

Reconnaissance d'explosifs multicapteurs au plus tôt

Guillaume LEBRUN¹, Anthony LARUE¹, Frédéric SUARD²

CEA, LIST,

¹Laboratoire d'Outils pour l'Analyse de Données,

²Laboratoire Information, Modèle et Apprentissage,

91191 Gif-sur-Yvette CEDEX, France

prénom.nom@cea.fr

Résumé – Nous présentons une méthode de reconnaissance de composés chimiques en phase gazeuse s'appuyant sur une approche par test d'hypothèse construite à partir de l'algorithme de Moindres Carrés Récursifs ou *Recursive Least Squares* (RLS). Cette méthode offre une alternative pour la reconnaissance au plus tôt de composés chimiques : chaque nouvel échantillon apporte de l'information permettant d'évaluer la probabilité de présence de ces composés. Nous présentons dans un premier temps la mise en oeuvre de ces test d'hypothèse. Par la suite nous détaillerons les adaptations de la RLS qui nous permettent d'appliquer notre méthode sur une matrice de capteurs (plusieurs technologies de capteurs) dans les meilleures conditions. Nous présentons pour finir un cas d'application réelle et des résultats statistiques s'appuyant sur des simulations pour estimer l'efficacité de la méthode.

Abstract – A chemometric method based on an hypothesis test approach built upon RLS algorithm is presented. This method offers an alternative for online recognition: each analyzed sample brings information allowing to evaluate the probability of the presence of chemical compounds. We present how hypothesis tests are used to exploit this state. In particular, we detail adaptations of the RLS algorithm used in order to apply our method to a sensor matrix of several technologies in optimal conditions. We show the efficiency of the approach on a real dataset reinforced by statistic results based on simulations.

Introduction

Nous proposons une application du traitement du signal à la reconnaissance de composés explosifs dans l'air. Ces systèmes appelés classiquement nez électroniques aspirent l'atmosphère gazeuse à analyser et la diffusent sur les capteurs. Cette exposition provoque une réponse spécifique des capteurs au gaz (ou à la vapeur) à reconnaître. Les capteurs sont fonctionnalisés chimiquement afin de les rendre sélectifs et sensibles à des molécules cibles. Dans notre approche, lorsque nous lançons l'aspiration, et donc l'exposition, nous déclenchons une analyse "temps réel" des signaux enregistrés.

Les technologies utilisées sont, d'une part les capteurs par Fluorescence (Opto) [1] produisant des variations d'intensité, et d'autres part la Microbalance à Quartz (MBQ) [6] et les capteurs par Ondes Acoustiques de Surface (SAW - Surface Acoustic Wave) [2] mesurant des variations de fréquence. Ces technologies sont respectivement, soit stables et sélectives mais lentes, soit rapides mais sensibles aux perturbations. Comme les systèmes monotecnologique ne donnent pas satisfaction lorsque de nombreux composés doivent être détectés en parallèle, nous avons conçu un système multitecnologique exploitant les trois technologies de capteurs afin de tirer partie des avantages de chaque technologie. La figure 1 montre le cas d'une acquisition multicapteurs : celle du composé explosif TriAcétone TriPéroxyde (TATP) en conditions de laboratoire. Du fait de sa sélectivité aux composés explosifs autres que le

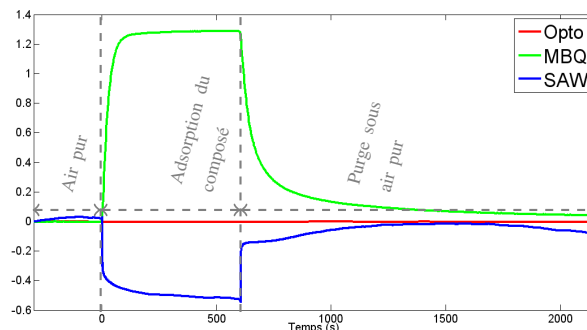


FIGURE 1 – Exemple d'une acquisition au TATP par notre configuration de nez électroniques. Réponses pour les capteurs Fluorescence, Microbalance à Quartz et SAW (Surface Acoustic Wave).

DNT, le TNT, et le 4NT, le capteur fluorescence ne réagit pas pour ce gaz.

Les cibles visées sont : le TATP, le TNT et ses impuretés (DNT, 4NT) ainsi que des précurseurs tels que l'EGDN et l'eau oxygénée (H_2O_2). Nous devons également estimer la sélectivité du système complet vis à vis d'interférents tels que l'éthanol (EtOH) et le méthyle éthyle cétone (MEC). En pratique, le système fournit deux niveaux d'alertes : la première, avertit quant à l'éventuelle présence d'un composé explosif et la deuxième signale son identification. Pour l'identification, des

modèles de réponses de capteurs en conditions de laboratoire sont exploités et peuvent être formulés avec suffisamment de précision à partir du modèle de Langmuir [5] :

$$f_{\delta,\tau}(t, \theta) = C\delta \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) + \alpha t + \beta, \quad (1)$$

où τ est le temps caractéristique de l'exponentielle (cinétique) et δ la sensibilité du capteur. Ces deux paramètres caractérisent l'interaction entre un composé chimique et un capteur. Les autres paramètres définissent le vecteur $\theta = (C, \alpha, \beta)^T$. C correspond à la concentration du composé dans le gaz, α à la valeur de la dérive linéaire et β à l'offset du capteur. Ce vecteur nous permet d'ajuster le modèle de présence d'un gaz au signal réel.

Le modèle de Langmuir nous permet donc de décrire la forme attendue des signaux. Nous allons maintenant expliquer comment ces modèles sont exploités pour permettre la discrimination de nos composés à l'aide de l'algorithme de RLS.

1 Utilisation de la RLS pour la discrimination

Afin d'initialiser la discrimination, nous localisons tout d'abord le début de l'adsorption d'un composé. Pour cela, nous déterminons le premier échantillon qui se démarque de la ligne de base. Une fois que le début de l'adsorption est déterminé, nous appliquons le test d'hypothèse basé sur nos modèles. Ensuite, sur la base des résultats de ce test, nous décidons du composé présent. Nous allons décrire l'algorithme de RLS et en quoi il permet de formuler notre test d'hypothèse.

1.1 Pourquoi la RLS ?

L'approche que nous proposons n'est pas classique, même si elle s'appuie sur la méthode des moindres carrés déjà utilisée dans plusieurs applications de la chimométrie [7]. En effet, nous n'exploitons pas directement les paramètres obtenus et nous définissons une pseudo-inverse par classe. Celle dont la réponse sera la plus adéquate (selon l'erreur quadratique moyenne qui lui est associée) remportera le vote. En cela, l'approche est assimilable à un PNN (Probabilistic Neural Network, voir par exemple [3]). En choisissant les pseudo-inverses adéquates pour notre application, nous disposons d'un système de reconnaissance respectant les contraintes suivantes : la prise en compte de la dérive linéaire, l'absence de base d'apprentissage, l'exécution "temps réel" de la méthode et l'exploitation de différentes technologies. En effet ce descripteur permet de dissocier la dérive linéaire de l'adsorption et de s'adapter rapidement aux changements de comportement des capteurs. Ce dernier point est également lié à la contrainte de construire des systèmes en l'absence d'une base d'apprentissage. Nous recherchons également une solution permettant d'effectuer une reconnaissance au plus tôt à travers une analyse "temps réel". C'est en particulier cet aspect qui a induit le choix de l'algorithme de RLS. Enfin, il est également nécessaire d'adapter

cet algorithme à une application sur différentes technologies de capteurs ayant chacune sa propre période d'échantillonnage. Nous avons d'ailleurs, par la même occasion, une méthode qui permet d'envisager le traitement de signaux à échantillonnage irrégulier. L'état de l'art proposé par Gutierrez-Osuna [4] évoque l'utilisation de la régression linéaire, mais pas dans le cadre de notre application. Une méthode de chimométrie basée sur les TDNN (Time-Delay Neural Network, voir [9]) exploite les rapports des valeurs des échantillons intégrés sur un intervalle temporel glissant et permet une reconnaissance au plus tôt. Néanmoins, l'utilisation de technologies différentes, et donc de cinétiques d'adsorption différentes, nous semble incompatible avec cette approche même si nous disposons de données suffisantes pour l'apprentissage.

Nous allons maintenant rappeler l'algorithme de RLS pour un signal monodimensionnel et par la même occasion introduire les notations.

1.2 Cas monodimensionnel

L'algorithme de RLS correspond à la recherche des valeurs du vecteur de paramètres θ minimisant l'erreur quadratique moyenne entre un signal et un modèle linéaire, formulé par :

$$Z = H\theta + b, \quad (2)$$

où Z indique le vecteur de signal, H la matrice de modèle, θ le vecteur de paramètres et b un bruit additif gaussien qui dépend de l'acquisition. θ est cohérent avec les notations de l'équation (1). Pour un signal à une dimension, une ligne de la matrice du modèle à l'indice k correspond à $h_k^T = \left(\delta(1 - e^{-\frac{t(k)}{\tau}}), t(k), 1\right)$ où $t(k)$ est l'instant correspondant à l'acquisition de z_k (l'échantillon numéro k). Les paramètres qui minimisent l'erreur quadratique moyenne entre le signal et le modèle correspondent à la solution de la pseudo-inverse $\hat{\theta} = (H^T H)^{-1} H^T Z$. La RLS reformule cette pseudo-inverse en mettant $\hat{\theta}$ à jour avec chaque nouvel échantillon acquis de manière récursive (voir [8] pour plus de précisions).

Ces notions sont à la base de notre méthode. Nous allons maintenant lister les adaptations appliquées afin d'adapter au mieux la méthode à notre application.

1.3 Les adaptations de l'algorithme

La spécificité de notre application réside dans l'exploitation d'une régression formulée sur un système multicapteurs. Les éléments importants à prendre en compte sont, d'une part la concentration du composé dans le gaz, identique pour les différents capteurs, et d'autre part la cinétique et les périodes d'échantillonnage spécifiques à chaque technologie de capteur. Nous proposons ici un exemple de modèle d'acquisition avec deux canaux. Si l'on considère l'équation (2), en rassemblant tous les paramètres dans un même vecteur, nous pouvons formuler le modèle multidimensionnel selon :

$$\begin{cases} Z_1 = H_1\theta + b_1 \\ Z_2 = H_2\theta + b_2 \end{cases} \text{ avec } \begin{cases} h_1(t)^T = (\delta_1(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}), t, 0, 1, 0) \\ h_2(t)^T = (\delta_2(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}), 0, t, 0, 1) \\ \theta^T = (C, \alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2) \end{cases} \quad (3)$$

L'équation (3) permet de formuler la pseudo-inverse sur deux capteurs en contact avec le même gaz. Le vecteur $\hat{\theta}$ correspond au résultat de la résolution de l'équation impliquant la concaténation des échantillons avec $Z_c = [Z_1; Z_2]$ et la concaténation des modèles avec $H_c = [H_1; H_2]$. En l'état, H_c ne fournit pas une application "temps réel" de la résolution récursive de l'algorithme de RLS. Une version réordonnée de Z_c et H_c est utilisée à la place. En pratique cela signifie que pour chaque nouvel échantillon et en fonction de son capteur d'origine, nous construisons une ligne de H_c .

Nous avons également spécifié la pseudo-inverse à travers la régularisation généralisée de Tichonoff :

$$\hat{\theta} = (H^T W H + \Gamma^T \Gamma)^{-1} H^T W (Z - H\theta_0) + \theta_0$$

Γ représente l'importance de chaque composante de θ_0 , le vecteur des paramètres d'initialisation et W traduit l'influence relative de chaque échantillon pour l'obtention de l'estimé $\hat{\theta}$. Γ permet, dans notre cas, de limiter la valeur de la pente α afin de limiter la confusion entre les parties "pente" et "exponentielle" du modèle. W permet quand à lui d'égaliser l'influence de chaque capteur en prenant en compte leur dynamique propre. Enfin, lors de l'estimation de l'adéquation entre une hypothèse et le signal réel nous exploitons la positivité de la concentration afin d'inhiber les hypothèses qui conduisent à une concentration négative.

Nous disposons donc d'adaptations de l'algorithme de RLS permettant d'adapter au mieux un test d'hypothèse à des signaux vectoriels. Nous allons par la suite proposer une étude évaluant l'efficacité de la solution sur des données réelles et simulées.

2 Résultats

Comme la production de données réelles en laboratoire à partir de composés explosifs est très complexe et dangereuse, la validation de notre méthode se base sur un corpus limité d'expositions. Nous effectuons donc un premier test sur des données réelles pour montrer la faisabilité de l'identification. Par la suite, pour fournir une estimation statistique de la robustesse de la méthode, nous proposons une simulation avec des variations sur les paramètres du modèle.

2.1 Cas réels

Nous illustrons le comportement du système sur le cas réel d'un gaz contenant du TATP, puis nous proposons une synthèse sur tous les composés. La période d'échantillonnage de l'acquisition est de l'ordre de la minute pour la fluorescence, de deux

secondes pour le MBQ et de cent millisecondes pour le SAW. L'exposition au TATP présentée ici correspond au signal illustré par la figure 1.

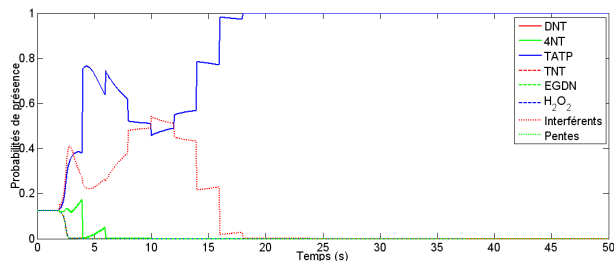


FIGURE 2 – Probabilités des composés (exposition au TATP).

La figure 2 présente les probabilités de présence des composés dans le gaz issues des erreurs associées au test d'hypothèse. Deux seuils règlent automatiquement la décision relative à la nature du composé explosif présent dans le gaz. Le premier seuil correspond à la valeur maximale parmi des probabilités et le rapport entre les probabilités deux composés les plus probables. D'un état d'équiprobabilité à l'instant $t = 0$, le système évolue dans le sens d'un accroissement de la probabilité de présence de TATP. Après quatre secondes, le système identifie sa présence dans le gaz.

TABLE 1 – Temps de détection et d'identification de chaque composé sur des données réelles.

	DNT	4NT	TATP	EGDN
Δt_d (s)	0	2	0	0
Δt_i (s)	56	58	4	125
	H_2O_2	TNT	EtOH	MEC
Δt_d (s)	0	6	0	0
Δt_i (s)	3	114	36	24

Le tableau 1 présente les valeurs de Δt_d l'écart arrondi entre le début réel de l'exposition et le début détecté, et de Δt_i le temps moyen des bonnes identifications de chaque composé explosif ou interférent visé.

Les identifications des explosifs et des interférents sont correctes. De plus, les temps d'identifications respectent une limite de deux minutes d'exécution adaptée à une utilisation in situ. La variabilité des résultats provient de la distribution des cinétiques des capteurs et leurs sensibilités aux composés testés (deux minutes pour la fluorescence, trente secondes pour le MBQ et dix secondes pour le SAW).

Cette première expérience valide l'approche, au vu des signaux acquis. Nous allons maintenant présenter des résultats de simulations conçues dans le but d'estimer la robustesse de l'identification à la variation des paramètres de modèles.

2.2 Estimation de la robustesse

Nous présentons, dans le cadre de ce test, des résultats obtenus à partir de simulations de signaux multicapteurs basés sur un modèle décrit par l'équation (1). La détection est considérée parfaite dans le but de focaliser l'analyse des performances sur l'identification. Les variations de modèle analysées ici concernent la cinétique τ et la sensibilité δ des capteurs. Pour chaque paramètre du modèle et chaque modèle de composé nous générons cent simulations. Un bruit blanc gaussien, dont la dynamique correspond à celle des données réelles, est ajouté aux simulations. Le paramètre visé par le test varie avec l'ajout d'un bruit uniforme, dans des intervalles liés aux valeurs de δ et τ apprises sur les données réelles. Le tableau 2 indique le pourcentage et le temps moyen de bonne identification en fonction du paramètre modifié.

TABLE 2 – Pourcentage et temps moyen de bonnes identifications en fonction des variations de paramètres.

Modifications	sans	$\tau \pm 0.2\tau$	$\tau \pm 0.5\tau$
Taux Id. (%)	100	100	92
Temps (s)	17.2	16.8	16.7

Modifications	$\delta \pm 0.2\delta$	$\delta \pm 0.5\delta$
Taux Id. (%)	99	86
Temps (s)	17.9	17.1

Cette approche, illustrée par le tableau 2, fournit une estimation de l'efficacité de la solution en fonction de la variation des paramètres. Il apparaît de cette étude que le système est robuste à des changements de cinétique et de sensibilité de l'ordre de 20 %. Les variations de sensibilité semblent avoir plus d'influence sur les résultats d'identification que les variations de cinétique. Ceci illustre l'intérêt de confronter les sensibilités : en effet, cela permet d'exploiter la complémentarité des technologies.

Conclusion

Nous proposons un exemple de reconnaissance de composés chimiques présents dans un gaz à partir de nez électroniques. Une approche par régression linéaire a été adoptée dans le but de garder le système flexible. Elle s'appuie sur des modèles d'adsorption de composés (adaptation au problème de calibration et de dérive du capteur).

Sur la base de l'algorithme de RLS, une analyse est proposée avec une réponse "temps réel" au plus rapide sur la nature du composé dans le gaz. Comme l'algorithme est peu coûteux, il permet une application simultanée de la méthode pour plusieurs hypothèses. Cette méthode est également flexible dans la définition des modèles physiques. En effet, nous pouvons prendre en compte les corrélations entre le comportement des capteurs et introduire des contraintes sur le test d'hypothèse dans le but d'optimiser son adéquation aux données réelles. Cette méthode permet également de traiter simultanément des

signaux aux périodes d'échantillonnage différentes, voire ayant un échantillonnage irrégulier. Elle permet également de traiter des modèles d'adsorption aux cinétiques diverses.

Des tests avec des signaux multitechnologiques valident la méthode sur des données réelles. Les résultats, confrontés aux tests avec des signaux simulés, montrent une bonne robustesse aux variations de sensibilité et de cinétique.

Dans nos travaux futurs nous chercherons à prendre en compte des modèles d'adsorption plus complexes qui s'adaptent aux conditions réelles de prélèvement du gaz.

Remerciements

Les auteurs remercient le CEA-DAM-Le Ripault et le CEA-LETI-Grenoble pour leur implication dans la production des données d'analyse des gaz contenant des explosifs.

Références

- [1] Thomas Caron, Marianne Guillemot, Pierre Montméat, Florian Veignal, François Perraut, Philippe Prené, and Françoise Serein-Spirau. Ultra trace detection of explosives in air : Development of a portable fluorescent detector. *Talanta*, 81(1-2) :543 – 548, 2010.
- [2] E. Chevallier, E. Scorsone, H.A. Girard, V. Pichot, D. Spitzer, and P. Bergonzo. Metalloporphyrin-functionalised diamond nano-particles as sensitive layer for nitroaromatic vapours detection at room-temperature. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 151(1) :191 – 197, 2010.
- [3] Ali Gulbag, Feyzullah Temurtas, and Ismihan Yusubov. Quantitative discrimination of the binary gas mixtures using a combinatorial structure of the probabilistic and multilayer neural networks. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 131(1) :196 – 204, 2008.
- [4] Ricardo Gutierrez-Osuna, H. Troy Nagle, and Susan S. Schiffman. Transient response analysis of an electronic nose using multi-exponential models. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 61(1-3) :170 – 182, 1999.
- [5] H. Hu, M. Trejo, M. E. Nicho, J. M. Saniger, and A. García-Valenzuela. Adsorption kinetics of optochemical nh3 gas sensing with semiconductor polyaniline films. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 82(1) :14 – 23, 2002.
- [6] P. Montmeat, S. Madonia, E. Pasquinet, L. Hairault, C. P. Gros, J.-M. Barbe, and R. Guillard. Metalloporphyrins as sensing material for quartz-crystal microbalance nitroaromatics sensors. *IEEE Sensors Journal*, 5(4) :610–615, 2005.
- [7] D. Rivera, M. K. Alam, W. G. Yelton, A. W. Staton, and R. J. Simonson. Use of classical least squares/partial least squares (cls/pls) hybrid algorithm for calibration and calibration maintenance of surface acoustic wave (saw) devices. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 99(2-3) :480 – 490, 2004.
- [8] James C. Spall. *Introduction to Stochastic Search and Optimization*. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA, 2003.
- [9] Haoxian Zhang, Murat Ö. Balaban, and José C. Principe. Improving pattern recognition of electronic nose data with time-delay neural networks. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 96(1-2) :385 – 389, 2003.