

Reconnaissance de plusieurs composés chimiques à l'aide d'un robot équipé d'un nez électronique

Pierre MAHO¹, Carlos Leonardo DOLCINOTTI¹, Thierry LIVACHE², Cyril HERRIER², Anton ANDREEV¹, Pierre COMON¹, Simon BARTHELMÉ¹

¹CNRS, GIPSA-Lab, Univ. Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France

²Aryballe Technologies, 38000 Grenoble, France

prenom.nom@gipsa-lab.grenoble-inp.fr
c.herrier@aryballe.com, thierry.livache@aryballe.com

Résumé – Un nez électronique est un appareil bio-inspiré qui est capable de détecter et de reconnaître des Composés Organiques Volatils (VOCs), c'est à dire des composés chimiques possédant au moins un atome de carbone et qui s'évaporent facilement. Une nouvelle technologie basée sur l'imagerie par résonance plasmonique de surface a récemment été mise au point et s'est d'ores et déjà montrée très prometteuse pour la détection et la discrimination d'une grande variété de VOCs. Elle est d'autant plus prometteuse que des résultats préliminaires ont permis de montrer une très bonne capacité de discrimination de 3 VOCs dans un scénario réaliste d'olfaction robotique et ce sur plusieurs mois. Dans cette contribution, nous étendons cette analyse à 12 VOCs et montrons à travers des données expérimentales que leur reconnaissance est possible.

Abstract – An electronic nose is an instrument which is able to detect and recognize Volatile Organic Compounds (VOCs), meaning a compound containing carbon which easily evaporates. A new technology based on surface plasmon resonance imaging has been recently developed and has already shown promising results for detecting and discriminating a large variety of VOCs. These results have been reinforced in a preliminary study showing the discrimination of 3 VOCs with high reliability in a realistic robot scenario over several months. In this article, we improve this study by considering 12 VOCs and show thanks to experimental data that the recognition is possible.

Introduction

Un nez électronique (eN) est un appareil bio-inspiré qui est capable de détecter et de reconnaître des Composés Organiques Volatils (VOCs) [1]. Il s'agit de composés chimiques contenant au moins un atome de carbone et s'évaporant facilement à température et pression ambiantes. Dans un premier temps, un certain nombre de capteurs chimiques peu spécifiques interagissent avec le VOC grâce à des réactions chimiques qui sont supposées être dépendantes du VOC analysé. Ensuite, une étape de transduction permet de convertir cette information chimique en une information interprétable de nature, par exemple, électrique ou optique. Enfin, des descripteurs sont extraits à partir des séries temporelles mesurées et servent à l'identification du VOC par des algorithmes d'apprentissage automatique.

Un nouveau eN a récemment été mis au point grâce au principe de l'imagerie par résonance plasmonique de surface [2]. L'appareil s'est montré très prometteur dans des conditions très contrôlées. Cependant, ce genre d'instrument a aussi pour vocation d'être utilisé dans des conditions peu voire non contrôlées.

A ce titre, la robotique olfactive est un terrain d'application fertile. Ce domaine repose sur le couplage d'un eN avec un robot afin de balayer toute une zone de l'espace. Cette discipline comprend la réalisation de tâches telles que la localisation d'une source [3], le suivi d'une empreinte chimique [4] ou la cartographie olfactive [5]. Elle a largement contribué à l'étude de cet instrument en dehors du laboratoire et constitue donc un cadre applicatif intéressant afin de tester un nouveau type d'eN.

Dans cette perspective, nous avons conçu une plateforme robotique permettant d'acquérir rapidement la signature d'un VOC tout en garantissant des mesures répétables et réalistes. Une première étude très encourageante a permis de montrer la discrimination de 3 VOCs avec un dispositif similaire, malgré des conditions environnementales non contrôlées et une dérive instrumentale sur 5 mois. Dans cette contribution, nous avons étendu le dispositif à l'analyse simultanée de 12 VOCs. Après avoir introduit le dispositif expérimental, nous détaillons la chaîne de traitement des données issues de cette plateforme. Ensuite, nous montrons grâce à des données expérimentales la bonne discrimination de ces 12 VOCs dans ce scénario réaliste.

À notre connaissance, il n'existe pas de travaux antérieurs sur les eN mettant en jeu un nombre aussi important de VOCs dans des conditions non contrôlées et en utilisant une plateforme robotique.

Section expérimentale

Nez électronique

Dans cette contribution, nous utilisons un eN récemment développé par le CEA et Aryballe Technologies. Les capteurs chimiques ou bio-capteurs sont de petites protéines qui sont fixées sur la surface d'or d'un prisme. Lorsqu'un VOC est amené au dessus de la surface grâce à un flux d'air, il interagit avec la protéine via une réaction réversible de liaison, autrement dit les molécules qui composent le VOC peuvent se fixer sur la

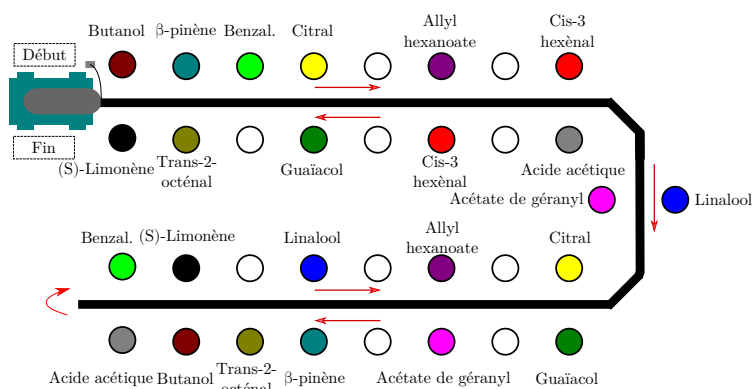


FIGURE 1 – Représentation schématique de la plateforme réalisée pour la discrimination de 12 VOCs. Plus de détails dans le texte.

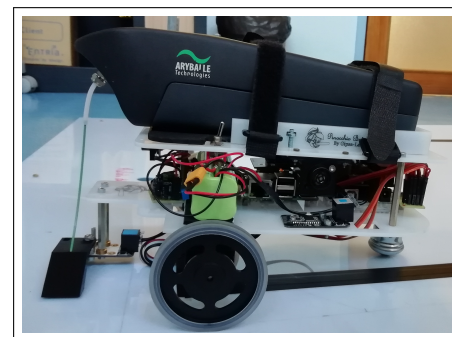


FIGURE 2 – Le robot équipé du nez électronique utilisé dans l'étude. Une vidéo du robot en mouvement est disponible ici : <https://barthesi.gricad-pages.univ-grenoble-alpes.fr/wise/>

protéine et la quitter. Cette information chimique est convertie en une information optique grâce au principe de l'imagerie par résonance plasmonique de surface. Dans les grandes lignes, un faisceau lumineux monochromatique est envoyé en direction du prisme puis réfléchi par la surface et captée par une caméra. Lorsque les interactions ont lieu, cela change localement le milieu organique et donc l'indice de réfraction et par conséquent l'intensité de la lumière réfléchi. Ainsi, l'intensité lumineuse est directement fonction des interactions VOC-captteur. Le lecteur pourra trouver davantage d'informations dans l'article [2].

Ici, 26 protéines différentes sont fixées sur la surface, chacune d'elle étant répétée 2 ou 3 fois, nous disposons donc d'un instrument avec 63 bio-captteurs, un nombre élevé compte tenu de la littérature qui utilise généralement une dizaine de bio-captteurs [1]. Il est important de noter que ces protéines n'ont pas été préalablement choisies pour l'expérience ou pour mener à bien la tâche que nous détaillons par la suite.

Dispositif

Le dispositif expérimental est placé dans un environnement fermé et est composé d'un robot suiveur de ligne, d'une surface plane et du nez électronique précédemment introduit. La surface est une plaque en polycristal de $2\text{m} \times 1\text{m} \times 2,5\text{mm}$, sur-élevée de 1.5 cm. Afin de pouvoir déposer des VOCs en phase liquide, 34 coupelles, de 2.5 cm de diamètre et espacées de 15 cm, sont fabriquées à l'aide d'une imprimante 3D et glissées sous la plaque préalablement percée. Un parcours en forme de U est tracé à proximité des coupelles. Enfin, le nez électronique est embarqué sur le robot et équipé d'un entonnoir afin d'amplifier la zone d'aspiration. La plateforme et le robot sont présentés en figure 1 et 2.

Malgré la simplicité de ce dispositif, il a déjà permis la discrimination de 3 VOCs (citral, β -pinène et acétate de géranyl) lors d'une étude préliminaire. Il permet entre autres de réaliser très rapidement la mesure d'un VOC : à titre de comparaison, l'injection dure entre une et deux secondes contre plusieurs dizaines de secondes pour une acquisition standard. De plus, le cadre réaliste et sa répétabilité permettent de tester l'instrument dans un scénario très proche de l'application réelle telle que la recherche de fuite de gaz.

Description du jeu de données

Dans cette étude, 12 VOCs sont utilisés dans une tâche de discrimination : citral, β -pinène, acétate de géranyl, guaïacol, cis-3-hexénal, allyl-hexanoate, (S)-limonène, butanol, linalool, acide acétique, benzaldéhyde et trans-2-octénal. On peut noter que ces 12 VOCs n'ont pas fait l'objet d'une sélection en amont autre que celle de s'évaporer suffisamment pour générer une réponse. Chacun de ces VOCs est déposé en phase liquide à partir d'une solution pure ($\sim 250 \mu\text{L}$) dans 2 coupelles différentes. Afin d'éviter un possible apprentissage lié à l'ordre d'apparition des VOCs, ces deux coupelles n'ont pas les mêmes voisins.

Au niveau des détails techniques, la vitesse du robot est d'environ $\sim 2 \text{ cm/s}$ et la durée du parcours $\sim 7 \text{ min}$. Le débit de la pompe est réglé à 45 mL/min et la fréquence d'échantillonnage de la caméra à 5 Hz. Le jeu de données présenté ici comprend 22 tours réalisés en 2 h et 37 min. Il est donc composé au maximum de 528 signatures des 12 VOCs étudiés.

Traitement des données

Dans cette section, nous détaillons la chaîne de traitement permettant l'extraction de descripteurs dans la réponse de l'instrument. On note P le nombre de bio-captteurs, R le nombre de VOCs, N_t le nombre de mesures par tour et N le nombre de tours effectués. On note également $y_p(t)$, $y(t)$ et $\bar{y}(t)$ respectivement la mesure du bio-captteur p au cours du temps, la moyenne de tous les bio-captteurs et le tour moyen.

Correction de la dérive court-terme

La figure 3 montre une problématique courante des eN [6] : la réponse $y_p(t)$ de chaque bio-captteur dérive au cours du temps. Cela peut s'expliquer par différents facteurs, à savoir la mise à température des composants électroniques, le changement des conditions environnementales (e.g. humidité), le changement de la référence, etc... En pratique, la méthodologie habituelle procède en 3 temps : mesure d'un gaz de référence (ex : l'air ambiant), injection du VOC que l'on souhaite analyser et ré-injection de la référence pour nettoyage. Ainsi cette dérive est classiquement corrigée en soustrayant la mesure du gaz de ré-

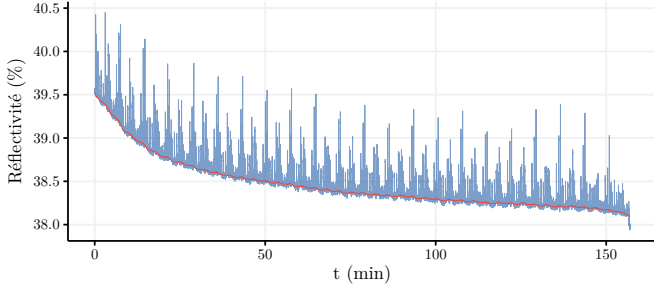


FIGURE 3 – estimation du drift (en rouge) pour la réponse $y_p(t)$ d'un biocapteur (en bleu).

férence. Cependant, notre acquisition continue ne nous autorise pas un tel traitement.

Pour supprimer cette dérive, nous appliquons la même méthode que celle utilisée lors de la première étude. La dérive est d'abord estimée pour chaque $y_p(t)$ grâce à un filtre quantile appliqué par fenêtre glissante (ici, de taille égale à 150 s) : pour une fenêtre donnée, le point central est simplement remplacé par la valeur supérieure ou égale à $q\%$ des valeurs de la fenêtre (ici, $q = 25\%$). Cette estimation, qui évite les pics d'intensité, est ensuite soustraite aux données brutes.

On suppose par la suite que cette correction est appliquée pour chaque bio-capteur, sans introduire de nouvelles notations.

Segmentation

Synchronisation des tours Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit pour faciliter la détection des régions d'intérêt (ROI), nous proposons de travailler avec le tour moyen $\bar{y}(t)$. Actuellement, le robot n'est pas capable de donner sa position au cours du temps, il est donc nécessaire de trouver le début de chaque tour n pour réaliser leur synchronisation. Pour cela, on suppose la connaissance a priori du premier tour, noté $s(t) \in \mathbb{R}^{N_t}$. Ensuite, une mesure de corrélation glissante $c(t)$ est calculée par la relation :

$$c(t) = \frac{\sum_{n=1}^{N_t} s(n)y(n+t)}{(\sum_{n=1}^{N_t} s(n)^2 \times \sum_{n=1}^{N_t} y(n+t)^2)^{\frac{1}{2}}}$$

Une simple détection des maxima de $c(t)$ dépassant un certain seuil (ici, 0.7) permet l'identification du début de chaque tour, permettant ainsi leur synchronisation.

Détection des ROIs On désigne par région d'intérêt (ROI) la plage temporelle pendant laquelle un VOC est mesuré par le capteur. Cette étape de découpage du signal est très importante pour la suite du processus de reconnaissance. Ces ROIs sont extraites en deux temps grâce au tour moyen $\bar{y}(t)$. Premièrement, nous détectons les maxima présents sur une plage temporelle donnée (ici, $\pm 5s$ étant donné l'espacement des coupelles et la vitesse du robot) et dépassant un certain seuil (ici, $5\sigma_n$ où σ_n correspond à l'écart-type du bruit), à l'aide d'une fenêtre glissante. Deuxièmement, on identifie la ROI en étendant la zone des deux côtés du max jusqu'à un changement de signe de la dérivée, signifiant la détection d'une nouvelle ROI. Ainsi, $2R = 24$ ROIs sont identifiées et représentées dans la figure 4. Dans la suite, on note $y_{rn}(t)$ la ROI de la moyenne des bio-capteurs correspondant au VOC r pendant le tour n et

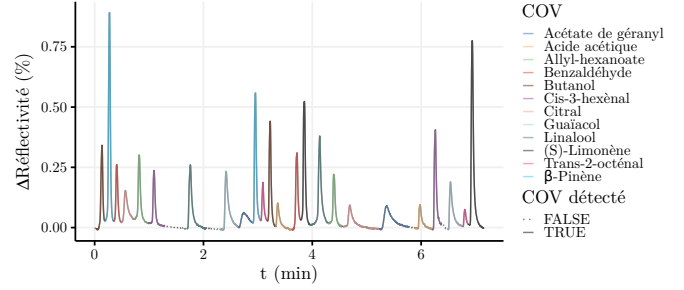


FIGURE 4 – Identification des régions d'intérêt à partir du tour moyen $\bar{y}(t)$.

$y_{prn}(t)$ sa version équivalente en considérant le bio-capteur p .

Extraction des descripteurs

Détection des ROIs aberrantes Parmi toutes les ROIs extraites, il peut arriver que certaines contiennent trop peu d'information pour être exploitées par la suite, à cause de l'évaporation du VOC par exemple. Ainsi, on détecte et élimine de la suite du traitement toute ROI dont la moyenne $y_{rn}(t)$ autour du max est inférieure à $5\sigma_n$.

Modélisation Il est possible de modéliser en partie la réponse du bio-capteur p en considérant un modèle chimique, dit de Langmuir. Il permet de modéliser les interactions chimiques entre le VOC r et le bio-capteur p au tour n grâce à trois paramètres : la constante d'adsorption a_{pr} , la constante de désorption d_{pr} et la concentration C_{rn} du VOC. En notant t_{rn}^s et t_{rn}^e le début et la fin de l'injection du VOC, le modèle est le suivant :

$$\theta_{prn}(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < t_{rn}^s \\ \frac{a_{pr}C_{rn}}{a_{pr}C_{rn} + d_{pr}}(1 - e^{-(a_{pr}C_{rn} + d_{pr})(t - t_{rn}^s)}) & \text{si } t \in [t_{rn}^s, t_{rn}^e] \\ \theta_{prn}(t_{rn}^e)e^{-d_{pr}(t - t_{rn}^e)} & \text{si } t > t_{rn}^e \end{cases}$$

Malheureusement, ce modèle fait bien trop d'hypothèses pour être valable et être exploité dans notre cas. Cependant, nous proposons d'en utiliser une forme plus simple, qui n'établit pas de relations entre les différents paramètres, pour modéliser la réponse moyenne :

$$\theta_{rn}(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < t_{rn}^s \\ \theta_{rn}^{eq}(1 - e^{-\alpha_{rn}(t - t_{rn}^s)}) & \text{si } t \in [t_{rn}^s, t_{rn}^e] \\ \theta_{rn}(t_{rn}^e)e^{-\beta_{rn}(t - t_{rn}^e)} & \text{si } t > t_{rn}^e \end{cases} \quad (1)$$

Ce modèle nous sert à identifier le début t_{rn}^s et la fin t_{rn}^e de l'injection du VOC r pour chaque tour n . Pour t_{rn}^s , on extrait le signal d'adsorption en approximant t_{rn}^e par l'instant où l'amplitude est maximale. Puis, pour chaque valeur possible de t_{rn}^s , on cherche les paramètres $(\theta_{rn}^{eq}, \alpha_{rn})$ qui minimisent le coût quadratique en utilisant l'algorithme L-BFGS [7]. Enfin, on choisit t_{rn}^s comme étant celui qui présente le coût le plus faible. Pour t_{rn}^e , le processus est similaire : supposant t_{rn}^s connu, on cherche les paramètres $(\theta_{rn}^{eq}, \alpha_{rn}, \beta_{rn})$ optimaux expliquant tout le signal $y_{rn}(t)$ pour des valeurs de t_{rn}^e proches de l'amplitude maximale, et on associe t_{rn}^e à celui présentant le coût le plus faible. Ainsi, il n'est pas nécessaire d'introduire un hyperparamètre supplémentaire tel qu'une valeur seuil pour identifier la plage d'injection dans la ROI.

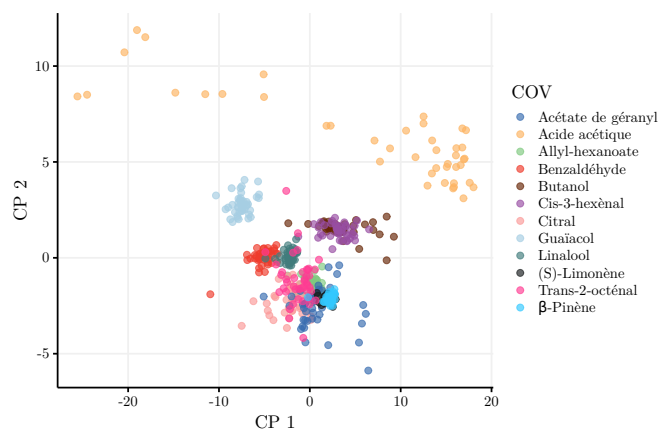


FIGURE 5 – Projection des données dans l'espace défini par les deux premières composantes principales.

Descripteurs Afin de générer une signature $x_{rn} \in \mathbb{R}^P$ pour chaque VOC r et chaque tour n , on intègre $y_{prn}(t)$ grâce aux paramètres estimés précédemment :

$$x_{prn} = \int_{t_{rn}^s}^{t_{rn}^e + \frac{1}{\beta_{rn}}} y_{prn}(t) dt$$

Normalisation Ces descripteurs sont au moins dépendants de la concentration du VOC r et de l'intervalle d'intégration, deux paramètres qui évoluent au cours du temps, dû entre autres à l'épuisement des VOCs. Pour s'affranchir de ces variations, on normalise x_{rn} de la façon suivante :

$$\tilde{x}_{rn} = \log(x_{rn}) - \frac{1}{P} \sum_{p=1}^P \log(x_{prn})$$

On peut noter que cette normalisation suppose un modèle linéaire liant la variable d'intérêt et la concentration.

La base de données X générée par ces traitements comprend 519 signatures $\in \mathbb{R}^{63}$ de 12 VOCs.

Résultats

Dans un premier temps, X est centrée-réduite et on réduit sa dimensionnalité en extrayant les 8 premières composantes principales. La figure 5 en montre les deux premières.

Pour estimer le taux de classification des 12 VOCs, nous proposons d'utiliser une validation croisée sur 5 plis avec un classifieur Séparateur à Vaste Marge (linéaire). Pour réduire la variance de cette estimation, on répète la validation croisée 50 fois et on moyenne les résultats.

Ainsi, le taux de classification atteint 83.5% ce qui est largement au dessus du taux de chance ($\approx 8.33\%$). La figure 6 montre le taux obtenu classe par classe, indiquant que certains VOCs sont plus difficiles à discriminer que d'autres.

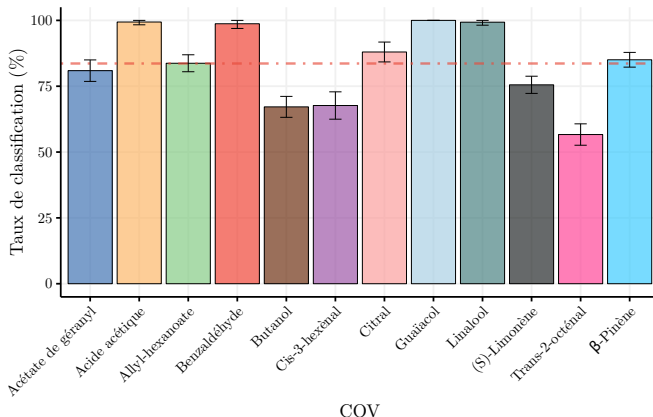


FIGURE 6 – Taux de classification obtenu pour chaque classe en validation croisée sur 5 plis et avec un classifieur SVM (linéaire). La validation croisée est répétée 50 fois et les barres d'erreur représentent l'écart type des validations croisées (chaque validation donnant un taux de classification). Le taux moyen est indiqué par la ligne en rouge.

Conclusion et perspectives

Dans ce papier, nous avons présenté une plateforme robotique qui permet de tester dans des conditions réelles d'utilisation un nouveau nez électronique dans une tâche de discrimination de 12 VOCs. Nous avons proposé une chaîne de traitement afin d'extraire des descripteurs pertinents à partir des données générées par l'instrument. Les résultats montrent une très bonne capacité à reconnaître ces 12 VOCs malgré un environnement non-contrôlé. A notre connaissance, il n'existe pas de démonstration antérieure d'une telle capacité pour un nez électronique, quelle que soit la technologie utilisée.

Ces résultats nous encouragent à poursuivre des études supplémentaires, incluant la dérivation instrumentale.

Remerciements

Ce travail a été financé par le projet minalogic FUI-WISE AAP21 et la Banque Publique d'Investissement.

Références

- [1] K. C. Persaud *et al.*, Eds., *Neuromorphic Olfaction*, ser. Frontiers in Neuroengineering. CRC Press/Taylor & Francis, 2013.
- [2] S. Brenet *et al.*, "Highly-Selective Optoelectronic Nose Based on Surface Plasmon Resonance Imaging for Sensing Volatile Organic Compounds," *Analytical Chemistry*, 2018.
- [3] P. P. Neumann *et al.*, "Gas source localization with a micro-drone using bio-inspired and particle filter-based algorithms," *Advanced Robotics*, 2013.
- [4] R. A. Russell *et al.*, "A comparison of reactive robot chemotaxis algorithms," *Robotics and Autonomous Systems*, 2003.
- [5] V. Hernandez Bennetts *et al.*, "Combining Non Selective Gas Sensors on a Mobile Robot for Identification and Mapping of Multiple Chemical Compounds," *Sensors*, 2014.
- [6] A. Ziyatdinov *et al.*, "Drift compensation of gas sensor array data by common principal component analysis," *Sensors and Actuators B : Chemical*, 2010.
- [7] R. Byrd, P. Lu, J. Nocedal, and C. Zhu, "A Limited Memory Algorithm for Bound Constrained Optimization," *SIAM Journal on Scientific Computing*, vol. 16, no. 5, pp. 1190–1208, Sep. 1995.