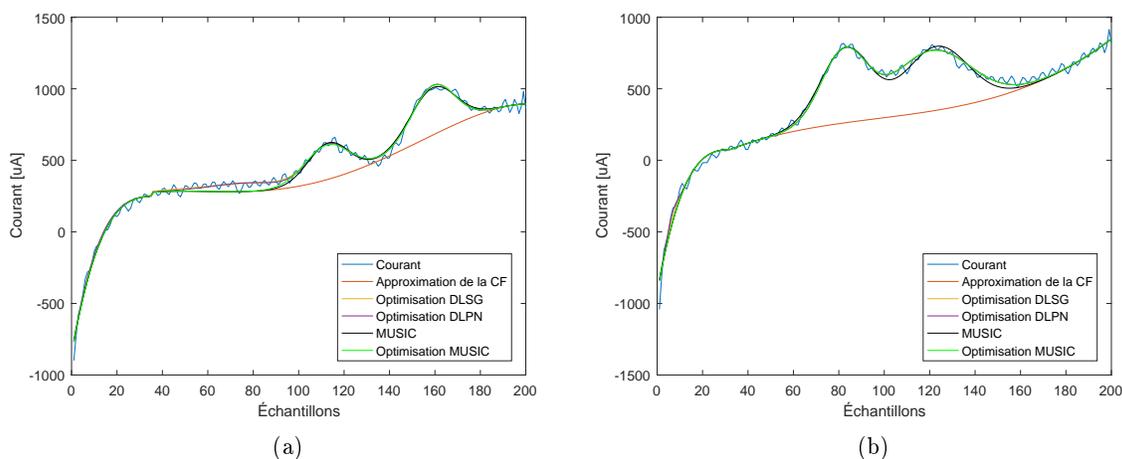


FIGURE 6.25 – Mesure (a) d'oxydation ; (b) de réduction et reconstructions obtenues selon les différents algorithmes pour une solution ayant une concentration de  $10 \text{ mML}^{-1}$  de dopamine analysée avec des électrodes de carbone traitées au plasma et polymérisées.

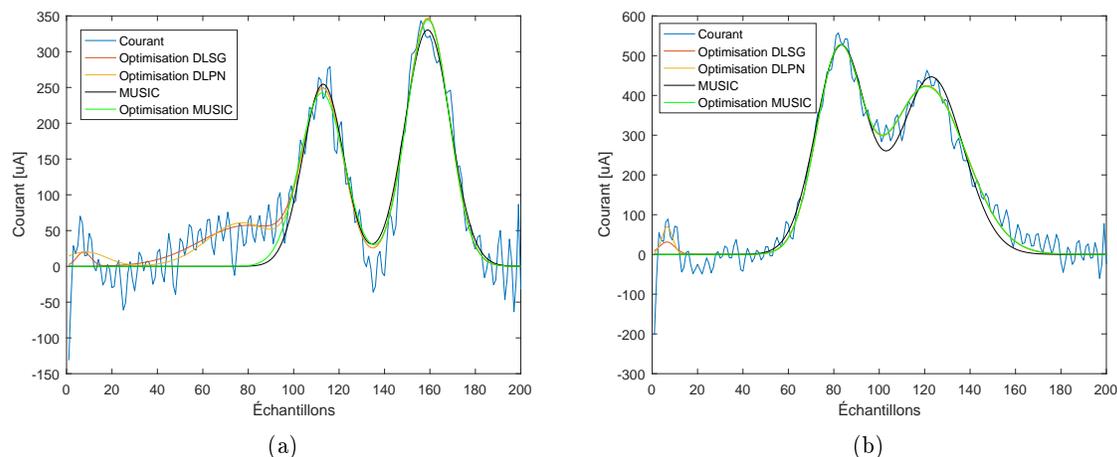


FIGURE 6.26 – Superposition des pics de courant isolés de la réaction (a) d’oxydation ; (b) de réduction et les reconstructions obtenues selon les différents algorithmes pour les mesures de la figure 6.25.

L’erreur de l’estimation de la CF du signal de la figure 6.25 résulte en une fausse détection importante centrée sur l’échantillon 75 lorsque les algorithmes d’optimisation avec DLSG et DLPN sont utilisés. Ces deux algorithmes détectent en plus des pics centrés sur l’échantillon 10. Autrement, la caractérisation des pics est similaire pour toutes les techniques, à l’exception de l’amplitude du deuxième pic. En effet, l’algorithme MUSIC proposé permet une estimation plus juste par rapport aux autres algorithmes qui surestiment celle-ci à cause du bruit juxtaposé.

À la figure 6.26-(b), les algorithmes DLSG et DLPN détectent des faux pics centrés sur l’échantillon 7. Tous les algorithmes détectent les deux pics avec chevauchement. Comme mentionné à la section 6.2.3, MUSIC estime incorrectement la position du pic à  $\tau_2 = 129$  d’environ 3 échantillons. Par contre, la mesure d’amplitude est adéquate avec cet algorithme. Les algorithmes par optimisation convergent tous vers la même solution, i.e. un pic légèrement plus large, mieux positionné et pour lequel l’amplitude est moins élevée. Dans cette situation, si seule la mesure d’amplitude est utilisée, l’algorithme MUSIC est préféré. Si une technique combine les différentes mesures  $\mathbf{w}$ ,  $\boldsymbol{\tau}$  et  $\mathbf{a}$  obtenues, la technique d’optimisation à partir des paramètres obtenus avec l’algorithme MUSIC proposé devrait être favorisée pour limiter le nombre de fausses détections obtenues.

## 6.4 Conclusion - résultats expérimentaux

Les résultats obtenus avec les méthodes proposées sont satisfaisants. La technique d'approximation de la CF arrive à approximer itérativement et automatiquement celle-ci sans informations préalables. Elle fonctionne adéquatement dans la majorité des cas, mais n'est pas infaillible. En effet, dans certains cas, l'approximation obtenue contribue à la déformation des pics et aux erreurs de la mesure d'amplitude. Par contre, il s'agit d'une amélioration importante par rapport aux techniques équivalentes présentement utilisées. De plus, les paramètres utilisés pour l'approximation automatique peuvent être optimisés lorsque des situations problématiques sont rencontrées et lorsque la versatilité de l'algorithme n'est pas pertinente. Autrement, la technique fonctionne correctement avec plusieurs types de signaux où la concentration, la molécule analysée ou les électrodes utilisées sont modifiées.

L'algorithme MUSIC proposé permet, lorsqu'il n'y a pas de chevauchement, une meilleure caractérisation de la position et de l'amplitude des pics d'oxydoréduction, i.e. les principaux paramètres d'intérêts, que les techniques d'optimisation de modèle couramment utilisées. La différence est d'ailleurs significative lorsque le pic ne respecte pas le modèle gaussien. Dans ce cas, les techniques d'optimisation convergent toutes vers la même forme erronée, même lorsqu'elles sont initialisées avec les paramètres obtenus par MUSIC. Cette observation explique d'ailleurs l'utilisation de différents modèles ajustés au montage expérimental utilisé avec les techniques d'optimisation dans la littérature. Il faut d'ailleurs mentionner que la forme du pic pouvait différer pour une même réaction et avec un même montage expérimental lorsque la concentration était modifiée. Dans cette situation, il est préférable d'utiliser l'algorithme MUSIC proposé puisque les résultats sont adéquats même lorsque le pic ne respecte pas parfaitement la forme gaussienne.

L'algorithme MUSIC proposé permet aussi de limiter le nombre de fausses détections par rapport aux algorithmes DLSG et DLPN puisqu'il fonctionne par recherche de modèle. Cette observation avait été notée et mesurée à la section 6.2 pour des signaux simulés et s'est avérée encore plus problématique avec les résultats expérimentaux. En effet, avec ce type de mesures, le SNR n'est plus la seule cause de ces fausses détections, car les erreurs d'approximation de la CF génèrent des composantes non nulles dans le signal. Les techniques DLSG et DLPN détectent alors ces erreurs comme des pics, ce qui amène un système d'analyse automatique à détecter la présence de molécules non contenues dans la solution. L'algorithme MUSIC permet de diminuer la fréquence des fausses détections à cause de son fonctionnement par recherche de modèle gaussien. Par contre, si l'erreur d'approximation de la CF est de forme gaussienne, MUSIC peut aussi détecter celles-ci comme étant des pics.

Certains problèmes peuvent survenir lorsqu'il y a chevauchement des pics. Comme noté à la section 6.2, la position du pic détectée par l'algorithme MUSIC dans cette situation est fréquemment erronée de moins de 3 échantillons. Cette même observation est obtenue avec

les résultats expérimentaux. Dans cette situation, l'optimisation par modèle gaussien peut améliorer la précision de la position en échange de la diminution de la précision d'amplitude par exemple si les pics ne sont pas parfaitement gaussiens. Il est aussi possible que MUSIC ne détecte pas le chevauchement entre un pic de grande et de faible amplitude lorsque les pics ne sont pas de forme gaussienne. Dans cette situation, les vecteurs propres obtenus par la décorrélation artificielle avec  $\mathbf{G}_3$  ne permettent pas de détecter adéquatement la superposition.

Finalement, la combinaison des deux techniques proposées, i.e. la méthode d'approximation polynomiale itérative avec sections protégées pondérées et analyse de la dérivée ainsi que l'algorithme MUSIC, permet la caractérisation intelligible de la concentration selon les paramètres  $\mathbf{w}$ ,  $\boldsymbol{\tau}$  et  $\mathbf{a}$  sans nécessiter d'informations préalables. Cette technique permet donc de caractériser des courbes de VC automatiquement sans modifier les paramètres d'analyse. Il est tout de même requis de définir la calibration entre les résultats obtenus par ces algorithmes et la concentration réelle si une mesure quantitative de la concentration est requise. Cette étape n'est pas requise pour une analyse comparative (ex. imagerie chimique).

# Conclusion

Le but de ce projet de recherche est de proposer une nouvelle technique permettant de détecter les pics des courbes de VC avec une précision élevée tout en supprimant automatiquement les courbes de fond des courbes obtenues avec les systèmes de mesure développés. Pour ce faire, la version modifiée de l'algorithme MUSIC précédemment appliquée au lidar [14] a été améliorée. L'algorithme initial permet de localiser précisément des pics gaussiens dans un signal bruité, mais nécessite la disponibilité de plusieurs copies du signal et nécessite aussi que celui-ci contienne uniquement du bruit et des pics identiques en forme et similaires en amplitude. Quatre principaux problèmes empêchent l'utilisation directe de cet algorithme pour la VC :

1. Plusieurs répétitions ou cycles du signal peuvent être utilisés seulement si la réaction électrochimique est réversible en VC. Il est aussi préférable d'utiliser un seul cycle pour augmenter la discrétisation temporelle des mesures de concentration.
2. Les pics sont superposés à une CF inconnue et variable en VC. L'algorithme initial ne fonctionne pas lorsque la CF est présente.
3. La forme des pics n'est pas constante en VC. En effet, les pics ont des largeurs variables pour une même réaction d'oxydoréduction.
4. Aucune relation ne peut être assumée quant à l'amplitude des pics dans une courbe de VC.

D'abord, l'effet de l'utilisation de  $C$  cycles a été analysée afin de résoudre le premier problème rencontré. On obtient que ce paramètre permet de filtrer d'une manière particulière le bruit et qu'il est possible d'utiliser un seul cycle lorsque le SNR est supérieur à 26 dB. Le système électronique a donc été modifié afin d'augmenter le SNR des mesures et ainsi permettre l'utilisation d'un seul cycle.

Ensuite, une revue des différentes méthodes utilisées pour supprimer la CF a été effectuée afin de résoudre le deuxième problème rencontré. Il existe plusieurs méthodes de suppression de la CF, mais toutes sauf une nécessitent d'être paramétrées pour chaque expérience ou encore suppriment incomplètement la CF. Malheureusement, cette unique méthode, i.e. l'approximation polynomiale itérative, ne permet pas d'obtenir des résultats satisfaisants. En effet, plusieurs artefacts de la CF subsistent avec cette méthode lorsque l'approximation obtenue

est soustraite de la mesure. Différentes améliorations et optimisations ont donc été proposées afin d'améliorer les performances de cet algorithme. Toutes les méthodes proposées permettent de diminuer l'erreur d'estimation d'amplitude, d'améliorer la conservation de la forme des pics, de diminuer l'erreur sur la pente et de mieux conserver la variation de l'amplitude des pics. Parmi toutes les méthodes, l'algorithme d'approximation polynomiale itérative avec sections protégées pondérées et analyse de la dérivée des sections initiales et finales est retenu comme étant celui qui permet d'obtenir la meilleure approximation de la CF automatiquement.

Cette méthode permet de supprimer la CF adéquatement et il est ainsi possible d'obtenir un signal contenant uniquement des gaussiennes qui sera analysé avec l'algorithme MUSIC modifié. La suppression de la courbe de fond est un problème important en électrochimie. La technique proposée permet d'améliorer considérablement les performances de l'algorithme d'approximation polynomiale itérative qui est un algorithme versatile et simple. De plus, les modifications apportées n'augmentent pas considérablement la complexité de l'algorithme. L'algorithme proposé est applicable à la VC, mais peut aussi être appliqué à d'autres techniques électrochimiques comme la DPV et SWV. La versatilité de l'algorithme proposé lui permet de fonctionner de manière autonome sans nécessiter la modification des paramètres. Ceci permet de l'utiliser dans un système automatique d'analyse des courbes de VC. Il peut aussi être utilisé via une interface graphique où les paramètres sont accessibles. Ceci facilite alors l'interprétation des courbes de VC mesurées puisque l'utilisateur peut obtenir rapidement et sans effort une approximation de la CF qui est habituellement pénible à identifier. L'utilisateur peut même modifier les paramètres pour améliorer l'approximation dans des cas problématiques.

Pour résoudre les troisième et quatrième problèmes, une analyse approfondie des paramètres et des variables de l'algorithme MUSIC initial a été effectuée. Ces analyses ont permis de suggérer deux méthodes pour générer le PSG. Les vecteurs propres obtenus avec la méthode par conditionnement gaussien permettent de séparer artificiellement les pics qui se chevauchent et ainsi d'obtenir des pseudo-spectres continus. Lorsque le conditionnement rectangulaire est utilisé, le signal doit être segmenté pour arriver à séparer les pics qui se chevauchent. La méthode par conditionnement gaussien est préférée entre les deux méthodes puisque chaque pseudo-spectre ainsi obtenu est continu, alors que la juxtaposition de différents pseudo-spectres est problématique aux extrémités de chaque segment juxtaposé.

Afin d'obtenir des PSG intelligibles, il a été nécessaire de développer une méthode de sélection automatique des vecteurs propres, car la sélection des vecteurs propres est cruciale au fonctionnement de l'algorithme. En effet, si un vecteur associé à un pic n'est pas correctement inclus dans le sous-espace source, l'algorithme ne peut pas le détecter. Différentes méthodes pour effectuer cette tâche ont été proposées. La méthode hybride retenue permet de détecter les pics de faible amplitude et les pics qui se chevauchent en plus d'être simple dans son implémentation. Ce dernier point est important puisque cette opération est répétée avec plusieurs

vecteurs propres, et ce pour chaque largeur de pic recherchée.

Les PSG générés avec les méthodes proposées permettent d'ajouter une nouvelle dimension de recherche à l'algorithme MUSIC initial. En effet, il est alors possible de caractériser la position et la largeur des gaussiennes contenues dans le signal analysé. Ceci rend l'algorithme proposé similaire à des algorithmes temps-fréquence puisqu'il est possible de positionner temporellement et caractériser la "période" d'une composante spécifique dans le signal. Par contre, le PSG ne permet pas de fournir d'information quant à l'amplitude des pics dans le signal. En effet, l'amplitude du PSG représente uniquement un indice de ressemblance entre le modèle recherché et le signal. Pour obtenir une mesure d'amplitude, il est possible d'utiliser une mesure directe, l'amplitude de la valeur propre ou encore un ajustement de modèle une fois que la position et la largeur du pic ont été obtenues à l'aide du PSG. Avec cet ajout, l'algorithme développé permet de détecter et caractériser l'amplitude, la position et la largeur d'un nombre inconnu de pics dans le signal. De plus, l'algorithme conserve les avantages obtenus avec l'algorithme initial, i.e. la robustesse au bruit et la haute précision du positionnement.

L'objectif du projet est atteint lorsque les deux algorithmes proposés sont utilisés l'un après l'autre. Il est ainsi possible de tirer les informations pertinentes pour décrire la courbe de VC automatiquement. L'algorithme de suppression de la CF permet d'isoler les pics d'oxydoréduction et l'algorithme MUSIC proposé permet de caractériser le nombre, la position, l'amplitude et la largeur de ceux-ci. Toutes ces informations sont corrélées à la concentration des molécules en solution et peuvent être utilisées pour caractériser celle-ci. De plus, l'algorithme développé permet, lorsqu'il n'y a pas de chevauchement, une meilleure caractérisation de la position et de l'amplitude que les techniques d'optimisation de modèle couramment utilisées. La différence est d'ailleurs significative lorsque le pic ne respecte pas parfaitement le modèle gaussien. Dans ce cas, les techniques d'optimisation convergent vers une caractérisation erronée, même lorsque initialisées avec les paramètres obtenus par l'algorithme MUSIC. L'algorithme proposé permet aussi de diminuer la fréquence des fausses détections à cause de son fonctionnement par recherche de modèle gaussien, ce qui est utile pour un système automatisé. Ces algorithmes peuvent donc être utilisés dans un système qui nécessite la quantification automatique de la concentration en VC comme l'imagerie chimique précédemment explorée par notre laboratoire [32] ou encore via une interface graphique pour faciliter, améliorer et accélérer l'analyse des courbes de VC au laboratoire.

## Perspectives

À court terme, les algorithmes proposés devront être implémentés dans les systèmes utilisés pour l'imagerie électrochimique afin d'obtenir une analyse automatique pour chaque pixel et ainsi remplacer l'analyse hors ligne présentement utilisée. Les algorithmes pourront aussi être implémentés directement sur les microcontrôleurs des circuits de mesure électrochimiques de manière à pouvoir transférer uniquement les résultats de l'analyse plutôt que tous les points requis pour décrire la courbe complète de VC.

À plus long terme, il sera intéressant d'explorer l'utilisation de la fusion d'information avec toutes les informations rendues disponibles par l'algorithme développé afin de caractériser la concentration des molécules en solution de manière plus précise que par l'utilisation d'un seul des paramètres mesurés.

Le conditionnement rectangulaire pourrait être exploré davantage en utilisant une segmentation avec chevauchement par exemple, ce qui pourrait réduire le problème de discontinuité tout en permettant d'accélérer l'algorithme. La situation problématique où le chevauchement entre deux pics d'amplitude très différente est mal détecté pourrait être résolue si chaque pic est analysé dans une fenêtre distincte. Dans le même ordre d'idée, il serait pertinent de trouver une méthode qui permet de rendre la détection en largeur des pics plus impulsionnelle dans le PSG. La détection en largeur actuelle demeure précise grâce à l'équation de calibration définie à la section 5.2.4, mais n'offre pas une sélectivité aussi intéressante que la détection en position par exemple.

L'optimisation proposée pour améliorer l'approximation de la CF, i.e. l'analyse de la dérivée, pourrait être amenée plus loin. En effet, celle-ci permet d'approximer la CF avec une fonction polynomiale par morceaux, ce qui permet d'améliorer l'approximation dans le cas où un polynôme de faible degré n'est pas adéquat pour représenter la CF. L'approximation par spline permet d'augmenter le nombre de polynômes utilisé pour approximer une courbe, mais nécessite l'identification d'une poignée de points par lesquels l'approximation est contrainte. L'identification de ces points pourrait être effectuée avec l'algorithme d'approximation polynomiale itérative par poids. En effet, le vecteur des poids obtenu identifie indirectement les segments de la mesure qui contiennent des pics puisque le poids alors attribué est nul alors que le poids est élevé pour les points qui représentent uniquement la CF.

Il sera aussi intéressant d'appliquer l'algorithme MUSIC proposé à d'autres applications. En effet, il peut être adapté à des applications très différentes de la VC puisque celui-ci est similaire à des algorithmes temps-fréquence comme les transformées en ondelettes et la transformée de Fourier à fenêtre glissante pour ne nommer qu'eux. Par exemple, avec l'algorithme proposé, il est possible de caractériser la variation temporelle de la fréquence du signal montré à la figure 6.27-(a) en analysant le PSG résultant montré à la figure 6.27-(b).

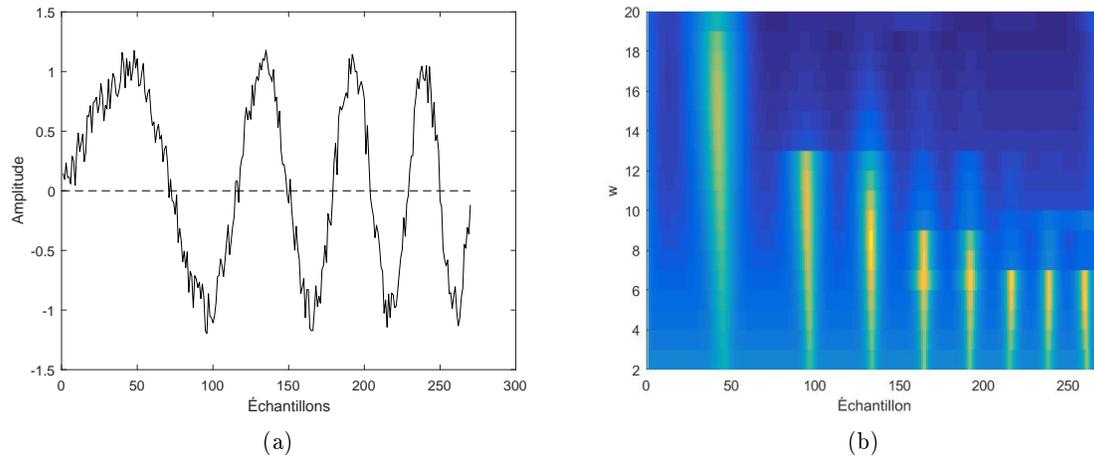


FIGURE 6.27 – (a) Signal sinusoïdal ayant une fréquence variable dans le temps. (b) PSG résultant.

Lorsque le SNR est faible comme à la figure 6.28, il est possible d’obtenir des résultats cohérents simplement en augmentant le nombre de répétitions,  $C$ , conservées.

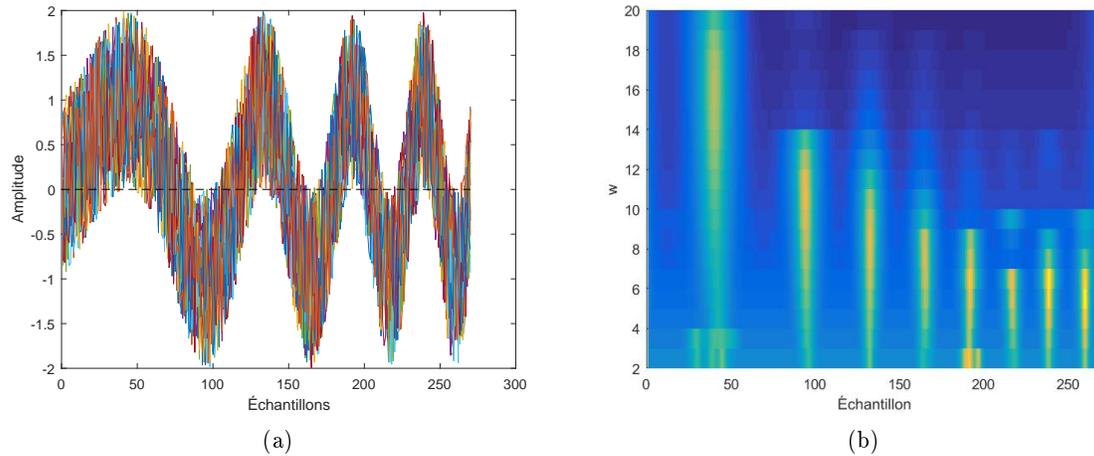


FIGURE 6.28 – (a)  $C = 8$  signaux sinusoïdaux ayant une fréquence variable dans le temps. (b) PSG résultant.

Dans ces deux cas, l’algorithme proposé permet de détecter la taille et la position des demies périodes positives et négatives du signal sinusoïdal. Les résultats ainsi obtenus ne sont pas optimaux puisqu’une recherche de modèle gaussien est effectuée alors qu’il faudrait modifier les modèles utilisés par l’algorithme par des modèles sinusoïdaux, mais le concept est tout de même démontré.

De plus, l’algorithme proposé peut être utilisé d’une façon plus générale pour des applications où la détection précise de la position de pics gaussiens de taille variable est pertinente. Parmi

les domaines connexes à l'électrochimie, on pense par exemple à la spectroscopie. L'algorithme MUSIC pourrait alors permettre une détection précise des pics d'intérêt. Bien sûr, pour optimiser les résultats, il sera nécessaire d'adapter les modèles utilisés dans l'algorithme aux modèles des pics de l'application visée.

## **Contributions**

### **Articles de conférence**

- Mathault, J., Landari, H., Tessier, F., Fortier, P., Miled, A. "Biological Modeling Challenges in a Multiphysics Approach", MSWCAS, 2017.
- Mathault, J., Grenier, D., Miled, A. "Counter/Reference-Based Potentiostat Architecture Analysis and Comparison", NEWCAS, 2017.

### **Article de journal**

- Ghodsevali, E., Morneau-Gamache, S., Mathault, J, et al. "Miniaturized FDDA and CMOS Based Potentiostat for Bio-Applications", Sensors, 2017.

### **Concours**

- Prix du meilleur projet - Journée de l'innovation, ReSMiQ, 2016.
- Finaliste - Concours d'affiche scientifique, ReSMiQ, 2017.
- Participation - TEXPO 2016, CMC Microsystems, 2016.

# Annexe A

## Circuits développés

### A.1 Système NI

Un système National Instrument (NI) était disponible au laboratoire et celui-ci comportait une carte PXI-4130. Ce module montré à la figure est un SMU (Source Measurement Unit) et permet de caractériser des sources ou des charges dans les quatre quadrants. Il est typiquement utilisé pour caractériser des transistors. Par contre, il est possible de l'utiliser pour effectuer des mesures de VC à deux électrodes. En effet, celui-ci est capable de contrôler une tension de  $\pm 20$  V à ses bornes et de mesurer des courants de l'ordre des nanoampères. Il n'est par contre pas exactement adapté pour des mesures alternatives comme celles employées en VC, ce qui limite la fréquence de la mesure de VC à environ 10 Hz selon l'amplitude utilisée.



FIGURE A.1 – Module PXI-4130

Une interface LabVIEW montrée à la figure A.2 a donc été conçue pour contrôler cet appareil. Différentes formes de tension d'excitation ont été implémentées, telle que la tension sinusoïdale, triangulaire, pulsée, à échelon constant et contrôle manuel. L'utilisation d'une tension sinusoïdale a été explorée pour tenter de supprimer la CF. En posant l'hypothèse que la CF est un système linéaire, il est possible de supposer que celle-ci pourrait être approximée par une sinusoïde ayant la même fréquence que l'excitation. Il suffit alors de déterminer la phase

et l'amplitude de celui-ci pour approximer la CF et isoler les pics. Le système NI a facilité cette expérimentation qui a montré que cette approche ne fonctionnait pas.

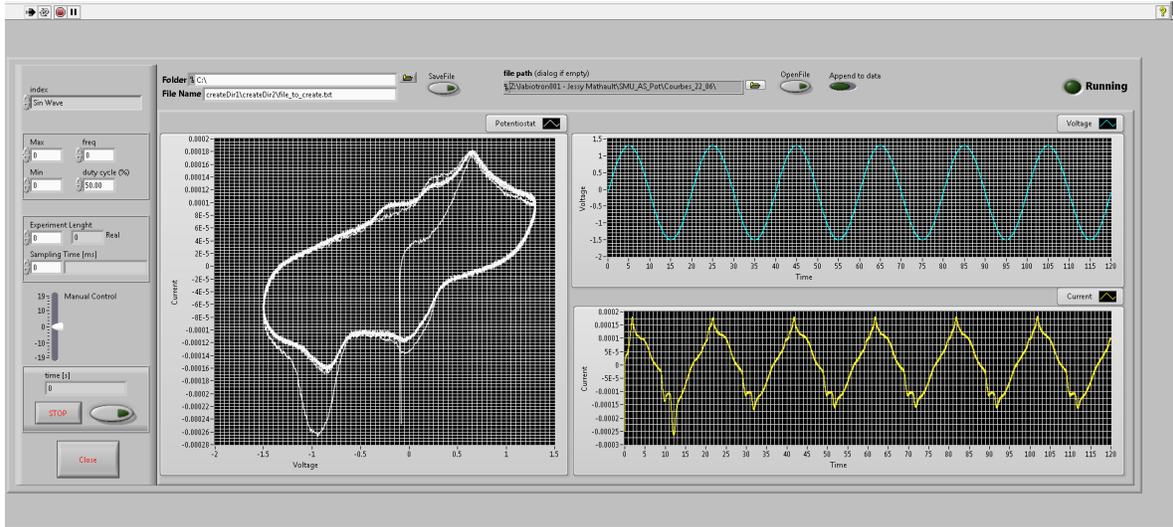


FIGURE A.2 – Interface LabVIEW développée pour contrôler le PXI-4130

Puisque le système comporte uniquement deux électrodes, les résultats sont différents de ceux obtenus avec les autres systèmes. Les principaux avantages de ce système sont le SNR élevé des mesures ainsi que l'amplitude élevée possible de la tension d'excitation. Ses principaux désavantages sont le coût élevé associé au module PXI-4130, sa portabilité limitée et la fréquence maximale relativement faible de la tension d'excitation.

## A.2 Potentiostat haute fréquence

Afin de permettre des mesures de VC à des fréquences élevées, un circuit utilisant un FPGA Spartan 6, des convertisseurs analogiques-numériques (ADC) et un convertisseur digital-analogique (DAC) haute fréquence a été conçu. Celui-ci est montré à la figure A.3. Un Mojo v3, un circuit commercial, permet d'accéder aux entrées et sorties du FPGA et comporte le UART utilisé pour envoyer les données vers l'ordinateur. Les ADC et le DAC sont connectés par un "shield" au FPGA. Une fréquence de 657.895 kHz d'acquisition de mesures de 12 bits est possible avec ce système. Si l'on conserve 200 points par demi-cycles, il est alors possible d'utiliser des fréquences d'excitations inférieures à 1.6 kHz. Il est aussi possible d'utiliser le suréchantillonnage pour réduire le bruit des mesures lorsque la fréquence utilisée n'est pas aussi élevée.

Tout comme l'octentiostat, le circuit développé permet de contrôler jusqu'à 8 circuits analogiques de potentiostat présentés au chapitre 1 simultanément. Il peut aussi être utilisé pour le développement de potentiostats digitaux, i.e. pour lesquels l'asservissement de la tension est effectué numériquement par le FPGA. Pour ce faire, il suffit d'ajouter 3 amplificateurs opérationnels par canal. Ceux-ci doivent être connectés en mode suiveur de manière à protéger les

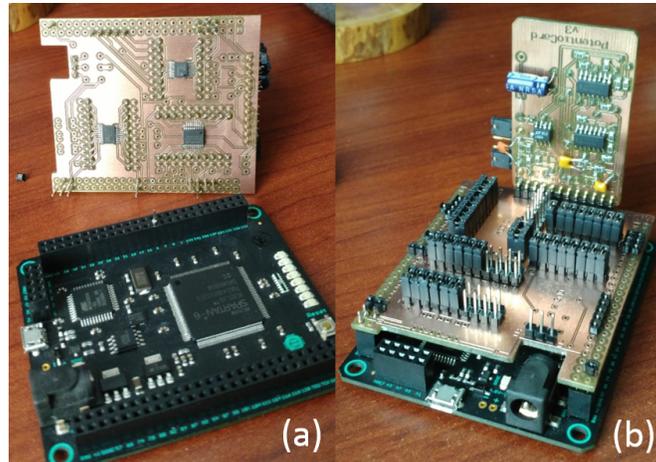


FIGURE A.3 – (a) Mojo et circuit comportant les ADC et le DAC. (b) Assemblage avec un canal analogique connecté.

entrées des ADC et la sortie du DAC.

Avec de telles fréquences d'acquisition, le transfert des mesures entre le circuit et l'ordinateur devient problématique. En effet, la communication série devient surchargée lorsqu'on désire transférer  $657895 \times 12 \times 2 = 15.7$  Mbit par seconde. Pour régler ce problème, des travaux sont en cours pour implémenter l'algorithme proposé dans ce mémoire sur FPGA pour ainsi transférer seulement les résultats de l'analyse des courbes plutôt que tous les échantillons.

### A.3 Potentiostat compact

Tous les circuits développés proposés jusqu'à maintenant nécessitent une source d'alimentation bipolaire. Ceci n'est pas un problème au laboratoire, mais limite la portabilité du système. Le dernier système développé, montré à la figure A.4, propose une solution compacte qui nécessite seulement un port USB.

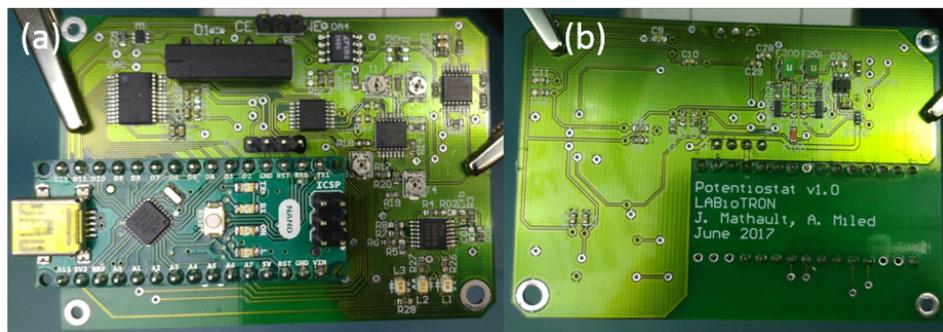


FIGURE A.4 – (a) Face avant ; (b) face arrière du PCB du potentiostat compact.

Ce circuit est un potentiostat à un canal qui permet d'appliquer une tension d'excitation dont

la fréquence est inférieure à 100 Hz et dont l'amplitude est comprise entre  $\pm 2.5$  V. La tension négative est générée par le circuit en utilisant une pompe de charge (LM2776). La plage de mesure du courant est variable et peut être choisie entre  $\pm 100$  nA,  $\pm 500$  nA,  $\pm 1$  nA,  $\pm 5$  uA,  $\pm 10$  uA,  $\pm 50$  uA,  $\pm 100$  uA,  $\pm 500$  uA,  $\pm 1$  mA et  $\pm 3$  mA. La discrétisation minimale du courant est de 0.2 nA.

## Annexe B

### Définition du SNR

Dans ce mémoire, la notion du ratio signal à bruit est surtout utilisée pour caractériser le bruit additif d'un signal contenant des gaussiennes ponctuelles. Selon [55], le SNR peut être défini pour ce type de signal comme :

$$\text{SNR} = \frac{A_s}{\psi_0^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{B.1})$$

où  $A_s$  correspond à l'amplitude du signal et  $\psi_0^{\frac{1}{2}}$  à la valeur RMS du bruit. Lorsque le signal contient plusieurs pics d'amplitudes différentes, la plus grande amplitude est utilisée comme  $A_s$ .

Le bruit est considéré comme gaussien à moyenne nulle dans ce mémoire. Ainsi,  $\psi_0^{\frac{1}{2}}$  correspond à l'écart-type de ce bruit gaussien.

Le SNR peut être exprimé en dB selon :

$$\text{SNR}_{\text{dB}} = 20 \log_{10}(\text{SNR}) = 20 \log_{10} \left( \frac{A}{\psi_0^{\frac{1}{2}}} \right). \quad (\text{B.2})$$

En électrochimie, la notion de pourcentage de bruit,  $p$  est aussi utilisée plutôt que le SNR. Pour un bruit à moyenne nulle, celle-ci se définit comme :

$$p = \pm \frac{A_n}{A_s} \times 100\% \quad (\text{B.3})$$

où  $A_n$  est l'amplitude du bruit. Bien que différents, l'amplitude pic à pic du bruit peut être

approximée à partir du SNR dans ce cas selon [57] :

$$2A_n \approx 6\psi_0^{\frac{1}{2}} = 6\frac{A_s}{\text{SNR}} \rightarrow A_n \approx 3\frac{A_s}{\text{SNR}} \quad (\text{B.4})$$

On trouve donc que :

$$p \approx \pm \frac{3}{\text{SNR}} \times 100\% = \frac{3}{10^{\frac{\text{SNR}_{\text{dB}}}{20}}} \times 100\% \quad (\text{B.5})$$

Ainsi, un SNR de 40 dB correspond à environ  $\pm 3\%$ , 35 dB correspond à environ  $\pm 5\%$ , 30 dB correspond à environ  $\pm 10\%$  et 26 dB correspond à environ  $\pm 15\%$ .

Rapport-Gratuit.com

## Annexe C

# Algorithme itératif de décomposition en vecteurs propres

Une méthode itérative a été utilisée pour décomposer  $\mathbf{Z}$  lors des travaux précédents [14]. Celle-ci permet d'obtenir les vecteurs propres associés aux valeurs propres les plus élevées de manière décroissante. Puisque l'algorithme MUSIC modifié utilise uniquement ces premiers vecteurs propres, cet algorithme permet d'accélérer la décomposition en vecteur propre. En effet, seul environ les 50 premiers vecteurs propres seront analysés typiquement. Si le signal contient  $M = 250$  points, cet algorithme permet d'éviter de calculer environ 200 vecteurs propres par décomposition. Soit :

1.  $M$  : Dimension de la matrice  $\mathbf{Z}_x$  et nombre de points des vecteurs.
2.  $\mathbf{Z}_x \in \mathbb{R}^{M \times M}$  : matrice à décomposer dans le système propre.
3.  $\mathbf{\Lambda} = \text{diag}[\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N]$  : matrice contenant les  $N$  valeurs propres sur sa diagonale.
4.  $\lambda_{\text{seuil}}$  : seuil sur la valeur propre en deçà duquel le processus itératif est arrêté. Il est aussi possible d'utiliser un nombre maximum de vecteurs propres désirés plutôt que ce seuil.
5.  $\mathbf{\Psi} = [\boldsymbol{\psi}_1, \boldsymbol{\psi}_2, \dots, \boldsymbol{\psi}_N]$  : matrice contenant les  $N$  vecteurs propres.
6.  $e$  : Erreur de l'itération
7.  $e_{\text{seuil}}$  : Seuil sur l'erreur en deçà duquel le processus itératif est arrêté.
8.  $\|\boldsymbol{\psi}\|$  : Norme du vecteur propre  $\boldsymbol{\psi}$ .
9.  $\mathbf{y}$  : Un vecteur temporaire utilisé lors des  $i$  itérations pour obtenir le  $n^{\text{ième}}$  vecteur propre.
10.  $|\mathbf{y}| = [|y_1|, |y_2|, \dots, |y_M|]^T$  : valeur absolue de chaque élément du vecteur  $\mathbf{y}$ .
11.  $i$  et  $n$  : numéros des itérations.
12.  $\mathbf{0}_{M,1}$  : Vecteur de  $M$  points contenant uniquement des zéros.

```

n = 1 ;
λ1 = 9999 ;
while λn > λseuil do
    e = 9999 ;
    i = 1 ;
    ψn = 0M,1 ;
    y1 = ψn ;
    while e > ethresh do
        yi+1 = Zxyi ;
        e = ∑1M |yi - yi+1| ;
        i = i + 1 ;
    end
    λn = ||yi||2 ;
    ψn =  $\frac{y_i}{\lambda_n}$  ;
    Zx = Zx - λnψnψnT ;
    n = n + 1 ;
end
N = n ;
Ψ = [ψ1, ψ2, ..., ψN] ;
Λ = diag[λ1, λ2, ..., λN] ;

```

**Algorithme 3 :** Algorithme utilisé pour la décomposition en vecteurs propres.

Alors la décomposition en vecteur propre itérative s'effectue selon l'algorithme 3.

Il est important de noter qu'ici, le vecteur  $\mathbf{y}_1$  est initialisé par un vecteur nul, mais il est possible de réduire le nombre d'itérations  $i$  en utilisant un vecteur initial plus similaire au vecteur final. En effet, le processus itératif est raccourci si le conditionnement initial est adéquat.

## Annexe D

# Autres méthodes de suppression de la courbe de fond explorées et rejetées

### D.1 Suppression linéaire séquentielle

La première méthode proposée soustrait la droite reliant les extrémités d'une fenêtre glissante de largeur  $\sigma$ , i.e. la largeur de la gaussienne, de la courbe  $\mathbf{i}_s$ . La soustraction ne s'effectue que pour les indices compris dans la fenêtre. Les valeurs négatives obtenues par cette soustraction sont remplacées par des zéros, car selon les hypothèses posées les pics ne peuvent pas être négatifs. Si  $M$  représente le nombre d'échantillons de  $\mathbf{i}_s$ , alors les  $M - \sigma$  points non compris dans la fenêtre sont nuls. Cette fenêtre est balayée  $M - \sigma$  fois de manière à couvrir tous les points de  $\mathbf{i}_s$ . Soit  $\mathbf{y}_m$  le vecteur de  $M$  points résultant de la soustraction d'une fenêtre à l'indice  $m$ . La matrice  $\mathbf{Y}$  est alors définie comme :

$$\mathbf{Y} = \begin{bmatrix} \mathbf{y}_1^\top \\ \mathbf{y}_2^\top \\ \dots \\ \mathbf{y}_{M-\sigma}^\top \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{M-\sigma \times M}. \quad (\text{D.1})$$

La figure D.1-(a) explique le fonctionnement de cette méthode en montrant les droites obtenues pour différents indices. La figure D.1-(b) montre la superposition des différentes lignes de  $\mathbf{Y}$ .

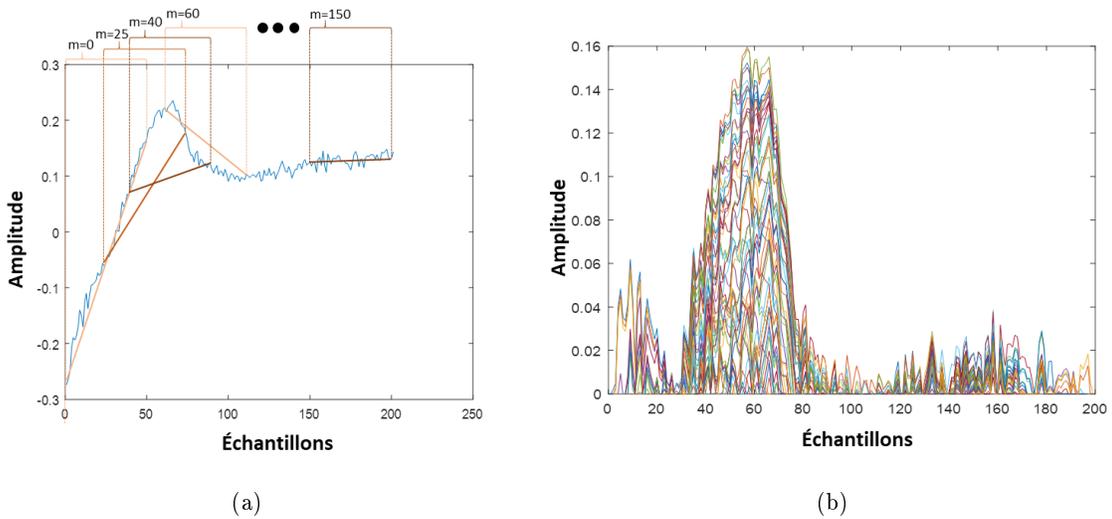


FIGURE D.1 – (a) Superposition des approximations linéaires des fenêtres  $m = [0, 25, 40, 60, 150]$  sur la courbe  $i_s$ . (b) Superposition des vecteurs  $y_1$  à  $y_{M-\sigma}$ .

Cette méthode génère une matrice où le pic est isolé. Il est alors possible de former deux matrices carrées à partir de cette matrice. L'approximation de la matrice de covariance est obtenue en utilisant :

$$\Sigma_{yy} = \frac{1}{M} \mathbf{Y} \mathbf{Y}^\top \in \mathbb{R}^{M-\sigma \times M-\sigma}. \quad (\text{D.2})$$

Il est aussi possible de former la matrice de covariance modifiée comme utilisée dans l'algorithme MUSIC modifié (sans la matrice de conditionnement) :

$$\Sigma'_{yy} = \frac{1}{M-\sigma} \mathbf{Y}^\top \mathbf{Y} \in \mathbb{R}^{M \times M}. \quad (\text{D.3})$$

La figure D.2 montre ces deux matrices.

La signification de ces deux matrices est différente.  $\Sigma_{yy}$  contient de l'information sur les différentes fenêtres utilisées. Le maximum correspond à la fenêtre où le pic était le mieux défini.  $\Sigma'_{yy}$  contient l'information sur le pic isolé. Celui-ci est placé au même endroit dans la matrice que dans le signal initial. Ainsi,  $\Sigma'_{yy}$  peut directement être utilisée avec MUSIC. La figure D.3 montre les trois premiers vecteurs propres de la décomposition de cette matrice. Le premier vecteur propre a une forme similaire au pic considérant la largeur de la fenêtre utilisée. Cette méthode isole effectivement les pics de la CF sans connaissances préalables si une analyse pour différentes largeurs  $\sigma$  est effectuée. Si l'on désire éviter le calcul pour plusieurs  $\sigma$ , il faut connaître la taille des pics présents dans le signal. Finalement, cette méthode possède quelques défauts énumérés plus bas.

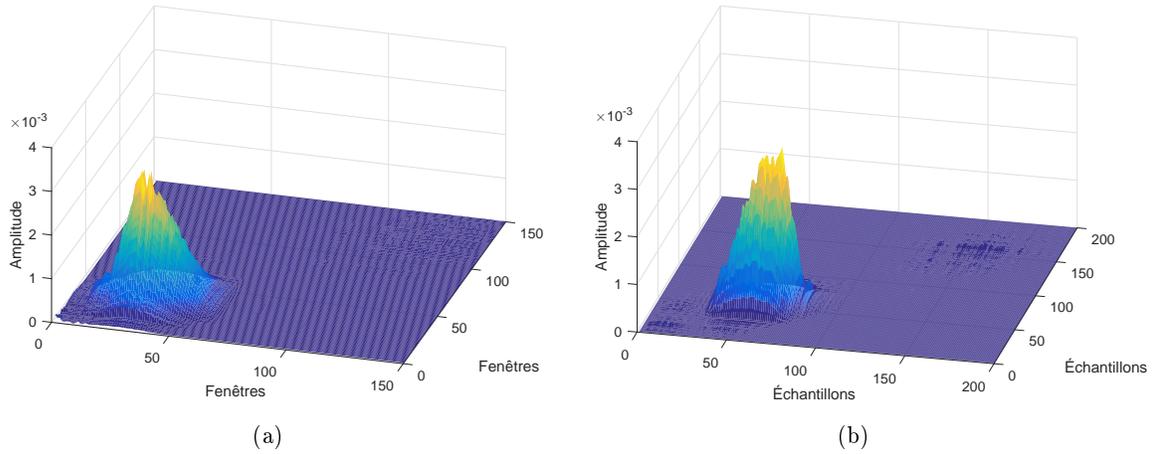


FIGURE D.2 – (a) Matrice  $\Sigma_{yy}$ . (b) Matrice  $\Sigma'_{yy}$ .

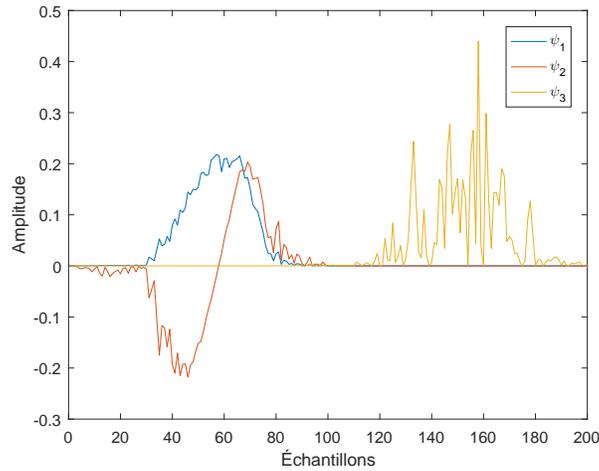


FIGURE D.3 – Superposition des trois premiers vecteurs propres de la matrice  $\Sigma'_{yy}$ .

1. La méthode utilise l'approximation linéaire de la CF. L'approximation linéaire n'est pas optimale, mais l'utilisation d'une série d'approximations linéaires est plus adéquate [48].
2. L'information d'amplitude du pic est perdue lors de la transformation. L'amplitude de la matrice  $\Sigma'_{yy}$  ne représente pas l'amplitude de  $i_s$ .
3. La méthode n'est pas robuste en présence de bruit. Lorsque le SNR diminue, la droite devient très variable, ce qui dégrade la qualité des résultats.
4. La méthode ne permet pas d'isoler adéquatement des pics qui se chevauchent. Lorsque c'est le cas, la méthode peut les isoler seulement si une largeur plus grande que  $\sigma$  est analysée. Ces pics seront donc détectés incorrectement.

## D.2 Double mesure du courant

L'analyse de la figure 1.1 et de l'équation des réactions d'oxydoréduction :



montre que ces réactions libèrent et absorbent des électrons. Puisque le courant électrique correspond au déplacement des électrons, ces réactions pourraient être associées à des sources de courant locales dans le milieu aqueux. Si cette hypothèse est valide, les courants  $i_{CE}$  et  $i_{WE}$ , typiquement supposés égaux puisque  $i_{RE}$  est nul, pourraient différer. Dans ce cas, la relation serait décrite par :

$$i_{WE} = i_{CE} + i_p \quad (D.5)$$

où  $i_p$  est le courant généré par les réactions d'oxydoréduction. Normalement, le courant de la CE n'est pas observé, seul  $i_{WE}$  est mesuré. Aucune architecture de potentiostats à double mesure du courant n'a été trouvée dans la littérature selon nos recherches. Le circuit montré à la figure D.4 a été conçu pour parvenir à mesurer à la fois  $i_{CE}$  et  $i_{WE}$ . Le résultat espéré était d'obtenir une forme de  $i_{CE}$  similaire à  $i_{CF}$ , permettant d'isoler le courant généré par les réactions électrochimiques en effectuant simplement  $i_{WE} - i_{CE}$ .

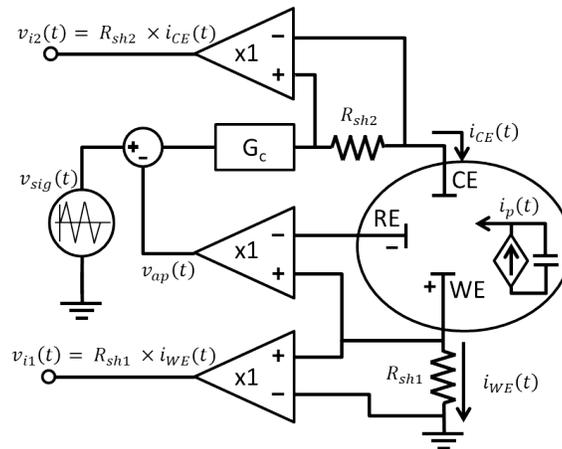


FIGURE D.4 – Schéma fonctionnel du circuit à double mesure de courant expérimental.

La figure D.5 montre le résultat obtenu avec ce circuit lors de la mesure de ferrocyanure. Les courants  $i_{WE}$  et  $i_{CE}$  sont identiques. Ceci signifie que les réactions d'oxydoréduction ne peuvent être représentées par des sources de courant locales.

Il est donc évident que le système à double mesure du courant ne peut pas être utilisé pour supprimer la CF puisque  $i_{WE}$  et  $i_{CE}$  sont identiques. Une autre hypothèse pour expliquer

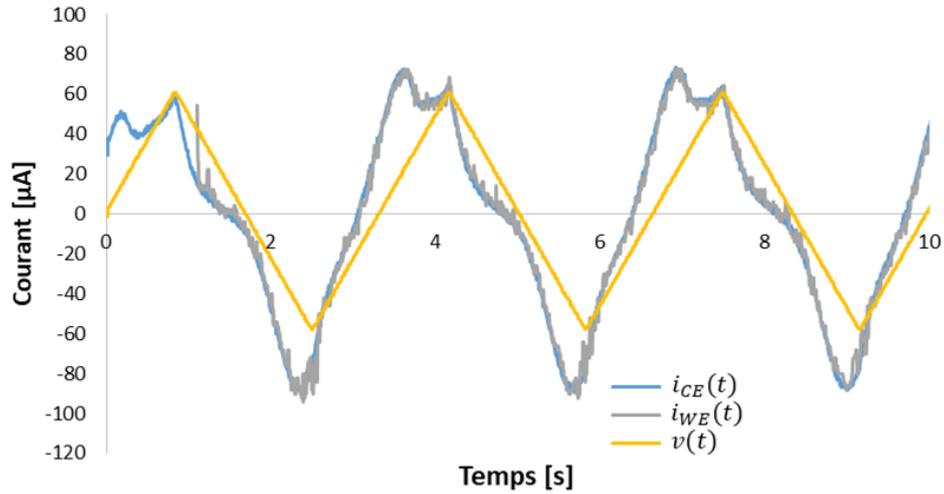


FIGURE D.5 – Comparaison des mesures  $i_{CE}$  et  $i_{WE}$  obtenues avec une solution de ferrocyanure.

la forme du courant d'oxydoréduction consiste à supposer que ces réactions modifient l'impédance de la solution lorsqu'elles se produisent. Généralement, les impédances capacitatives ou inductives peuvent être vues comme des impédances variables en fonction de la fréquence [36] :

$$Z_{eq} = 2j\pi fL = Z(f) \quad (D.6)$$

où  $L$  représente l'inductance et  $Z$  l'impédance. Par contre, le liquide analysé agit aussi comme une impédance variable en fonction de la tension  $Z(v)$ . Cette observation sera utilisée à la section 4.5.1 lors de la conception d'un simulateur de CF à des fins de validation.

## Annexe E

# Analyse et comparaison des méthodes non retenues de sélection des vecteurs propres

### E.1 Sélection des vecteurs propres avec $\mathbf{G}_3$

#### E.1.1 Sélection par itérations ou valeurs propres

La sélection par seuillage des valeurs propres ne fonctionne pas avec  $\mathbf{G}_3$  puisque la valeur propre associée aux pics de faible amplitude ne se distingue pas des valeurs propres associées aux vecteurs propres à rejeter. Lorsque la méthode itérative de décomposition en vecteurs propres de l'annexe C est utilisée avec  $\mathbf{G}_3$  comme matrice de conditionnement, alors la relation entre le nombre d'itérations requises pour converger et la pertinence des vecteurs propres n'existe pas. Il est donc impossible de définir un seuil sur le nombre d'itérations comme c'était le cas avec  $\mathbf{G}_1$ .

#### E.1.2 Sélection par la somme

Puisque la majorité des vecteurs propres à rejeter comportent des oscillations, il est possible d'envisager d'utiliser la somme des  $M$  éléments  $\psi_m$  contenus dans chaque vecteur propre  $\psi$ . Ainsi, les vecteurs oscillants sont rejetés puisque la somme est plus faible pour ceux-ci que pour les vecteurs d'intérêt. Pour le  $m^{\text{ième}}$  vecteur propre, cette somme  $\zeta_m$  est définie comme :

$$\zeta_m = \sum \psi_m \quad (\text{E.1})$$

La figure E.1-(a) montre les vecteurs propres pondérés obtenus pour un signal ayant un SNR de 26 dB et la figure E.1-(b) montre les différents  $\zeta_m$  associés. Cette méthode arrive effectivement à ignorer les vecteurs propres comme  $\psi_6$  et  $\psi_{11}$  car  $\zeta_6 \approx \zeta_{11} \approx 0$ . De plus, la somme  $\zeta_{14}$  est

distincte, ce qui permet de conserver le vecteur  $\psi_{14}$ . Par contre, il y a peu de différences entre  $\zeta_8$  et  $\zeta_5$  par exemple. En effet, la somme des vecteurs propres ayant 2 passages par zéro n'est pas nulle puisque le nombre de maxima est impair. Cette méthode n'est pas suffisante sous cette forme.

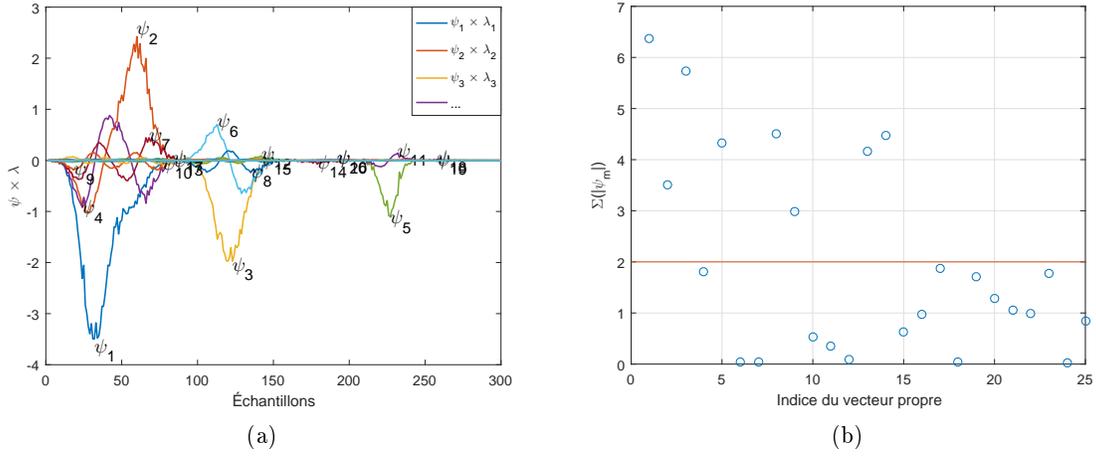


FIGURE E.1 – (a) Vecteurs pondérés. (b) Métriques  $\zeta_m$  associées aux 25 premiers  $\psi_m$ .

### E.1.3 Sélection par la somme pondérée

Le principe de la somme est repris ici, mais chaque somme est pondérée par la valeur propre associée au vecteur propre sommé. Cette somme pondérée notée  $\zeta_m^*$  est définie comme :

$$\zeta_m^* = \lambda_m \sum \psi_m. \quad (\text{E.2})$$

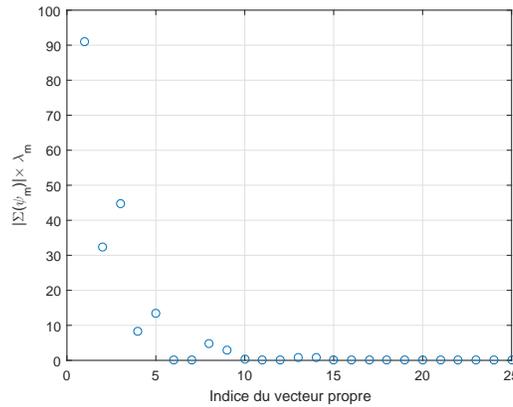


FIGURE E.2 – Métriques  $\zeta_m^*$  associées aux 25 premiers  $\psi_m$ .

On rejette cette technique rapidement puisqu'il n'est pas possible de distinguer le vecteur propre  $\psi_{14}$  associé au pic de faible amplitude.

### E.1.4 Sélection par distance inter maximum

Soit  $m_{\max}(|\psi_1|)$  l'indice du maximum de  $\text{abs}(\psi_1)$ . Alors  $\gamma_{\max}$  est définie comme la distance entre la position du maximum de  $\text{abs}(\psi_1)$  et la position du maximum de  $\psi_2$  :

$$\gamma_{\max} = m_{\max}(|\psi_1|) - m_{\max}(\psi_2) \quad (\text{E.3})$$

alors que  $\gamma_{\min}$  est définie comme :

$$\gamma_{\min} = m_{\max}(|\psi_1|) - m_{\min}(\psi_2). \quad (\text{E.4})$$

Les distances  $\gamma_{\max}$  et  $\gamma_{\min}$  sont alors utilisées pour former le ratio de symétrie  $\Gamma_1$  défini comme :

$$\Gamma_1 = \left| \frac{\gamma_{\min}}{\gamma_{\max}} \right| \quad (\text{E.5})$$

et la différence de symétrie  $\Gamma_2$  est définie comme :

$$\Gamma_2 = |\gamma_{\min} - \gamma_{\max}|. \quad (\text{E.6})$$

Lorsque  $(|\psi_1|^\top |\psi_2|) \neq 0$ , on ne rejette pas directement  $\psi_2$ . Plutôt, si  $\Gamma_1 \approx 1$  ou  $\Gamma_2 < \beta$ , alors  $\psi_2$  est symétrique par rapport à  $\psi_1$  et doit être rejeté. Si  $\Gamma_1 \not\approx 1$  ou  $\Gamma_2 > \beta$ , alors  $\psi_2$  est asymétrique par rapport à  $\psi_1$  et une superposition est détectée signifiant que  $\psi_2$  doit être conservé. En effet, les vecteurs propres associés à un chevauchement comme  $\psi_2$  sont asymétriques par rapport au vecteur propre décrivant le premier pic  $\psi_1$ . Les vecteurs propres oscillants à rejeter comme  $\psi_6$  sont symétriques par rapport au vecteur propre à conserver  $\psi_3$ .

Pour généraliser ce principe, il faut comprendre que le vecteur propre contenant l'oscillation avec un seul passage par zéro est toujours associé à une valeur propre plus élevée que le vecteur propre contenant des oscillations à plus d'un passage par zéros. De plus, le test de symétrie n'est valide que s'il est effectué sur ce vecteur contenant une seule oscillation. Ce test est alors toujours effectué sur le vecteur contenant un seul passage par zéro si l'analyse des vecteurs propres est réalisée dans l'ordre décroissant des valeurs propres.

Il est alors pertinent de garder une trace du type de pic détecté. Ainsi pour chaque vecteur  $\psi_m$  ajouté à  $\Psi_s$  on conserve les indices où  $\psi_m \approx 0.03 \times \max(|\psi_m|)$  pour former l'intervalle de description du vecteur, i.e. les indices entre lesquels le pic est décrit dans le vecteur  $\psi_m$ .

Ainsi, lorsque  $(\text{abs}(\Psi_s)^\top \text{abs}(\psi_m)) \neq 0$ , on trouve l'intervalle précédemment défini qui comprend  $m_{\max}(|\psi_m|)$ . Si  $m_{\max}(|\psi_m|)$  est inclus dans un intervalle où le test de symétrie a déjà été réalisé,  $\psi_m$  est rejeté, autrement le test de symétrie est effectué.

Finalement, on peut optimiser le pseudo-spectre en conservant le 3<sup>e</sup> vecteur propre compris dans l'intervalle où une superposition a été détectée. Cette méthode permet la sélection adéquate des vecteurs propres désirés lorsque le SNR est élevé. Par contre, lorsque le SNR est plus faible, il arrive que la mesure de la position des extremums soit erronée menant à des problèmes lors de l'utilisation de  $\Gamma_1$  ou  $\Gamma_2$ .

### E.1.5 Optimisations

L'utilisation de la position des maximums des vecteurs propres est utile. Par contre, la diminution du SNR du signal initial  $\mathbf{x}$  altère celle-ci. Pour minimiser l'effet du bruit sur la détection de la position des maximums des vecteurs propres, il est possible de filtrer ceux-ci avec un filtre moyennneur non causal tel que présenté à la section 1.5.2. La position du maximum est alors déterminée à partir du vecteur filtré, réduisant ainsi l'erreur induite par le bruit. L'intervalle de description du pic peut aussi être décrit selon le vecteur filtré pour optimiser les résultats.

## Annexe F

# Analyse et comparaison des méthodes d'interprétation du PSG

### F.1 Détection de la position

#### F.1.1 Maximum

Diverses approches sont possibles pour analyser le PSG en fonction de la position. La première approche proposée consiste à observer le maximum du PSG à pour chaque échantillon tel :

$$\Delta_{\max} = \left[ \max \begin{bmatrix} \delta_{(1,1)} \\ \delta_{(2,1)} \\ \dots \\ \delta_{(W,1)} \end{bmatrix}, \max \begin{bmatrix} \delta_{(1,2)} \\ \delta_{(2,2)} \\ \dots \\ \delta_{(W,2)} \end{bmatrix}, \dots, \max \begin{bmatrix} \delta_{(1,M)} \\ \delta_{(2,M)} \\ \dots \\ \delta_{(W,M)} \end{bmatrix} \right]^T. \quad (\text{F.1})$$

On obtient ainsi pour chaque  $m$  la valeur maximale de  $\delta$  obtenue selon  $W$ . Le résultat obtenu avec le signal de la figure 5.27 est montré à la figure F.1. Cette technique permet de générer un vecteur de  $M$  points pour lequel les maximums sont facilement identifiables. Il est alors simple de déterminer la position des pics dans le signal  $\mathbf{x}$  avec la position de ces maximums. Par contre, cette technique facilite la rétention des pics "fantômes" à cause de l'utilisation des maximums. En effet, n'importe quelle erreur ponctuelle dans le PSG sera conservée dans  $\Delta_{\max}$ .

On obtient une approximation adéquate de la position des pics désirés soit :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\tau} &= [30, 60, 120, 180, 225]^T \\ \hat{\boldsymbol{\tau}} &= [29, 60, 120, 178, 225, 266]^T. \end{aligned} \quad (\text{F.2})$$

Il y a donc un faible pic fantôme à l'indice 266 dans cet exemple.

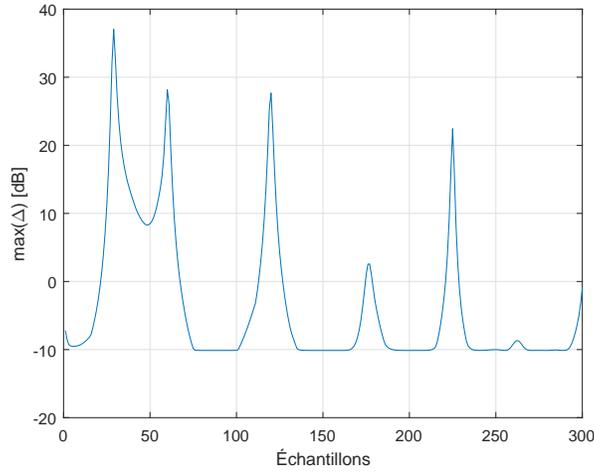


FIGURE F.1 – Vecteur d’analyse par les maximums,  $\Delta_{\max}$ , pour le signal de la figure 5.27.

### F.1.2 Sommation

La deuxième technique proposée consiste à utiliser la somme du PSG pour chaque échantillon tel :

$$\Delta_{\text{sum}} = \left[ \sum_{w=1}^W \delta_{(w,1)}, \sum_{w=1}^W \delta_{(w,2)}, \dots, \sum_{w=1}^W \delta_{(w,M)} \right] \quad (\text{F.3})$$

Cette technique est possible, car le PSG ne contient pas uniquement des impulsions aux coordonnées  $[\tau_k, w_k]$ . En effet, les différents  $\delta_w$  contiennent des maximums relatifs aux indices  $\tau$ . Ainsi, sommer les contributions des différents  $\delta_w$  permet la distinction des positions des pics dans  $\mathbf{x}$ . Le résultat obtenu avec le signal de la figure 5.27 est montré à la figure F.2.

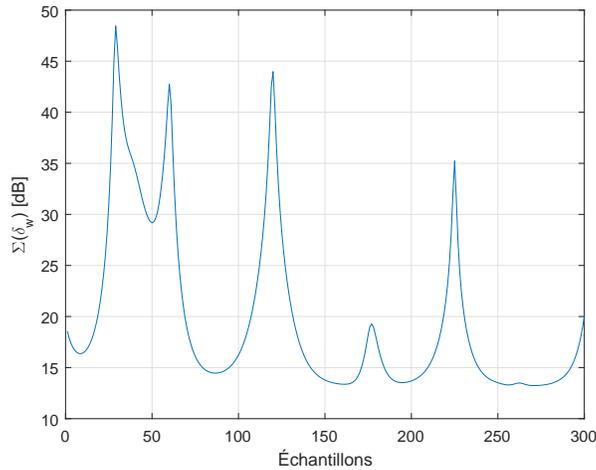


FIGURE F.2 – Vecteur d’analyse par la somme,  $\Delta_{\text{sum}}$ , pour le signal de la figure 5.27.

On obtient une approximation adéquate de la position des pics désirés soit :

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\tau} &= [30, 60, 120, 180, 225]^\top \\ \hat{\boldsymbol{\tau}} &= [29, 60, 120, 178, 225]^\top.\end{aligned}\tag{F.4}$$

On note que l'amplitude relative du pic fantôme précédemment détecté est notablement diminuée ce qui permet de l'ignorer. Par contre, l'amplitude relative du pic positionné à  $\tau_k = 178$  est réduite à environ 5 dB alors qu'avec la technique des maximums, celle-ci valait 13 dB. Cette technique ne favorise donc pas la rétention des pics fantômes, mais peut omettre la détection de certains pics de faible amplitude.

### F.1.3 Multiplication

La dernière technique proposée consiste à multiplier les pseudo-spectres tel :

$$\boldsymbol{\Delta}_{\text{mul}} = \left[ \sum_{w=1}^W 20 \log_{10}(\delta_{(w,1)}), \sum_{w=1}^W 20 \log_{10}(\delta_{(w,2)}), \dots, \sum_{w=1}^W 20 \log_{10}(\delta_{(w,M)}) \right]\tag{F.5}$$

Cette méthode permet de minimiser l'impact de fausses détections dans le PSG. En effet, le pseudo-spectre est presque nul aux points où il n'y a pas de détection et très élevé aux indices des détections. La multiplication permet donc d'annuler partiellement l'effet d'une fausse détection ponctuelle dans le PSG avec la multiplication par zéro. Puisque les différents  $\delta_w$  contiennent des maximums relatifs aux indices  $\boldsymbol{\tau}$ , l'amplitude relative des détections dans  $\boldsymbol{\Delta}_{\text{mul}}$  augmente drastiquement par rapport aux techniques précédentes. Le résultat obtenu avec le signal de la figure 5.27 est montré à la figure F.3.

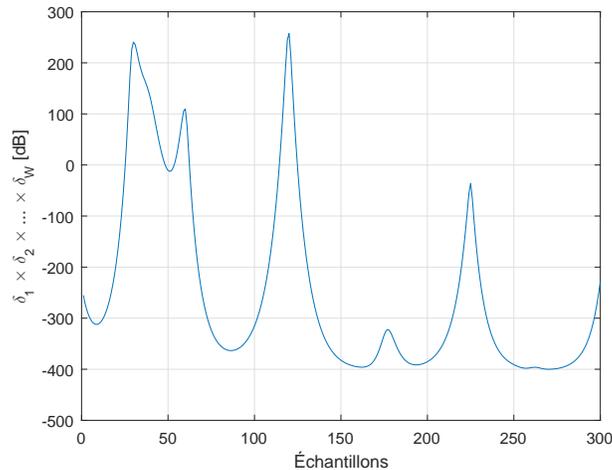


FIGURE F.3 – Vecteur d'analyse par la multiplication,  $\boldsymbol{\Delta}_{\text{mul}}$ , pour le signal de la figure 5.27.

Par contre, cette technique rencontre des problèmes lors du chevauchement des pics dans,  $\boldsymbol{x}$  car les maximums dans  $\boldsymbol{\delta}_w$  ne sont pas uniquement centrés sur  $\boldsymbol{\tau}$ . En effet, un pic plus large peut ressembler au chevauchement de 2 pics, générant un maximum dans  $\boldsymbol{\delta}_w$  au centre du chevauchement. Ceci déforme  $\boldsymbol{\Delta}_{\text{mul}}$  et peut altérer les positions mesurées. Ici, on obtient :

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\tau} &= [30, 60, 120, 180, 225]^\top \\ \hat{\boldsymbol{\tau}} &= [31, 59, 120, 182, 225]^\top.\end{aligned}\tag{F.6}$$

Cette technique permet d'ignorer les pics fantômes, mais peut omettre la détection de certains pics de faible amplitude.

#### F.1.4 Méthode retenue

La méthode retenue pour la détection de la position des pics est la méthode par la sommation. La méthode développée pour sélectionner  $\boldsymbol{\Psi}_s$  permet de minimiser la création des pics fantômes, mais il est prudent de conserver une technique qui permet de maximiser le rejet de ceux-ci sans occasionner de déformation des impulsions dans  $\boldsymbol{\delta}$ . La figure F.4 compare  $\boldsymbol{\Delta}_{\text{sum}}$  et  $\boldsymbol{\Delta}_{\text{max}}$  obtenus avec le signal de la figure 5.30 où deux pics fantômes apparaissent. Il est donc préférable d'utiliser  $\boldsymbol{\Delta}_{\text{sum}}$  pour éviter la surestimation de  $\hat{K}$ .

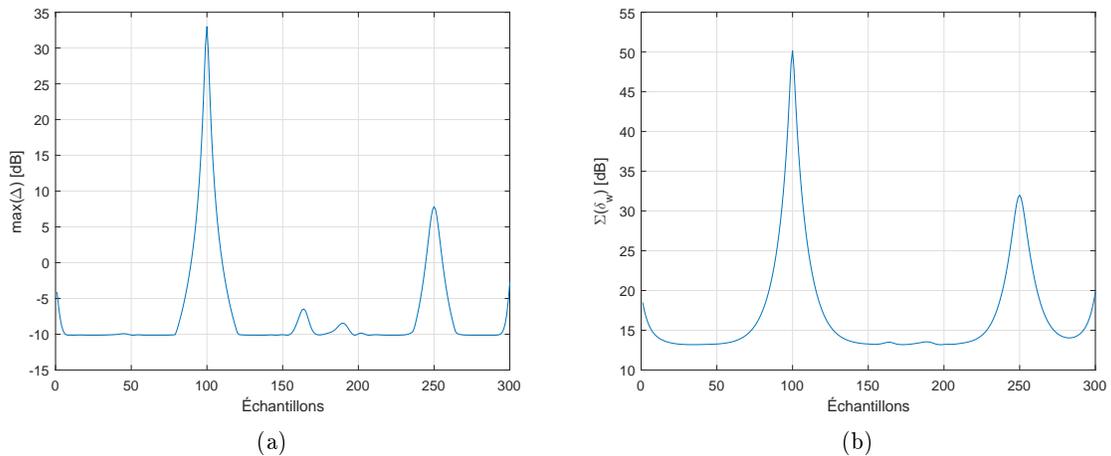


FIGURE F.4 – Comparaison des méthodes d'analyse du PSG, méthode par (a) maximums; (b) sommation.

Puisque le chevauchement est possible en VC, il est pertinent de choisir la technique qui n'altère pas la détection de la position de ces pics. L'utilisation de  $\boldsymbol{\Delta}_{\text{sum}}$  est donc préférée à  $\boldsymbol{\Delta}_{\text{mul}}$ .

## F.2 Détection de l'amplitude

### F.2.1 Méthode directe

Il s'agit de la technique la plus simple qui consiste simplement à évaluer  $\mathbf{x}$  aux indices  $\hat{\tau}$  trouvés tel que  $\hat{\mathbf{a}} = \mathbf{x}(\hat{\tau})$ . Par contre, lorsque le SNR est faible, la précision obtenue dépend directement du bruit superposé aux indices  $\hat{\tau}$ . La précision obtenue dépend donc directement du SNR.

### F.2.2 Méthode par valeur propre

Comme détaillé à la section 5.2.1, utiliser l'amplitude des valeurs propres pour caractériser  $\hat{\mathbf{a}}$  est possible et offre une meilleure précision que l'utilisation de la méthode directe. Par contre, cette méthode ne fonctionne pas lorsqu'il y a chevauchement. En effet, la valeur propre alors associée au 2<sup>e</sup> vecteur propre n'est plus reliée à l'amplitude du pic dans  $\mathbf{x}$  comme montré lors de l'analyse de la formation des vecteurs propres. Ainsi, cette méthode ne peut pas être utilisée avec la VC, car le chevauchement des pics dans  $\mathbf{x}$  est possible, mais pourrait être utilisée pour d'autres applications.

### F.2.3 Méthode par sommation pondérée

Les étapes précédentes ont permis de déterminer qu'un modèle gaussien de largeur  $w_k$  est situé à l'indice  $\tau_k$ . On sait aussi que le bruit est à moyenne nulle. Soit la fonction  $s(t)$  contenant une gaussienne centrée sur  $\tau_k$  et du bruit additif  $n(t)$  :

$$x(t) = a_k e^{-\frac{t-\tau_k}{2w_k^2}} + n(t) \quad (\text{F.7})$$

si l'on connaît  $\tau_k$  et  $w_k$ , il est possible de diviser  $x(t)$  par le modèle gaussien adapté  $g(t) = e^{-\frac{t-\tau_k}{2w_k^2}}$  et ainsi obtenir :

$$\frac{x(t)}{g(t)} = a_k + \frac{n(t)}{g(t)} \quad (\text{F.8})$$

où l'amplitude est isolée et le bruit est modifié. Si l'on utilise la version discrétisée du signal  $\mathbf{x}$ , ceci signifie que plusieurs échantillons ne contiennent plus que la valeur de l'amplitude de la gaussienne et du bruit. Il faut par contre noter que la division par 0 est problématique. En effet, le signal gaussien  $\mathbf{g}$  est défini presque entièrement entre  $m = [\tau_k - 3w_k, \tau_k + 3w_k]$  et est presque nul ailleurs. Pour obtenir l'approximation de l'amplitude, il est alors possible de

n'observer que les indices compris entre  $m = [\tau_k - w_k, \tau_k + w_k]$  et ainsi obtenir :

$$\hat{a}_k = \frac{1}{2w_k + 1} \sum_{m=\tau_k-w_k}^{\tau_k+w_k} \frac{\mathbf{x}(m)}{\mathbf{g}(m)} \approx a_k + \frac{1}{2w_k + 1} \sum_{m=\tau_k-w_k}^{\tau_k+w_k} \frac{\mathbf{n}}{\mathbf{g}}. \quad (\text{F.9})$$

La moyenne de  $\mathbf{n}$  est théoriquement nulle, mais ce n'est pas vrai pour le terme  $\frac{\mathbf{n}}{\mathbf{g}}$ . Par contre, on note une amélioration de la précision de la mesure d'amplitude dans le cas d'un pic isolé bruité par rapport à la méthode directe. En effet, pour l'exemple de montré à la figure F.5, on obtient une différence entre  $a_k$  et  $\hat{a}_k$  de 0.83% avec la méthode par sommation pondérée et de 2.92% avec la méthode directe. Il faut par contre noter que le développement ci-haut nécessite une estimation adéquate du modèle pour fonctionner, autrement, la précision est diminuée.

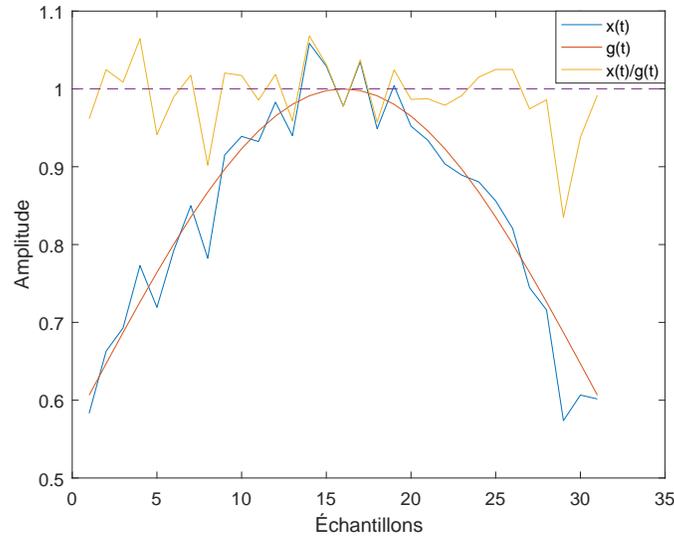


FIGURE F.5 – Superposition du signal  $\mathbf{x}$ , du modèle gaussien  $\mathbf{g}$  et de la division de  $\frac{\mathbf{n}}{\mathbf{g}}$ .

#### F.2.4 Méthode par optimisation

Cette technique utilise un optimiseur pour estimer  $\hat{\mathbf{a}}$ . L'approximation  $\hat{\mathbf{a}}$  obtenue à partir de la méthode directe est donnée à un optimiseur comme point de départ. Cet optimiseur utilise la méthode du simplex [35] pour minimiser la différence entre la combinaison linéaire de  $\hat{K}$  modèles gaussiens et le signal  $\mathbf{x}$ . Les paramètres  $\hat{K}$ ,  $\hat{\boldsymbol{\tau}}$  et  $\hat{\boldsymbol{w}}$  sont utilisés comme paramètres initiaux de ces modèles. L'avantage de cette technique est de permettre une bonne résolution des amplitudes des pics chevauchés et bruités. Le désavantage de cette technique est son implémentation plus complexe.

### F.2.5 Comparaison des méthodes

Le signal montré à la figure F.6 contenant 5 pics centrés sur  $\tau = [30, 60, 120, 180, 225]$  est utilisé pour comparer les performances des différentes méthodes de mesure de  $\hat{\mathbf{a}}$ . Pour ce faire, 100 répétitions sont effectuées pour chaque SNR et la moyenne de la distance euclidienne entre le vecteur théorique et le vecteur simulé non bruité est conservée. L'évolution de la distance euclidienne en fonction du SNR est montrée à la figure F.7.

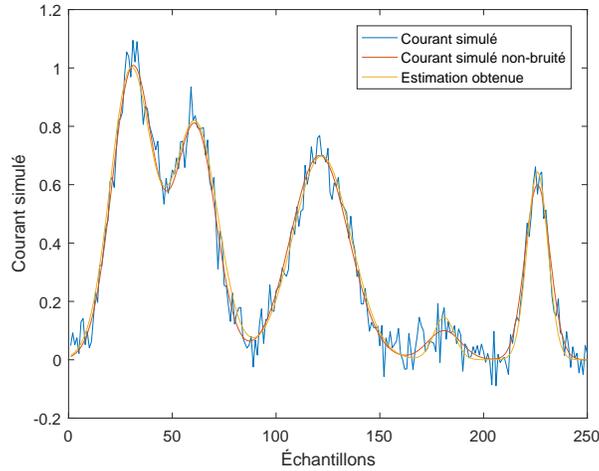


FIGURE F.6 – Superposition du signal simulé  $\mathbf{x}$  bruité, non bruité et de l'estimation obtenue.

On remarque que la méthode par optimisation permet d'obtenir les meilleurs résultats. On remarque aussi que la méthode par sommation pondérée permet d'obtenir de meilleurs résultats lorsque le signal est bruité (SNR < 30 dB). La distance non nulle lorsque le SNR est élevé provient du décalage d'un échantillon de  $\tau_k$  obtenu parfois avec MUSIC lors d'une superposition.

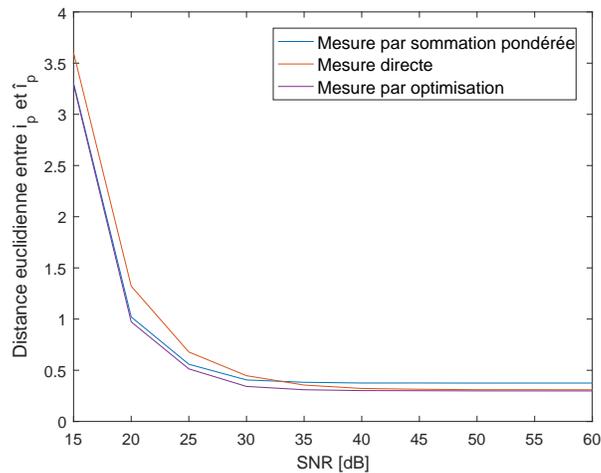


FIGURE F.7 – Comparaison de la distance entre  $\mathbf{i}_p$  et  $\hat{\mathbf{i}}_p$  en fonction du SNR.

# Bibliographie

- [1] D. Airado-Rodríguez, T. Galeano-Díaz, and I. Durán-Merás, “Determination of trans-resveratrol in red wine by adsorptive stripping square-wave voltammetry with medium exchange,” *Food chemistry*, vol. 122, no. 4, pp. 1320–1326, 2010.
- [2] A. Alessandrini, M. Gerunda, P. Facci, B. Schnyder, and R. Kötz, “Tuning molecular orientation in protein films,” *Surface science*, vol. 542, no. 1, pp. 64–71, 2003.
- [3] C. A. Anastassiou, B. A. Patel, M. Arundell, M. S. Yeoman, K. H. Parker, and D. O’Hare, “Subsecond voltammetric separation between dopamine and serotonin in the presence of ascorbate,” *Analytical chemistry*, vol. 78, no. 19, pp. 6990–6998, 2006.
- [4] C. W. Atcherley, R. F. Vreeland, E. B. Monroe, E. Sanchez-Gomez, and M. L. Heien, “Rethinking data collection and signal processing. 2. preserving the temporal fidelity of electrochemical measurements,” *Analytical chemistry*, vol. 85, no. 16, pp. 7654–7658, 2013.
- [5] BASi. (2000) Pulse voltammetric techniques. Accessed September 2017. [Online]. Available : [https://www.basinc.com/manuals/EC\\_epsilon/Techniques/Pulse/pulse](https://www.basinc.com/manuals/EC_epsilon/Techniques/Pulse/pulse)
- [6] P. Boudreau and S. Perone, “Quantitative resolution of overlapped peaks in programmed potential-step voltammetry,” *Analytical Chemistry*, vol. 51, no. 7, pp. 811–817, 1979.
- [7] B. Bozorgzadeh, D. P. Covey, B. A. Heidenreich, P. A. Garris, and P. Mohseni, “Real-time processing of fast-scan cyclic voltammetry (fscv) data using a field-programmable gate array (fpga),” in *Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC), 2014 36th Annual International Conference of the IEEE*. IEEE, 2014, pp. 2036–2039.
- [8] D. A. Brownson and C. E. Banks, “Interpreting electrochemistry,” in *The Handbook of Graphene Electrochemistry*. Springer, 2014, pp. 23–77.
- [9] E. S. Bucher, K. Brooks, M. D. Verber, R. B. Keithley, C. Owesson-White, S. Carroll, P. Takmakov, C. J. McKinney, and R. M. Wightman, “Flexible software platform for fast-scan cyclic voltammetry data acquisition and analysis,” *Analytical chemistry*, vol. 85, no. 21, pp. 10 344–10 353, 2013.
- [10] L. Busoni, M. Carla, and L. Lanzi, “A comparison between potentiostatic circuits with grounded work or auxiliary electrode,” *Review of scientific instruments*, vol. 73, no. 4, pp. 1921–1923, 2002.

- [11] I. Cesarino, H. V. Galesco, and S. A. Machado, "Determination of serotonin on platinum electrode modified with carbon nanotubes/polypyrrole/silver nanoparticles nanohybrid," *Materials Science and Engineering : C*, vol. 40, pp. 49–54, 2014.
- [12] A. Cobelo-Garcia, J. Santos-Echeandia, D. E. Lopez-Sanchez, C. Almecija, and D. Omanovic, "Improving the voltammetric quantification of ill-defined peaks using second derivative signal transformation : example of the determination of platinum in water and sediments," *Analytical chemistry*, vol. 86, no. 5, pp. 2308–2313, 2014.
- [13] A. Desbiens, *La commande automatique des systèmes dynamiques*. Université Laval, 2012.
- [14] S. East-Lavoie, *Adaptation d'un algorithme de deuxième ordre pour la détection de pulse sans information de quadrature par le principe du temps de vol*. Université Laval, 2015.
- [15] Gamry. (2013) Basics of electrochemical impedance spectroscopy. Accessed November 2016. [Online]. Available : <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>
- [16] ——. (2013) Potentiostat fundamentals. Accessed August 2017. [Online]. Available : <https://www.gamry.com/application-notes/instrumentation/potentiostat-fundamentals/>
- [17] G. C. Gerhardt, R. M. Cassidy, and A. S. Baranski, "Square-wave voltammetry detection for capillary electrophoresis," *Analytical Chemistry*, vol. 70, no. 10, pp. 2167–2173, 1998.
- [18] J. L. Gonzalez-Mora, T. Guadalupe, B. Fumero, and M. Mas, "Mathematical resolution of mixed in vivo voltammetry signals : models, equipment, assessment by simultaneous microdialysis sampling," *Journal of neuroscience methods*, vol. 39, no. 3, pp. 231–244, 1991.
- [19] L. Gorski, F. Ciepela, and M. Jakubowska, "Automatic baseline correction in voltammetry," *Electrochimica Acta*, vol. 136, pp. 195–203, 2014.
- [20] Ł. Górski, F. Ciepela, M. Jakubowska, and W. W. Kubiak, "Baseline correction in standard addition voltammetry by discrete wavelet transform and splines," *Electroanalysis*, vol. 23, no. 11, pp. 2658–2667, 2011.
- [21] S. Gouws, "Voltammetric characterization methods for the pem evaluation of catalysts," in *Electrolysis*. InTech, 2012.
- [22] D. Grenier, *Antennes et propagation radio*. Université Laval, 2012.
- [23] W. Gutnecht and S. P. Perone, "Numerical deconvolution of overlapping stationary electrode polarographic curves with an on-line digital computer," *Analytical Chemistry*, vol. 42, no. 8, pp. 906–917, 1970.
- [24] D. Harvey. (2017) Voltammetric methods. Accessed September 2017. [Online]. Available : [https://chem.libretexts.org/Textbook\\_Maps/Analytical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry_Textbook_Maps/)

- [25] M. L. Heien, M. A. Johnson, and R. M. Wightman, "Resolving neurotransmitters detected by fast-scan cyclic voltammetry," *Analytical chemistry*, vol. 76, no. 19, pp. 5697–5704, 2004.
- [26] J. Hirst and F. A. Armstrong, "Fast-scan cyclic voltammetry of protein films on pyrolytic graphite edge electrodes : characteristics of electron exchange," *Analytical chemistry*, vol. 70, no. 23, pp. 5062–5071, 1998.
- [27] P. W. Holland and R. E. Welsch, "Robust regression using iteratively reweighted least-squares," *Communications in Statistics-theory and Methods*, vol. 6, no. 9, pp. 813–827, 1977.
- [28] M. L. Huffman and B. J. Venton, "Electrochemical properties of different carbon-fiber microelectrodes using fast-scan cyclic voltammetry," *Electroanalysis*, vol. 20, no. 22, pp. 2422–2428, 2008.
- [29] K. Jackowska and P. Kryszynski, "New trends in the electrochemical sensing of dopamine," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 405, no. 11, pp. 3753–3771, 2013.
- [30] M. Jakubowska, "Signal processing in electrochemistry," *Electroanalysis*, vol. 23, no. 3, pp. 553–572, 2011.
- [31] J. A. Johnson, N. T. Rodeberg, and R. M. Wightman, "Failure of standard training sets in the analysis of fast-scan cyclic voltammetry data," *ACS chemical neuroscience*, vol. 7, no. 3, pp. 349–359, 2016.
- [32] A. Kara, A. Reitz, J. Mathault, S. Mehoulou, M. A. Amirdehi, A. Miled, and J. Greener, "Electrochemical imaging for microfluidics : A full-system approach," *Lab on a Chip*, vol. 16, no. 6, pp. 1081–1087, 2016.
- [33] R. B. Keithley, P. Takmakov, E. S. Bucher, A. M. Belle, C. A. Owesson-White, J. Park, and R. M. Wightman, "Higher sensitivity dopamine measurements with faster-scan cyclic voltammetry," *Analytical chemistry*, vol. 83, no. 9, pp. 3563–3571, 2011.
- [34] P. T. Kissinger and W. R. Heineman, "Cyclic voltammetry," *J. Chem. Educ*, vol. 60, no. 9, p. 702, 1983.
- [35] J. C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright, and P. E. Wright, "Convergence properties of the nelder–mead simplex method in low dimensions," *SIAM Journal on optimization*, vol. 9, no. 1, pp. 112–147, 1998.
- [36] H. Le-Huy, *Circuits électriques*. Les Presses de l'Université Laval, 2004.
- [37] D. D. Macdonald, "An impedance interpretation of small amplitude cyclic voltammetry i. theoretical analysis for a resistive-capacitive system," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 125, no. 9, pp. 1443–1449, 1978.

- [38] J. Mathault, D. Grenier, and A. Miled, "Counter/reference-based potentiostat architecture analysis and comparison," in *2017 IEEE 15th International NEWCAS Conference*, 2017.
- [39] Metrohm. (2011) Basic overview of the working principle of a potentiostat/galvanostat (pgstat)–electrochemical cell setup. Accessed August 2017. [Online]. Available : [http://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab\\_Application\\_Note\\_EC08.pdf](http://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab_Application_Note_EC08.pdf)
- [40] R. W. Murray, "Chemically modified electrodes," *Accounts of Chemical Research*, vol. 13, no. 5, pp. 135–141, 1980.
- [41] J. A. Nelder and R. Mead, "A simplex method for function minimization," *The computer journal*, vol. 7, no. 4, pp. 308–313, 1965.
- [42] R. S. Nicholson, "Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics," *Analytical chemistry*, vol. 37, no. 11, pp. 1351–1355, 1965.
- [43] T. O'Haver, "An introduction to signal processing in chemical analysis," *Department of Chemistry and Biochemistry, University of Maryland*, 2009.
- [44] D. Omanovic, C. Garnier, Y. Louis, V. Lenoble, S. Mounier, and I. Pižeta, "Significance of data treatment and experimental setup on the determination of copper complexing parameters by anodic stripping voltammetry," *Analytica chimica acta*, vol. 664, no. 2, pp. 136–143, 2010.
- [45] I. Pižeta, D. Omanovic, and M. Branica, "The influence of data treatment on the interpretation of experimental results in voltammetry," *Analytica chimica acta*, vol. 401, no. 1, pp. 163–172, 1999.
- [46] D. Rand and R. Woods, "A study of the dissolution of platinum, palladium, rhodium and gold electrodes in 1 m sulphuric acid by cyclic voltammetry," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 35, no. 1, pp. 209–218, 1972.
- [47] G. Reich, J. Wolf, J. T. Long, and S. G. Weber, "Recovery of voltammograms by target factor analysis of current-time data in electrochemical detection," *Analytical chemistry*, vol. 62, no. 23, pp. 2643–2646, 1990.
- [48] S. V. Romanenko, E. Romanenko, and N. A. Kolpakova, "Use of a spline function of a fractional degree for the description of the base line in the determination of platinum by stripping voltammetry," *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 56, no. 1, pp. 51–55, 2001.
- [49] A. Savitzky and M. J. Golay, "Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures," *Analytical chemistry*, vol. 36, no. 8, pp. 1627–1639, 1964.
- [50] R. Schmidt, "Multiple emitter location and signal parameter estimation," *IEEE transactions on antennas and propagation*, vol. 34, no. 3, pp. 276–280, 1986.

- [51] G. Shafer *et al.*, *A mathematical theory of evidence*. Princeton university press Princeton, 1976, vol. 1.
- [52] S. Shahrokhian and E. Asadian, “Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid, acetaminophen and isoniazid using thionine immobilized multi-walled carbon nanotube modified carbon paste electrode,” *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 3, pp. 666–672, 2010.
- [53] T.-J. Shan, M. Wax, and T. Kailath, “On spatial smoothing for direction-of-arrival estimation of coherent signals,” *IEEE Transactions on Acoustics, Speech, and Signal Processing*, vol. 33, no. 4, pp. 806–811, 1985.
- [54] J. Shlens, “A tutorial on principal component analysis,” *arXiv preprint arXiv :1404.1100*, 2014.
- [55] M. I. Skolnik, “Introduction to radar,” *Radar Handbook*, vol. 2, 1962.
- [56] L. I. Smith *et al.*, “A tutorial on principal components analysis,” *Cornell University, USA*, vol. 51, no. 52, p. 65, 2002.
- [57] S. W. Smith *et al.*, *The scientist and engineer’s guide to digital signal processing*. California Technical Pub. San Diego, 1997.
- [58] C. G. Zoski, *Handbook of electrochemistry*. Elsevier, 2006.