



HAL
open science

Contribution au développement d'un dispositif robuste de détection-diffusion d'huiles essentielles à concentration contrôlée

Mohamed Diaa Ahmadou

► **To cite this version:**

Mohamed Diaa Ahmadou. Contribution au développement d'un dispositif robuste de détection-diffusion d'huiles essentielles à concentration contrôlée. Autre. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0187 . tel-01752183

HAL Id: tel-01752183

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752183>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

Présentée à l'Université de Lorraine-Metz pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : **Systèmes Electroniques**

Ecole Doctorale : **IAEM**

CONTRIBUTION AU DEVELOPPEMENT D'UN DISPOSITIF ROBUSTE DE DETECTION- DIFFUSION D'HUILES ESSENTIELLES A CONCENTRATION CONTROLEE

Par

Mohamed Diao AHMADOU

Soutenue le 04 décembre 2015 devant la commission d'examen formée de :

C. DELPHA	Maître de Conférences à l'Université Paris-Sud Cachan	Rapporteur
P. SIARRY	Professeur à l'Université de Paris-Est Créteil	Rapporteur
N. JAFFREZIC-RENAULT	Directeur de recherche émérite CNRS- Univ. LyonI	Examinateur
E. LOSSON	Maître de conférences à l'Université de Lorraine	Examinateur
M. LUMBRERAS	Professeure émérite à l'Université de Lorraine	Co-directrice de thèse
M. SIADAT	Maître de conférences à l'Université de Lorraine	Directrice de thèse

Remerciements

La réalisation de cette thèse n'aurait pas été possible sans le soutien de certaines personnes. Les mots me manquent pour dire le rôle qu'elles ont pu jouer à mes côtés pour en arriver là. Cependant, je voudrais leur demander d'accueillir ici tous mes sentiments de gratitude, qui viennent du fond de mon cœur, en acceptant mes remerciements.

Je tiens à adresser des remerciements particuliers aux personnes qui m'ont encadré durant cette thèse.

Mes premiers remerciements vont à ma directrice de thèse, Madame Maryam SIADAT, Maître de conférences HDR à l'Université de Lorraine, qui m'a accompagné tout au long de ma thèse, pour m'avoir fait bénéficier de ses qualités pédagogiques et scientifiques, de sa grande disponibilité, et de l'aide qu'elle m'a apportée par ses remarques et conseils pertinents, qui m'ont beaucoup appris.

Mes plus vifs remerciements vont aussi à ma co-directrice de thèse Madame Martine LUMBRERAS, Professeure émérite à l'Université de Lorraine qui m'a fait bénéficier, tout au long de cette thèse, de sa grande compétence, de ses conseils avisés et de son écoute, de sa rigueur intellectuelle et scientifique, et de son efficacité certaine que je n'oublierai jamais.

Je remercie infiniment mon co-encadrant Monsieur Etienne LOSSON, Maître de conférences à l'Université de Lorraine, qui m'a suivi lors de ma thèse, sa grande disponibilité, sa compétence, sa rigueur scientifique, ses grandes qualités d'écoute et ses conseils, qui m'ont constamment permis de progresser dans ce travail.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury de thèse et je tiens à remercier :

Madame Nicole JAFFREZIC-RENAULT Directeur de recherche émérite CNRS à l'Université Lyon1, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner cette thèse et d'en présider le jury de soutenance. Je tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'elle porte à mon travail.

Monsieur Patrick SIARRY, Professeur à l'Université de Paris-Est Créteil, pour l'honneur qu'il m'a fait en qualité de rapporteur de ma thèse, pour le temps consacré à la lecture du manuscrit, et pour les suggestions et les remarques judicieuses qu'il m'a indiquées.

Monsieur Claude DELPHA, Maître de Conférences HDR à l'Université Paris-Sud Cachan, pour sa participation à mon jury de thèse en qualité de rapporteur de ma thèse, pour le temps consacré à l'évaluation de ce travail, et pour toutes les remarques pertinentes qu'il m'a faites.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres du laboratoire LCOMS, surtout à Monsieur Imed KACEM, Directeur du Laboratoire LCOMS, et à Monsieur Guy BOURHIS, Responsable de notre équipe EPSAP, qui ont d'une manière ou d'une autre joué un rôle certain dans l'accomplissement de cette thèse.

Merci à tous les étudiants stagiaires avec qui j'ai eu le plaisir de faire un bout de chemin.

Remerciements

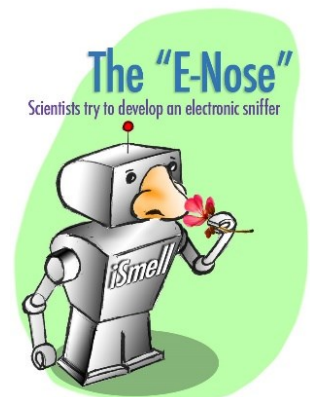
Je souhaite remercier particulièrement ma mère Wafaa et mon père Samir, mes frères et ma sœur, pour leur amour, leur soutien sans faille et tout ce qu'ils ont pu m'apporter pour franchir les obstacles les plus difficiles, qui m'ont toujours encouragé dans ma volonté de faire une thèse, je sais que vous êtes fiers de moi, et vous savez que je suis très fier de vous montrer ce que j'ai réussi à devenir grâce à vous.

Il y a une personne de très grande importance dans ma vie, qui m'accompagne et qui me soutient tout le temps par la force et l'énergie qu'elle me dispense. Il s'agit de Maria, ma merveilleuse épouse, dont je ne pourrai mesurer l'apport dans l'accomplissement de cette thèse. Dans tout ce que j'ai pu souffrir et obtenir, elle a été toujours à mes côtés. Je te remercie infiniment ma chérie, et bon courage pour ta thèse, je serai à tes côtés également.

De plus, mes remerciements seraient incomplets si je ne fais pas mention de mes enfants, qui ont pu supporter mon éloignement et ont pu continuer d'être sages en dépit de mon absence. Je vous adresse mes chaleureux remerciements, Sarah et Massah.

Mes remerciements vont également à mon pays, la Syrie, qui m'a permis de faire cette thèse, et qui traverse malheureusement depuis 5 ans une guerre sans précédents, en espérant que l'année 2016 sera une année de paix.

Dia





Sommaire

Remerciements.....	1
Sommaire	1
Introduction générale	1
I. Pouvoir et métrologie des odeurs	3
1.1. Introduction	4
1.2. Effets thérapeutiques des odeurs	4
1.2.1 Evaluations physiologiques	5
1.2.2 Observations psychologiques	6
1.2.3 Limitations de la stimulation olfactive	9
1.2.4 Synthèse et discussion	10
1.3. Métrologie des odeurs	10
1.3.1 Caractérisation des odeurs	11
1.3.2 Méthodes de mesure des odeurs	13
1.4. Elaboration et applications des nez électroniques	17
1.4.1 Réseau de capteurs	17
1.4.2 Traitement et reconnaissance de l'information	20
1.4.3 Nez électroniques commerciaux	21
1.4.4 Applications des nez électroniques à la caractérisation des odeurs	22
1.5. Conclusion.....	27
II. Dispositif expérimental « capteur-diffuseur ».....	28
2.1. Introduction	29
2.2. Système de détection	29
2.2.1 Capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques (MOX)	29
2.2.2 Fonctionnement des capteurs	29
2.2.3 Principales caractéristiques des capteurs MOX	31
2.2.4 Principaux facteurs influençant les capteurs MOX.....	33
2.2.5 Matrice de capteurs de gaz choisis	34
2.2.6 Circuit de mesure des capteurs de gaz.....	35
2.3. Unité de diffusion.....	36

2.3.1	Génération d'atmosphère chargée d'HE	36
2.3.2	Choix des concentrations d'odeur	37
2.4.	Description du dispositif expérimental.....	37
2.4.1	Rampe de gaz	38
2.4.2	Cellule des capteurs de gaz	39
2.4.3	Humidificateur.....	40
2.4.4	Unité de commande et d'acquisition des signaux	41
2.4.5	Présentation de l'ensemble du dispositif expérimental	44
2.5.	Etudes préliminaires sous air sec.....	44
2.5.1	Premier Protocole de mesure.....	44
2.5.2	Réponses types des capteurs de gaz à un cycle de mesure.....	44
2.5.3	Etude des comportements des capteurs	45
2.6.	Etudes sous humidité.....	49
2.7.	Etude de la dérive des capteurs	53
2.8.	Conclusion.....	54
III.	Optimisation du système de détection en vue d'un suivi en continu des niveaux d'odeur diffusée.....	55
3.1.	Introduction	56
3.2.	Réduction du temps de mesure.....	56
3.2.1	Performances en termes de rapidité des différents capteurs utilisés	56
3.2.2	Réponses des capteurs obtenues dans les conditions de mesure choisies	60
3.3.	Traitement des réponses des capteurs en vue d'une limitation des dérives à court terme ..	63
3.3.1	Traitement des réponses des capteurs par correction de la ligne de base.....	64
3.3.2	Traitement des réponses des capteurs à l'aide de leurs courbes dérivées	67
3.4.	Analyse comparative des résultats obtenus à partir des paramètres extraits des différents capteurs	71
3.4.1	Analyse des courbes d'étalonnage	72
3.4.2	Analyse statistique multivariée	75
3.5.	Conclusion.....	78
IV.	Etalonnage multidimensionnel appliqué aux données du système multi capteurs.....	80
4.1.	Introduction	81

Introduction générale

Notre nouveau siècle voit s'accroître l'intérêt pour l'odorat ainsi que le rôle des odeurs dans la vie quotidienne. En 2004, le prix de Nobel de physiologie-médecine a été attribué à Richard Axel et Linda B. Buck pour leurs travaux sur les récepteurs des odeurs et l'organisation du système olfactif. Les recherches scientifiques et industrielles sur les pouvoirs des odeurs se sont alors fortement accrues.

L'aspect qui nous intéresse est l'étude de la relation entre les odeurs et le comportement humain. L'inhalation de molécules odorantes, comme celles issues d'huiles essentielles, peut servir aussi bien à raviver des mémoires défaillantes qu'à stimuler ou apaiser des personnes souffrant de troubles psychiques ou cognitifs (Alzheimer, Parkinson, stress, autisme, phobie, ...). A cause de l'allongement de la durée de la vie, améliorer le quotidien de ces personnes devient un problème de société.

L'effet des huiles essentielles est connu depuis longtemps, mais les études présentées dans la littérature ne s'appuient que sur des résultats qualitatifs. Il est très difficile de contrôler les quantités de molécules volatiles inhalées (odorantes ou pas) lors d'un test, et il manque souvent un nombre suffisant d'expériences pour en tirer une analyse statistique fiable. Une méthodologie (en particulier durée, concentration et génération d'odeurs, ...) doit être bien définie, afin de créer des conditions de mesures précises pour la production de stimuli olfactifs. Dans ces conditions, il sera possible de réaliser un grand nombre d'expériences avec un nombre suffisant de sujets, et de dégager ainsi des relations fiables entre un stimulus olfactif donné et son impact neuro-psychosociologique sur le sujet.

Nous avons voulu, par conséquent, à partir de systèmes intelligents de détection gazeuse (nez électronique), concevoir le développement d'un système de diffusion-détection d'huile essentielle, permettant de réguler sa concentration dans une enceinte d'essais thérapeutiques.

Nous commençons le chapitre I par une revue bibliographique relative aux relations entre simulations olfactives et ressentis psychosociologiques, suivie par une présentation de la caractérisation des odeurs, et de leurs méthodes de mesures, physicochimiques ou semi-empiriques. Une huile essentielle contient de nombreux composants dont la partie volatile, responsable de l'odeur, sera généralement perceptible à des concentrations de l'ordre de ppm (parties par million) ou même de ppb (parties par billion). Ce qui nous intéresse est donc une atmosphère globale dont il faut maîtriser la concentration à l'aide d'un appareillage dédié, de faibles encombrement et coût, facilement utilisable. Nous avons décidé dans ce but d'optimiser les caractéristiques d'un nez électronique pour permettre la régulation de la concentration d'odeur dans une atmosphère confinée. La présentation du principe et des applications courantes des nez électroniques sera ainsi faite dans la troisième partie de ce chapitre.

Le second chapitre traite de notre projet de dispositif expérimental « capteur-diffuseur ». Nous présentons d'abord le système de détection basé sur des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques. Les principales caractéristiques de ces capteurs sont détaillées, notamment les limitations de l'utilisation, et, en particulier, la dérive à court terme des capteurs. Nous décrivons ensuite le dispositif expérimental complet, puis l'exploitation d'un ensemble de mesures expérimentales préliminaires. Nous avons pu ainsi mettre au point des cycles systématiques d'exposition-régénération des capteurs sous des atmosphères gazeuses de concentration connue. A partir des réponses temporelles des capteurs, nous définissons des paramètres représentatifs puis détaillons leurs comportements en fonction de la concentration.

Le troisième chapitre est consacré à l'optimisation du système de détection en vue d'un suivi en continu des niveaux d'odeurs diffusés. Il faut avoir toujours en mémoire que ce système doit délivrer le plus rapidement possible une indication précise de la concentration gazeuse mesurée. La première partie de ce chapitre est dévolue à la détermination des temps de mesures optima en les reliant aux réponses des capteurs. Dans la seconde partie, nous proposons différents traitements à réaliser sur les signaux de réponse des capteurs afin de réduire leurs dérives, dues principalement à la réduction des temps de mesures, surtout celle du temps de régénération. Dans la dernière partie, les résultats obtenus lors de la caractérisation sous gaz avec les conditions expérimentales optimisées sont présentés et analysés.

La problématique de cette étude est nouvelle dans le groupe de recherche : il s'agit de faire une estimation en temps réel d'une concentration représentée par une variable continue, à partir d'expériences menées sous concentrations gazeuses fixées, donc discrètes. Nous avons choisi une analyse des données expérimentales par des méthodes de régression multilinéaires, plus adaptées dans ce cas.

Le premier paragraphe du chapitre quatre décrit différentes méthodes de régression, en insistant sur la méthode de régression PLS (Partial Linear Square), choisie dans ce travail. Des résultats expérimentaux traités par cette dernière méthode d'analyse sont présentés et discutés en termes de robustesse. La seconde partie du chapitre est consacré à une correction orthogonale des signaux de réponse des capteurs, permettant de diminuer l'effet des dérives dues à une régénération trop courte des capteurs de gaz. Les signaux corrigés sont ensuite analysés par la méthode PLS et les résultats discutés. Le dernier paragraphe décrit une nouvelle approche du choix des données des mesures à analyser, tenant compte de la diminution de la durée d'exposition gazeuse, afin d'améliorer la précision de l'estimation de la concentration recherchée. Nous montrons ainsi que notre système est capable de reconnaître une variation faible de concentration, dans un laps de temps adéquat, sur toute la gamme de concentration choisie, y compris les hautes concentrations.

Enfin une conclusion générale vient clore ce mémoire. Après un rappel de l'objectif de ce travail, et des études portant sur le sujet, nous reprenons les différentes démarches accomplies successivement, pour aboutir à la mise en valeur de la méthode d'exploitation des données issues de notre nez électronique, nouvelle approche dans ce domaine de recherches, qui permet d'envisager le développement futur du prototype.

En annexe, nous avons détaillé la méthode de filtrage par sur-échantillonnage, les techniques de régression multilinéaire MLR et régression partielles PLS (Partial least square), ainsi que la méthode de correction orthogonales des signaux, utilisées dans ce travail.

Enfin, on trouvera un glossaire, les listes des abréviations, des références bibliographiques, des figures, des travaux que nous avons publiés sur ce sujet, puis les résumés en français et en anglais.

Chapitre I

I. Pouvoir et métrologie des odeurs

1.1. Introduction

Les informations « olfactives » sont directement analysées par différentes parties du cerveau grâce à un mécanisme complexe sans que nous en ayons conscience, ce qui explique que le cerveau peut déclencher spontanément une réponse comportementale appropriée (fuite, sourire, séduction, ravissement, ...) ainsi qu'une action spécifique sur l'organisme (énergisante, relaxante, calmante). Les odeurs jouent donc un rôle très important dans notre équilibre psycho-émotionnel en permettant d'établir des relations avec notre environnement (Field et al., 2005; Heuberger et al., 2004, 2001; Kagawa et al., 2003; Kline et al., 2000; Ryan et al., 2008; Satoh and Sugawara, 2003; Soudry et al., 2011; Sugawara et al., 2000).

Ces dernières années, de nombreuses recherches se sont intéressées aux bienfaits des odeurs et en particulier aux substances volatiles des huiles essentielles (Hudson, 1994; Styles, 1997). Les travaux déjà menés tentent de mettre en évidence les relations qui existent entre l'olfaction et les processus neurosensoriels (sentiments, humeurs, anxiété, ...), cognitifs (mémoire, éveil,...) ainsi que les comportements volontaire et/ou involontaire (Chu, 2008; Habel et al., 2007; Willander and Larsson, 2007). Les cliniciens cherchent de plus en plus à utiliser les odeurs comme instrument de reconstruction et de l'amélioration de l'état des personnes souffrant de déficits ou d'altérations neurosensoriels (autisme, Parkinson, Alzheimer, stress,...) (Cioanca et al., 2014; Haze et al., 2002; Naudin et al., 2014; Walla et al., 2003a). Dans ce cadre, Gilles Fournil a créé, en 1992, une méthode originale « Olfactothérapie », qui utilise les capacités exceptionnelles des odeurs (Gérault et al., 2011). Il cherche à obtenir des résultats dans trois domaines essentiels du fonctionnement humain : la psychosomatique, l'énergétique et le développement personnel afin de libérer des comportements récurrents indésirables (phobies, tracs, stresses, ...), et de diminuer la souffrance du patient. D'après G. Fournil l'olfactothérapie permet de soigner les états dépressifs, de dépendance, de stress et de peur, ainsi que les blocages émotionnels.

Dans la première partie de ce chapitre nous développons une revue bibliographique relative aux études psychophysiologiques qui examinent la possibilité d'utiliser la stimulation olfactive comme traitement, ainsi que certaines applications qui en découlent. Ces études étant en rapport direct avec la qualité et l'intensité des substances volatiles, une deuxième partie est consacrée à la présentation des méthodes de mesures qualitatives et quantitatives d'une odeur, pour ensuite aborder la technologie du nez électronique, dispositif adopté dans notre étude, ainsi que sa mise au point et ses applications, notamment dans le cadre de la classification des odeurs.

1.2. Effets thérapeutiques des odeurs

L'utilisation des pouvoirs des odeurs est très ancienne, au moins en ce qui concerne les essences odorantes issues des distillats de plantes, qui étaient utilisées aussi bien pour leurs effets bienfaisants que maléfiques. Aujourd'hui, la recherche scientifique tente d'analyser les effets thérapeutiques de certaines substances odorantes et apporte des suggestions d'applications en rapport avec les besoins et priorités de notre époque. Les tests réalisés sont basés sur les **évaluations des effets physiologiques et psychologiques**, provenant d'une inhalation programmée des substances volatiles, en particulier provenant de certaines huiles essentielles. Ces expérimentations, réalisées sur l'homme ou l'animal, montrent non seulement les effets des odeurs sur les sentiments, les humeurs ou les émotions, mais également sur plusieurs domaines

liés à l'activité électrique du cerveau, les paramètres physiologiques et les fonctions cognitives (Koo et al., 2003; Lehrner et al., 2000; Ludvigson and Rottman, 1989; Shaw et al., 2007; Walla et al., 2003b).

La littérature existante est assez récente mais de nombreux résultats d'expériences permettent de faire un bilan des effets des odeurs, d'une part sur les fonctions vitales de l'organisme (rythme cardiaque, pression sanguine), et, d'autre part, sur les fonctions cognitives et comportementales (états d'éveil, sommeil, changements d'humeur ou d'émotions, réduction du stress et de l'anxiété, faculté intellectuelle, perception de la douleur et des tâches cognitives diverses).

1.2.1 Evaluations physiologiques

Sur le plan physiologique, des observations mettent en évidence des variations de l'activité électrique du cerveau ou des paramètres biologiques en réponse à une stimulation olfactive. Nous donnons ici quelques exemples de travaux présentant diverses applications.

Activité cérébrale

En ce qui concerne les mesures de l'activité cérébrale, certaines études résumées par Schiffman (Schiffman, 1998) utilisent des techniques d'exploration non invasives récentes et très performantes comme la «tomographie par émission de positrons», qui permettent une localisation des aires cérébrales activées par les stimuli olfactifs. Ces données neuro-physiologiques montrent que les odeurs ont des effets sur divers sites du cerveau (attribués au contrôle de l'émotion).

Il a été constaté que de nombreuses huiles essentielles utilisées en stimuli olfactifs provoquent la diminution des variations « négatives » des ondes cérébrales humaines et sont par conséquent considérées comme sédatives, alors que d'autres huiles essentielles ont l'effet inverse sur le cerveau et peuvent être utilisées comme stimulantes (Lis-Balchin et al., 1996). Diego et al (Diego et al., 1998) ont étudié l'effet de deux odeurs sur les ondes cérébrales : la lavande, considérée comme relaxante, et le romarin, considéré comme stimulant. La lavande induit une augmentation du pouvoir bêta des ondes cérébrales (augmentation de la somnolence). Le romarin provoque une diminution du pouvoir alpha central frontal et bêta (augmentation de l'éveil). Une autre étude a montré que l'odeur naturelle ou synthétique du chocolat diminue le niveau d'attention (Knasko, 1995). Enfin, les travaux de Jaseja concernant l'épilepsie mettent en évidence que l'inhalation de certaines huiles (romarin, sauge, bois) peut prévenir ou réduire la sévérité d'une attaque cérébrale (Janszky et al., 2004; Jaseja, 2008).

L'enregistrement des réponses de 10 participants, alternativement à l'air ambiant et à une odeur de menthe poivrée, pendant la seconde phase du sommeil, a montré que les humains réagissent de façon comportementale inconsciente (rythme cardiaque, électromyogramme et électroencéphalogramme) aux stimuli olfactifs présentés pendant leur sommeil (Badia et al., 1990). Les auteurs de cette étude reconnaissent qu'il faudrait mieux relier les effets observés à la quantité de molécules inhalées.

1.2 Effets thérapeutiques des odeurs

Paramètres physiologiques

Des odeurs plaisantes, activant le système nerveux central, augmentent les variations de rythme cardiaque alors que les odeurs sédatives les diminuent (Brasser and Spear, 1998). Des mesures ont montré que l'odeur de noix de muscade provoque une baisse de la réponse de la pression sanguine au stress (sur des personnes normalement stressées), mais les effets ne sont pas facilement détectables chez les sujets non-stressés (Warren and Warrenburg, 1993). Cet aspect est conforté par d'autres études qui démontrent que cet effet augmente quand l'organisme est dans un état affectif négatif et diminue quand il est dans un état affectif positif (Ehrlichman et al., 1995).

L'impact des odeurs de lavande et de lait a été étudié sur 8 nouveau-nés divisés en 3 groupes selon qu'on leur présente une odeur artificielle de lait, de lavande ou aucune odeur (témoin) (Kawakami et al., 1997). Le groupe témoin a montré une sécrétion plus importante de cortisol dans la salive, en réponse au stress, que les deux autres groupes ; par contre il n'y avait pas de différences entre les effets des deux odeurs.

La réponse à des stimulations olfactives, lors d'une respiration par le nez ou la bouche, a également été étudiée sur des patients présentant une hypersensibilité du larynx et sur des témoins sains. Lors d'une respiration par le nez, les patients atteints de cette hypersensibilité ont montré une réaction importante aux odeurs : ils ne pouvaient plus parler (Gartner-Schmidt et al., 2008). Le tableau I.1 résume la réaction des patients et des témoins à ces stimulations.

	<i>Patient (nasal)</i>	<i>Patient (oral)</i>	<i>Témoin (nasal)</i>
<i>Peinture</i>	3/3	0/3	0/3
<i>Eau</i>	0/6	0/6	0/6
<i>Agent nettoyant</i>	3/3	0/3	0/3
<i>Parfum</i>	3/3	2/3	0/3

Tableau I.1 Dénominateur : nombre de participants ; numérateur : nombre de réponses avec accentuation du handicap (hypersensibilité du larynx)(Gartner-Schmidt et al., 2008)

1.2.2 Observations psychologiques

En dehors des paramètres physiologiques, on peut mettre en évidence les effets des odeurs sur les paramètres cognitifs ou comportementaux.

Apprentissage, vigilance, sommeil

Les stimuli olfactifs aident, dans un sens, les messages audio et/ou visuel à être codés de manière plus efficace dans le cerveau en leur ajoutant un mode émotionnel, puisqu'il y a un lien étroit entre les interprétations cognitives et le mode émotionnel. La littérature fait état d'importants effets de la stimulation olfactive sur l'efficacité, la vitesse et la permanence de l'apprentissage (Barocelli et al., 2004; Epple and Herz, 1999; Gould and Martin, 2001; Millot et al., 2002; Moss et al., 2003).

Dans la littérature existante, le rôle de la stimulation olfactive dans les procédures d'apprentissage est décrit selon différents contextes tels que le contrôle des émotions ou encore l'aide à la mémorisation. Les effets sont à la fois de l'ordre pharmacologique (interactions des substances inhalées avec les hormones et les enzymes), physiologique et psychologique (Akpınar et al., 2013; Dade et al., 2002; Sprinkle, 1999; Danuser et al., 2003; Ho and Spence, 2005; Ilmberger et al., 2001). Par exemple, Diego et al (Diego et al., 1998) ont observé une augmentation de la rapidité et de la justesse du calcul mathématique en présence de lavande et d'essence de romarin.

Les résultats d'une autre étude (tableau I.2) montrent que les temps de réaction aux tâches simples diminuent de manière significative en présence d'odeurs (Milot et al., 2002).

Valeurs moyennes et écart-type (millisecondes) du temps de réaction pour les trois sessions expérimentales et les trois types de tests			
	Stimulus visuel	Stimulus acoustique	Stimulus acoustique avec une distraction visuelle
Aucune odeur	301.6 (34.75)	165.23 (37.34)	246.26 (55.42)
Odeur agréable	274.17 (20.16)	146.28 (22.32)	225.20 (38.91)
Odeur désagréable	274.26 (24.04)	142.82 (15.72)	234.76 (48.36)

Tableau I.2 Réactions aux tâches simples en présence d'odeurs

La stimulation olfactive augmenterait aussi la performance de vigilance ou d'éveil. Une étude globale de synthèse présente l'action des odeurs sur les performances des sujets dans des tâches de veille et sur l'humeur (Snachez, 2000). Certaines odeurs, notamment la menthe poivrée, semblent avoir une efficacité sur des sujets présentant des difficultés à maintenir leur attention (Sullivan et al., 1998).

Plusieurs études réalisées sur la qualité du sommeil montrent l'amélioration de celui-ci grâce aux odeurs (Badia, 1991; Wolfe and Herzberg, 1996). Par exemple, chez 4 patients « psychogériatriques », le traitement médical pour l'insomnie a été supprimé pendant deux semaines, au cours desquelles une diminution du temps de sommeil est apparue (Hardy et al., 1995). On a ensuite administré de l'huile de lavande par voie olfactive. Le niveau de sommeil est alors redevenu le même qu'avec le traitement médical. De plus les patients ont déclaré avoir un sommeil plus réparateur. Sano (Sano et al., 1998) a également démontré l'effet de l'essence de cèdre sur le sommeil. Il a pu observer une diminution significative de la latence avant l'apparition des mouvements lents de l'œil pendant la seconde phase de sommeil.

Anxiété, dépression, humeur

Plusieurs études cliniques aléatoires concluent que l'aromathérapie semble avoir un effet bénéfique sur la réduction à court terme de l'anxiété, en améliorant l'humeur de personnes hospitalisées ou devant subir un stress important. Leurs conclusions vont toutes dans le même sens, ce qui suggère que l'aromathérapie peut être utilisée comme thérapie complémentaire pour le traitement de la douleur ou de maladies dont les symptômes sont largement basés sur le stress (Cooke and Ernst, 2000). Voici quelques exemples d'études.

Waren et Warrenburg (Warren and Warrenburg, 1993) ont développé un questionnaire pour établir un « profil d'humeur » au moyen de variables quantitatives qui permettent de mesurer les changements d'humeur évoqués par les odeurs de différentes fleurs vivaces : l'odeur de muguet peut, par exemple, induire à la fois relaxation et stimulation (ces deux états ne sont pas incompatibles simultanément). Des odeurs porteuses d'informations sociobiologiques peuvent également influencer les humeurs des sujets qui reçoivent ces odeurs, en évoquant par exemple des souvenirs plaisants ou déplaisants. En effet, certaines odeurs pourraient acquérir des valeurs particulières en s'associant à des événements émotionnels significatifs (Herz and Cupchik, 1995; Kirk-Smith et al., 1983; Lehrner et al., 2000). Par exemple, dans un cas, l'odeur de bonbons à la menthe a provoqué une réaction chez un patient dans le coma après traumatisme (Congrès handicap, Paris, juin 2010).

Des patients admis dans une unité de soins intensifs ont déclaré ressentir une diminution significative de leur niveau d'anxiété à la suite d'une stimulation prolongée avec de l'huile de lavande (Dunn et al., 1995). Une autre étude concerne les effets d'inhalation thérapeutique par l'utilisation d'essence de lavande afin de réduire le stress mental et améliorer les signes vitaux des patients après un pontage de l'artère coronaire (Seifi et al., 2014). Elle a été conduite sur 60 patients divisés en deux groupes : témoin et traité par l'aromathérapie. Les patients traités recevaient deux gouttes d'essence de lavande sur un patch à inhaler durant 20 minutes dans le second et troisième jour après l'intervention, alors que le groupe témoin recevait deux gouttes d'eau distillée. L'objectif primaire a été de comparer chez les deux groupes le stress avant et après l'opération en utilisant les réponses à un questionnaire prédéfini. Le second objectif a été d'analyser les signes vitaux telles que pulsations cardiaques, pressions artérielles (avant et après l'opération). Cette étude a démontré l'influence de cette aromathérapie uniquement sur la valeur systolique de la tension artérielle.

D'autres études cliniques récentes ont permis d'évaluer les effets d'essence de citron sur la dépression (Komori et al., 1995).

Nous venons de résumer des études où la quantité d'huile essentielle utilisée dans chaque cas n'est pas exactement connue ni maîtrisée. Des études quantitatives sont rares, voici l'exemple d'une étude dont la méthodologie est mieux précisée :

les effets anxiolytique, antidépresseur et antioxydant de l'inhalation de l'essence de coriandre ont été étudiés sur un modèle animal (Cioanca et al., 2014). Les analyses des indices d'anxiété et de dépression ont été approchées par des tests de labyrinthe sur des rats divisés en deux groupes : groupe témoin et groupe traité par l'exposition aux molécules volatiles de coriandre. Pour la stimulation olfactive des rats traités, cette étude utilise une cellule en plexiglass de 50*40*28cm³

et un diffuseur électrique (200 microlitres d'huile essentielle diluée à 1% ou 3%) placé au fond et au centre mais à l'abri des rats. Les rats sont exposés 60 minutes par jour pendant 21 jours consécutifs. Ces tests ont permis de conclure sur les propriétés recherchées et suggèrent ainsi les bienfaits « anxiolytique » et « antidépresseur » de la coriandre. De plus, une analyse chimique des cerveaux des rats euthanasiés après 21 jours de traitement a permis de trouver la présence d'antioxydants dans l'hippocampe qui a un rôle de neuro-protection contre l'induction de l'anxiété. Ces résultats montrent bien que les multiples effets des substances volatiles de la coriandre pourraient être utiles pour diminuer l'anxiété, la dépression et le stress, par exemple chez des personnes souffrant d'Alzheimer.

1.2.3 Limitations de la stimulation olfactive

Nous venons de mettre en évidence que la stimulation olfactive peut être utilisée pour le traitement des désordres neurosensoriels, en particulier liés à l'anxiété. Bien qu'il existe de grandes différences dans l'utilisation pratique des huiles essentielles et la mesure expérimentale de leurs effets, on observe une concordance d'observations, ceci malgré des préparations et des protocoles différents.

Ces observations concernent diverses mesures physiologiques et psychométriques (pression sanguine, rythme cardiaque, composition salivaire ou sanguine, réponse électro-dermique, questionnaire d'évaluation de l'anxiété ou de la dépression) qui permettent une évaluation semi-quantitative.

A ce jour, il n'existe pas de **vraies méthodologies et analyses statistiques**, notamment en raison du peu de données quantitatives sur les différents facteurs impliqués dans la génération de la stimulation olfactive : **l'intensité d'odeur n'a pas été suffisamment considérée dans la majorité des études**. En effet, les pouvoirs des odeurs diffèrent non seulement selon la qualité, mais également suivant la durée et l'intensité. De plus, il faut que la dose d'odeur soit acceptable vis-à-vis de la santé et des conditions écologiques.

En ce qui concerne la technique utilisée pour la stimulation olfactive, Knasko (Knasko, 1993) considère que les faits que l'odeur soit diffusée de façon intermittente, ou à l'intérieur d'un masque, et que le sujet soit averti du but de l'expérience sont une condition expérimentale importante, au même titre que la durée d'exploitation.

En outre, la composition chimique et la qualité de l'huile essentielle varient en fonction des conditions de culture (région, saison, variété) et de la technique d'extraction : les taux des composés sont par exemple différents d'une récolte à l'autre (Kupcinskiene et al., 2008; Turek and Stintzing, 2012). En ce qui concerne le conditionnement des huiles essentielles, celles-ci se conservent pendant plusieurs mois, voire plusieurs années si elles sont placées dans un lieu frais et sombre avec le bouchon bien fermé. Exposées à la lumière et à la chaleur, elles risquent de s'oxyder et de se transformer en résine. En respectant ainsi ces recommandations nous conservons assez longtemps les propriétés chimiques des huiles essentielles.

Il faut donc avant tout pouvoir disposer d'une méthodologie bien définie de génération d'odeur (durée, concentration, ...) afin de créer des conditions de mesures reproductibles en ce qui concerne la stimulation olfactive, pour ensuite pouvoir tester un nombre suffisant de sujets, et ainsi d'assurer une bonne expertise dans la méthode de recherche.

1.2.4 Synthèse et discussion

Les résultats publiés sur les pouvoirs des odeurs nous encouragent à poursuivre des travaux de recherche dans le but d'évaluer les pouvoirs des huiles essentielles pour la prise en charge de déficits neurosensoriels. Pour l'instant, la plupart des résultats d'études cliniques soulignent surtout les effets relaxants des odeurs, qui permettent par exemple de réduire l'anxiété ou l'agitation.

A ce jour, l'évaluation des effets des odeurs porte principalement sur la mesure des variations d'activité dans les structures nerveuses et cérébrales, les évaluations des paramètres biologiques ainsi que l'observation du comportement cognitif chez l'homme ou l'animal. Cependant il existe un vrai problème de méthodologie et l'interprétation des effets observés reste difficile. Il existe surtout un manque d'expériences pour en tirer une statistique fiable. C'est pourquoi l'exploitation des effets de la stimulation olfactive n'en est encore qu'au stade expérimental.

Une première difficulté concerne la perception hédonique de l'odeur qui est sujette à des variations individuelles. Une autre difficulté provient de la complexité du contrôle précis de la quantité des substances actives inhalées.

Pour permettre des études cliniques sur les effets de la stimulation à l'aide d'huile essentielle et la validation de cette technique, **il est nécessaire de disposer d'un système standard adéquat pour mener les expérimentations**. Ce dispositif doit, en particulier, permettre le contrôle de la nature et de la quantité des substances odorantes présentes dans l'atmosphère de la cellule d'expérimentation. Il permettra alors aux scientifiques et cliniciens de suivre un protocole d'évaluation des stimulations olfactives, dans les mêmes conditions de mesure, et de pouvoir mettre en œuvre des applications thérapeutiques codifiées.

Nous désirons donc concevoir un système qui puisse automatiser la génération des concentrations d'huile essentielle diffusée dans une atmosphère et les contrôler rigoureusement.

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de travailler avec **l'huile essentielle de pin**. L'essence végétale de pin présente des vertus considérables en aromathérapie (effet sur l'état psychique et affectif animal ou humain). Elle est énergisante, apaisante, expectorante et sédative à la fois ; elle apaise et soulage le stress et favorise la concentration intellectuelle et cérébrale. L'huile essentielle de pin est aussi un antiseptique pulmonaire et un anti-infectieux puissant ; elle est indiquée pour soigner les faiblesses respiratoires, les maux de gorges (rhumes) et les infections urinaires (Barocelli et al., 2004). L'essence de pin se compose essentiellement de pinène, de limonène, de monoterpénols et d'esters terpéniques. En usage externe, elle s'utilise par voie cutanée ou en inhalation.

1.3. Métrologie des odeurs

Les odeurs contiennent un large éventail de substances volatiles avec seuil de détection propre à chacune. Elles sont très difficiles à caractériser. Il nous semble alors nécessaire de donner dans cette partie une synthèse relative à la perception, aux caractéristiques et dimensions des odeurs pour ensuite aborder les techniques de mesure des substances volatiles utilisées à l'heure actuelle.

1.3.1 Caractérisation des odeurs

Une odeur est perçue lorsque des molécules d'un composé odorant atteint l'épithélium olfactif, l'organe récepteur de l'olfaction. Les composés odorants peuvent être aussi bien de nature organique qu'inorganique, mais pour qu'une substance soit odorante elle se doit de répondre à quatre critères (Martin and Laffort, 1991a; Moncrieff, 1967): *volatilité* (composés de masse molaire inférieure à 300g/mol), *solubilité* (absorption dans le mucus olfactif), *adsorbabilité* (absorption à la surface des cils olfactifs), *réactivité* (réaction avec les récepteurs olfactifs).

On estime que le nez humain compte plusieurs millions de récepteurs olfactifs, partagés en un millier de récepteurs non-spécifiques différents (réagissant de façon plus ou moins prononcée selon la nature des molécules présentes), caractéristique fondamentale d'un odorat de type généraliste (Gopel and Weiss, 1998; Vigneron et al., 1994). Ainsi, l'ensemble des traitements réalisés dans les diverses composantes du cerveau olfactif correspondra à la perception par l'être humain de l'odeur propre à un stimulus donné.

La perception sensorielle d'une odeur compte quatre dimensions : la détection, la quantification, la qualification et l'appréciation de l'odeur (*Odor Thresholds for Chemicals with Established Occupational Health Standards*, 1989).

Détection

La détection d'une odeur fait référence à la concentration minimale d'un stimulus odorant requise pour produire une réponse olfactive. Deux types de seuil de perception olfactive peuvent être évalués : le seuil de détection correspondant à la plus faible concentration à laquelle une odeur peut être détectée, et le seuil de reconnaissance définissant la plus faible concentration pour laquelle l'odeur est reconnue. En général le seuil de reconnaissance est de cinq à dix fois plus grand que le seuil de détection. Le seuil de perception varie non seulement d'une personne à l'autre, mais, pour une même personne, d'un composé à l'autre. Ainsi, certains composés odorants sont perceptibles à des concentrations de l'ordre de la fraction de ppb (parties par billion), alors que, pour d'autres, plusieurs centaines de ppm (parties par million) sont requises.

Qualification

La qualification est la caractéristique qui permet de reconnaître une odeur et de la différencier des autres odeurs. La qualité de l'odeur est la première information qui arrive au cerveau. Elle peut être décrite par le biais de termes descriptifs et plusieurs systèmes de classification ont été proposés.

Appréciation

L'appréciation, aussi connue sous le terme de « ton hédonique », est un jugement du caractère plaisant, acceptable ou désagréable voire même intolérable d'une odeur. Elle est fonction de la qualité et de l'intensité de l'odeur. Elle est également influencée par le temps et la fréquence d'exposition (Figure I.1) car l'accoutumance annihile la perception de l'odeur (Turk et al., 1974).

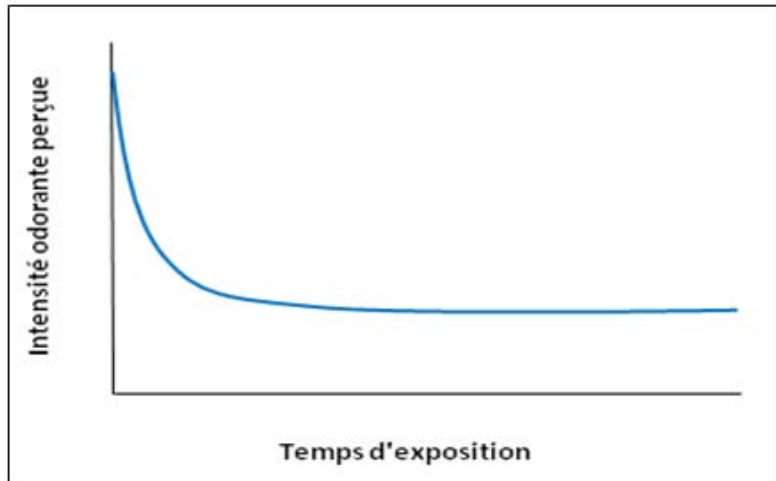


Figure I.1 Evolution de l'intensité odorante perçue en fonction du temps d'exposition

(Turk et al., 1974)

Quantification

L'intensité odorante est une mesure de la grandeur de la sensation perçue pour des concentrations supérieures au seuil de détection olfactive d'un composé ou d'un mélange odorant. La littérature mentionne que l'accroissement de l'intensité odorante est fonction de la concentration. La Figure I.2 illustre la relation sigmoïde typique existant entre l'intensité odorante et la concentration du stimulus (Chastrette et al., 1998). On retrouve trois zones distinctes : un premier plateau d'intensité correspondant aux concentrations inférieures au seuil de détection (I), une zone de pente croissante suivant l'augmentation de l'intensité odorante (II) et un deuxième plateau d'intensité élevée et constante qui s'explique par une saturation des récepteurs olfactifs (III).

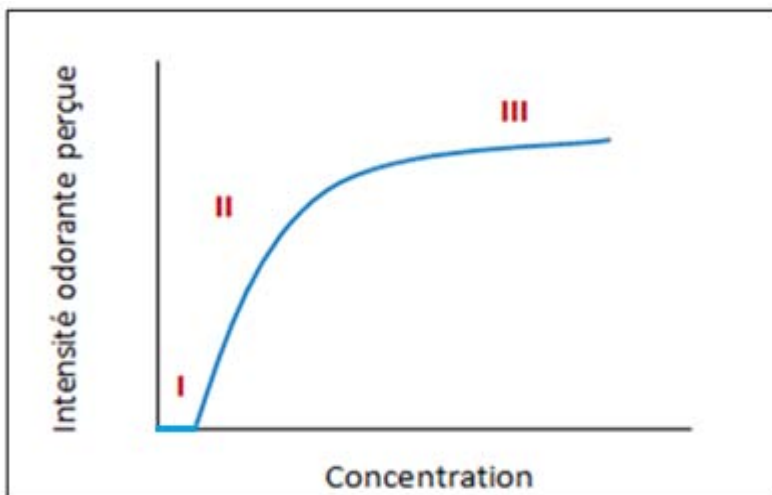


Figure I.2 Courbe typique de l'intensité odorante perçue en fonction de la concentration (Chastrette et al., 1998)

1.3.2 Méthodes de mesure des odeurs

Il existe plusieurs approches pour mesurer l'intensité des odeurs : les analyses physico-chimiques, les analyses sensorielles, et le nez électronique. Dans cette section nous présentons ces différentes méthodes ; nous détaillons davantage le nez électronique, choisi pour cette étude, pour lequel nous présentons le principe de fonctionnement et quelques exemples d'applications réalisées à ce jour sur l'identification ou la quantification d'odeurs.

1.3.2.1 Analyses physico-chimiques

Les analyses physico-chimiques visent à qualifier et quantifier les composés présents dans un mélange odorant, en utilisant les techniques analytiques classiques : colorimétriques, gravimétriques, volumétriques. Plus récemment des techniques d'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ont été développées.

La chromatographie en phase gazeuse permet, comme toutes les techniques de chromatographie, de séparer des molécules de natures très diverses d'un mélange éventuellement très complexe. C'est une méthode très précise pour l'identification des composants de gaz (Meunier, 2006). Elle s'applique principalement aux composés volatiles ou susceptibles d'être facilement vaporisés par chauffage sans décomposition.

L'échantillon (goutte d'huile essentielle de 0.2 à 0.5 microlitre) est d'abord introduit en tête de colonne par injection, à une température suffisamment élevée pour volatiliser l'échantillon. L'échantillon va alors être emporté par le gaz vecteur à travers la colonne et les différents composés se séparent les uns des autres selon leur volatilité (Figure I.3). A la sortie de la colonne, les composés rencontrés sont collectés dans un détecteur.

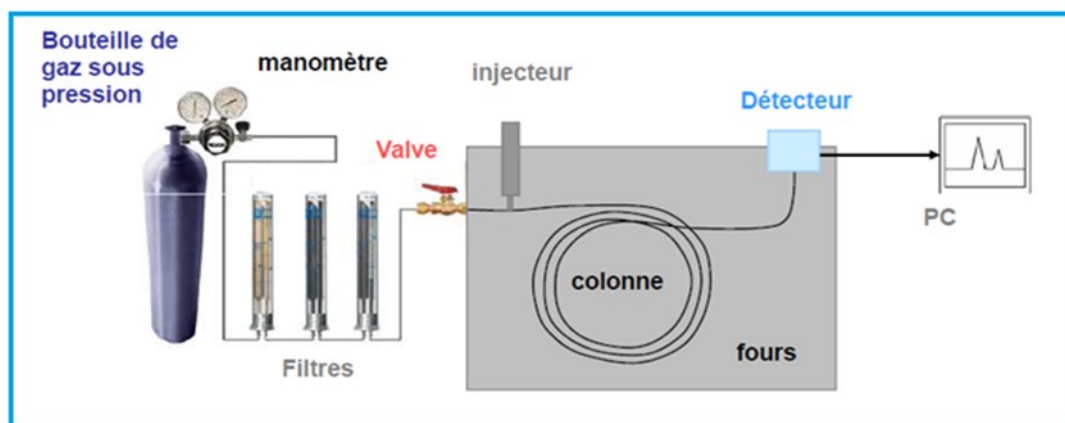


Figure I.3 Schéma de principe de la chromatographie en phase gazeuse

Le chromatographe en phase gazeuse peut être associé à un spectromètre de masse pour l'identification des différents composés. Le spectromètre de masse est un détecteur universel très puissant. Il permet d'identifier les molécules par mesure de leur masse, et de caractériser leur structure chimique. La combinaison des résultats obtenus à l'aide de la chromatographie en phase

1.3 Métrologie des odeurs

gazeuse et de la spectrométrie de masse (Graeve et al., 1986) s'est révélée très efficace pour l'analyse des gaz issus des huiles essentielles.

Mais notre but est de maîtriser la concentration d'une atmosphère globale avec un appareillage dédié, de faibles encombrement et coût et facilement utilisable.

1.3.2.2 Analyses sensorielles

Les analyses sensorielles sont basées sur l'utilisation du nez humain comme instrument de mesure des odeurs. Deux types de mesures peuvent être effectués : la mesure d'intensité odorante et la mesure de concentration d'odeur.

Mesure d'intensité odorante

En olfaction, la mesure d'intensité odorante vise à quantifier l'intensité perçue en fonction de la concentration du stimulus. Il s'agit donc d'une évaluation psychophysique (Martin and Laffort, 1991b). Deux méthodes peuvent être employées.

La méthode des catégories : avec cette technique, le sujet doit classer l'intensité de l'odeur qu'il perçoit selon une échelle de référence comprenant un nombre donné de catégories (Tableau I.3), pouvant être associées à des nombres. Il est à noter que les nombres utilisés ne sont pas proportionnels aux intensités perçues, et par conséquent le fait que l'échelle soit limitée tend à engendrer une compression des données.

Terme descriptif	Evaluation
Pas d'odeur	0
Très faible	1
Faible	2
Moyenne	3
Forte	4
Très forte	5

Tableau I.3 Exemple d'échelle utilisée pour des mesures d'intensité odorante (méthode des catégories)

La méthode d'évaluation directe : cette technique est la plus directe des méthodes d'évaluation de l'intensité odorante comme son nom l'indique. Lors de son déroulement, on demande à chaque membre d'un jury d'assigner un chiffre correspondant à l'intensité perçue. Deux variantes de cette méthode sont utilisées. Dans le premier cas, un point de référence (concentration fixe d'un stimulus odorant) est fourni aux membres du jury et on leur demande de lui assigner une valeur donnée (100 par exemple). Les échantillons à évaluer sont alors chiffrés en fonction de ce point de référence. L'autre option est de ne donner aucun repère et de laisser entière liberté aux sujets quant à l'assignation des valeurs (entre 0 et 10 par exemple). L'avantage de cette méthode est que les réponses sont espérées directement proportionnelles à la valeur de

l'intensité odorante. Par contre, la variabilité intra et inter individuelle des réponses obtenues par cette technique est élevée.

Mesure de concentration odeur par l'olfactométrie

Le terme "olfactométrie" désigne la mesure des odeurs par le nez humain. Pour mesurer les odeurs, l'olfactométrie utilise un "jury de nez" (Figure I.4). Le jury est constitué de quatre à seize sujets sélectionnés sur leurs capacités olfactives : ils doivent être représentatifs de la moyenne de la population. Ceux-ci mettent des "masques de nez" qui sont fournis à partir d'un appareil de diffusion. Des mélanges gazeux (à base d'air pur) à diffuser sont introduits dans un sac en plastique. Puis on dilue de plus en plus l'air contenu dans le sac en plastique en ajoutant de l'air pur. La dilution est faite aussi longtemps qu'un membre du jury peut percevoir encore une odeur. Le facteur de dilution, donné en unité d'odeur par mètre cube (u.o./m³), définit la concentration du mélange gazeux analysé ; il est appelé la concentration d'odeur (Nicolas et al., 2006).



Figure I.4 Un jury de nez en train d'effectuer un test d'olfactométrie (Nicolas et al., 2006)

L'olfactométrie est une méthode prouvée et reconnue, utilisée particulièrement lors de l'estimation de concentration d'odeurs environnementales. C'est une procédure empirique permettant d'estimer des seuils de tolérance d'une odeur. Malheureusement, cette méthode est généralement utilisée en mode différé, bien qu'il existe actuellement des modèles portables. Un autre inconvénient de la méthode vient de l'adaptation olfactive : dès qu'une personne a senti une odeur depuis 3 minutes, elle n'arrive plus à la percevoir.

1.3.2.3 Nez électroniques

Des efforts sont entrepris depuis une vingtaine d'années dans différents centres de recherche et de développement afin de reproduire le système de perception sensoriel humain. Les modèles développés sont appelés les « nez électroniques ». Ils permettent de détecter et de reconnaître des atmosphères gazeuses simples ou complexes, odorantes ou pas après un apprentissage (Figure I.5).

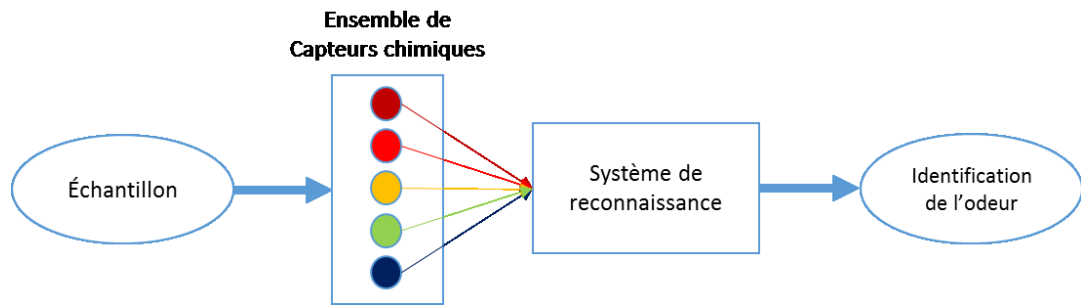


Figure I.5 Schéma de principe du nez électronique

Ce type d'appareil est la « copie technique » mais simplifiée à l'extrême, du principe biologique de l'olfaction (Gardner and Bartlett, 1994; Korotcenkov, 2011): une dizaine de capteurs de gaz non spécifiques (contre plusieurs millions de cellules chez l'homme) établissent l'empreinte d'une composition gazeuse. Ensuite, le résultat est codé à l'aide de traitements informatiques (neurones et cerveau) puis comparé à des bases de données constituées par apprentissage (mémoire olfactive).

En ce qui concerne l'introduction des échantillons gazeux sur les capteurs, trois méthodes peuvent être employées : La *méthode passive* où les capteurs sont directement placés dans l'atmosphère à analyser ; la *méthode diffusive* où le gaz à analyser est injecté, par exemple à travers un matériel poreux, dans l'atmosphère neutre statique des capteurs ; et la *méthode active* où l'atmosphère à analyser est envoyée avec un débit constant sur les capteurs placés dans une cellule (inerte aux gaz étudiés).

Les capteurs chimiques du nez électronique réagissent avec une sensibilité plus ou moins importante en présence de composés volatils, formant ainsi une empreinte caractéristique du mélange odorant étudié (Boeker, 2014; D'Amico et al., 1998) (Figure I.6). Bien que cela soit le contraire d'un capteur idéal, cette propriété appelée « sensibilité croisée » est utilisée avantageusement dans la conception de nez électroniques, qui deviennent ainsi un dispositif adéquat pour la classification de mélanges gazeux complexes. Le rôle du système de reconnaissance est alors de relier cette empreinte électronique à une odeur donnée, en utilisant des algorithmes déduits de la phase d'apprentissage et préalablement implantés dans les unités mémoires du système. Il est alors possible d'identifier, de détecter ou encore de discriminer les mélanges complexes de composés odorants. Les nez électroniques sont couramment utilisés dans l'industrie alimentaire, la parfumerie et la chimie, aussi bien qu'en médecine.

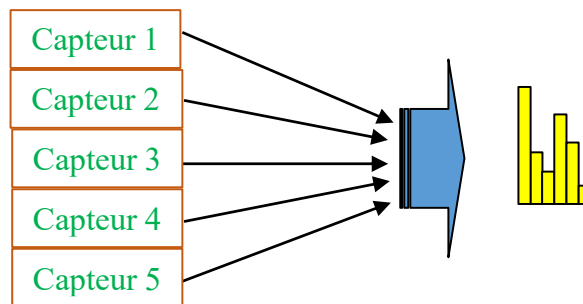


Figure I.6 Réponses des capteurs d'un nez électronique formant une empreinte caractéristique de l'odeur mesurée

1.4. Elaboration et applications des nez électroniques

Cette partie présente une revue des principaux types de capteurs chimiques employés dans les nez électroniques, ainsi qu'une description de la partie traitement informatique et une liste des dispositifs commerciaux existants. Enfin des applications en rapport avec la détection d'odeurs ou arômes illustrent cette présentation (Szcurek and Maciejewsk, 2012; Ulivieri et al., 2006).

La procédure d'élaboration et d'utilisation d'un nez électronique peut être définie par les tâches suivantes :

1. *Objectif des mesures à réaliser* : doit être clairement défini, par exemple, étude de la maturation d'un fruit.
2. *Mise en œuvre de la phase d'apprentissage* : mesures sur un groupe d'échantillons pré-classés avec le nez électronique. Ceci implique l'adaptation de la procédure d'échantillonnage et des conditions de mesure en ce qui concerne la qualité du signal de réponse.
3. *Choix et ajustement de la méthode de reconnaissance de formes* : obtention de la meilleure classification possible des groupes de tests. Ce procédé équivaut à trouver une correspondance entre les propriétés des échantillons et les signaux.
4. *Application* : classification automatique des nouveaux échantillons avec le nez électronique (par exemple l'état de la maturité des échantillons inconnus).

La procédure-type d'un nez électronique paraît simple, surtout comparée aux approches traditionnelles exécutées avec les méthodes analytiques du laboratoire. Cependant, pour être robuste, fiable et efficace, le développement d'un nez électronique n'est pas aussi simple, puisqu'il nécessite une analyse minutieuse de chaque étape (en commençant par l'objectif des mesures) et une démarche importante, en particulier au niveau du développement de la méthode de mesure et du calibrage du nez électronique.

1.4.1 Réseau de capteurs

Plusieurs familles de capteurs ont fait l'objet de développements, en général pour répondre au départ à une application bien précise. Dans le cadre d'un instrument de type nez électronique, les critères sont les suivants (Romain and Nicolas, 2010; Tomic et al., 2004) :

- les capteurs doivent répondre aux molécules organiques volatiles simples ;

1.4 Elaboration et applications des nez électroniques

- ils doivent être sensibles à des concentrations de composés volatiles que l'être humain peut « sentir » (ppm ou parfois moins) ;
- leur temps de réponse doit se situer entre 1 seconde et quelques minutes ;
- la relaxation (retour à la ligne de base après une excitation) doit s'opérer en un temps raisonnable ;
- la fabrication des capteurs doit assurer des caractéristiques reproductibles de ceux-ci, afin que le calibrage du réseau (phase d'apprentissage) fournisse les mêmes résultats pour plusieurs réseaux identiques ;
- ils ne doivent pas présenter une dérive excessive, et, en tout cas, celle-ci doit pouvoir être corrigée par des techniques de traitement de données ;
- la réponse doit être la plus linéaire possible, évidemment surtout si les techniques de reconnaissances utilisées font appel à des relations linéaires ;
- et enfin, la robustesse, car les capteurs doivent survivre à l'exposition d'une grande variété de composés volatils sans que leur qualité ne soit affectée ;
- la durée de vie, liée à la robustesse, qui doit être au minimum d'un an, pour que l'instrument puisse prétendre à une commercialisation et à une utilisation de routine.

Les différents types de capteurs pouvant être utilisés dans les nez électroniques sont résumés dans le tableau I.4. Le nombre de capteurs employés dans les appareils commerciaux varie typiquement d'un seul capteur à quelques dizaines de capteurs (Eklöv et al., 1997; Seyama et al., 2004). Au-delà d'une dizaine de capteurs, la quantité d'informations à traiter devient complexe, mais surtout parfois néfaste à l'intérêt recherché.

Types de capteurs	Principe d'opération
Oxydes métalliques	Conductivité électrique
Polymères conducteurs	Conductivité électrique
Acoustiques	Piézoélectricité
Calorimétriques	Conductivité thermique
Optiques	Fluorescence, chimiluminescence
Electrochimiques	Conductivité électrique
MOSFET	Conductivité électrique

Tableau I.4 Types de capteurs utilisés dans les nez électroniques et les phénomènes physiques utilisés

Certains nez permettent la combinaison de différentes technologies de capteurs, dont trois d'entre elles sont utilisées de façon importante (oxydes métalliques, polymères conducteurs, capteurs acoustiques).

-**Les oxydes métalliques** : utilisent une couche d'oxydes métalliques semi-conducteurs (oxydes d'étain, de zinc, de titane, ...). Les composés volatils réagissent avec les molécules d'oxydes à la surface de la couche métallique, entraînant un changement de conductivité du capteur constituant l'information.

-**Les polymères conducteurs** : sont des macromolécules générées par la polymérisation (chimique ou électrochimique) de monomères (pyrrole, aniline, thiophène) qui acquièrent alors des propriétés de semi-conducteur. L'interaction entre les molécules gazeuses et les chaînes polymériques produit un transfert des électrons, entraînant ainsi un changement de conductivité.

-**Les capteurs acoustiques** : sont basés sur l'utilisation de matériaux piézoélectriques que l'on recouvre d'une mince couche de polymère. Les molécules odorantes sont adsorbées/absorbées dans le polymère, causant une variation de la masse du capteur. Ceci induit un changement mesurable de la fréquence de résonance du capteur.

Les avantages et inconvénients de ces capteurs sont présentés dans le tableau I.5.

Types de capteurs	Avantages	Inconvénients
Oxydes métalliques	Grande disponibilité	Haute température
	Faible coût	Sensible à l'humidité
	Sensibilité élevée	Empoisonnement possible
		Dérive du zéro
Polymères conducteurs	Température ambiante Grande variété de matériaux disponibles	Difficultés de reproductibilité dans la préparation des capteurs
	Miniaturisation possible	Très sensible à l'humidité
	Sensibilité élevée	Empoisonnement possible
		Dérive du zéro
Acoustiques	Sensibilité à l'humidité négligeable Température ambiante	Composants électroniques complexes
	Sensibilité et stabilité élevées	Détecteur de fréquence sujet à une dérive de sa fréquence de résonance.

Tableau I.5 Avantages et inconvénients des trois principales technologies de capteurs

Les **capteurs électrochimiques** sont également souvent utilisés dans les détecteurs gazeux. Ces capteurs exploitent l'apparition d'un potentiel (capteurs potentiométriques) ou d'un courant (capteurs ampérométriques) entre deux électrodes d'un électrolyte solide ou liquide, due à une réaction chimique qui mobilise les ions. L'intérêt de ces capteurs réside dans leur sélectivité à certains gaz tels que l'ozone, mais leur durée de vie est assez faible (quelques mois).

Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser des capteurs à base d'oxydes métalliques (MOX), aussi nous présenterons leur principe de fonctionnement de manière plus détaillée dans le chapitre suivant.

1.4.2 Traitement et reconnaissance de l'information

Les principales tâches d'un nez électronique sont le conditionnement des signaux, l'acquisition des données, le traitement et l'analyse des signaux par les méthodes de reconnaissance de formes qui jouent un rôle significatif dans la performance du nez électronique (Cho and Kurup, 2011; Pardo and Sberveglieri, 2005).

La première étape du traitement consiste à collecter les signaux des capteurs. Par la suite, il faut procéder à un prétraitement des réponses des capteurs de façon à extraire les paramètres caractérisant au mieux les signaux de réponse. Il est important de noter que la réponse individuelle de chaque capteur à une odeur produit un signal électrique temporel dont l'amplitude et le temps de réponse dépendent des paramètres tels que l'échantillonnage du gaz cible, le type de gaz porteur, la nature et la concentration de l'odeur, la cinétique de réaction entre les molécules volatiles et le matériau actif, les conditions ambiantes (températures du gaz et de la couche sensible, humidité, pression). Il est donc nécessaire d'utiliser des techniques de sélection de paramètres, dans le but de trouver, parmi les paramètres choisis initialement, un sous-ensemble de paramètres, le plus adapté et le plus informatif pour l'étude envisagée et maximiser ainsi la fiabilité de la prédiction.

Les paramètres des différents capteurs forment l'empreinte caractéristique du gaz à étudier et peuvent être analysés par le biais de techniques de reconnaissance de formes (lorsqu'une classification est recherchée) ou de techniques de régression lorsqu'une quantification est recherchée. Deux types de procédure peuvent être employées dans le cadre du développement des nez électroniques : les procédures non-supervisées ou les procédures supervisées. Dans le premier cas, on laisse la procédure fabriquer elle-même ses propres groupes à partir des données d'entrée en bâtissant son modèle sur la base des similitudes entre les ensembles de données provenant du réseau de capteurs. En général, ce type de procédure servira à mettre en évidence des différences typiques entre les données, mais pas réellement les classer. Il s'agit de méthodes exploratoires capables notamment de qualifier les performances du réseau des capteurs employés par rapport à un autre. En ce qui concerne les méthodes supervisées, la procédure nécessite deux étapes. D'abord, les données, issues du réseau de capteurs et obtenues par apprentissage, sont analysées par une méthode de reconnaissance choisie afin d'établir les règles de prédiction. Ces règles sont ensuite testées sur des mesures connues pour permettre la validation de ces lois : un indice de succès de prédiction est généralement donné. A terme, la réponse provenant d'une odeur inconnue sera étudiée à partir de ces règles de prédiction et sa classe d'appartenance ou la concentration correspondante est estimée

Les principales méthodes employées dans les applications « nez électroniques » sont : l'Analyse en Composantes Principales (ACP) et les K plus proches voisins (KNN) qui sont des méthodes non-supervisées ; la régression multiple linéaire (MLR), les moindres carrés partiels (PLS), l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD), la Machine à Support de Vecteurs (SVM) pour les méthodes supervisées (Ghasemi-Varnamkhasti et al., 2009; Röck et al., 2008).

En conclusion, pour qu'un nez électronique puisse être utilisé en pratique, il doit présenter des caractéristiques techniques adaptées : sensibilité, limite de détection, étendue de mesure, temps de mesure, réversibilité, dérive à long terme, stabilité, sensibilité aux interférences chimiques et physiques. Le développement des nez électroniques robustes et fiables pour une application

donnée peut être obtenu en se focalisant sur le choix de l'échantillonnage de l'atmosphère, le mode de fonctionnement, le traitement du signal et l'analyse des données ainsi que la conception de l'appareil et la définition des procédures d'utilisation et de calibrage.

1.4.3 Nez électroniques commerciaux

Le nez électronique est encore aujourd'hui sujet à d'importants développements ; un certain nombre de points pratiques et fondamentaux restent à traiter avant que ces systèmes basés sur un réseau de capteurs de gaz deviennent largement acceptés et donc utilisés.

Des produits commerciaux existent depuis 1993. On trouve aujourd'hui des nez électroniques commercialisés pour diverses applications.

Fabricant (Pays)	Modèle/ (Taille)	(Nombre) Type de capteurs	Applications
Agilent (États-Unis)	4440A (Bureau)	MS	Chimie, industries agroalimentaire, pharmaceutique
AIRSENSE Analytics (Allemagne)	PEN2 (Portable), a-Gemini (Bureau)	(6) MOX, IMS, PID, EC, MOX	Environnement, sécurité, contrôle agroalimentaire
Alpha MOS (France)	FOX 2000, 3000 ,4000 & RQ BOX (Bureau)	(6, 12 & 18) MOX, CP, QCM, PID, EC	Chimie, santé, industries agroalimentaire, pharmaceutique
Applied Sensors (Suède)	VOCcheck, VOCmeter-VARIO (Portable)	(4 -12) MOX, QCM	Industries pharmaceutique, chimique, agroalimentaire
Comon Invent (Pays-Bas)	Comon-Invent	(8) MOX + EC	Pétrochimie, Raffineries, pollution
Electronic Sensor Technology (États-Unis)	ZNose 4200, 4300, 7100	GC, SAW	Analyse de l'eau, Environnement, contrôle agroalimentaire
Enviroics, (Finlande)	M90-D1-C ChemPro100	IMS	Industries
Owlstone Nanotech Inc. (États-Unis)	Lonestar	IMS	Industrie agroalimentaire, santé, autres industries
Odometric (Belgique)	FIDOR	(6 – 8) MOX + IR	Environnement, qualité de l'air intérieur, extérieur
Odotech (Canada)	OdoWatch	(16) MOX	Industrie agroalimentaire, pétrochimie, biocarburants
Rae Systems (Danemark)	QRAE 3	(4) IMS	Environnement
3S Gas Sensing Solutions (Royaume-Uni)	OdourChecker	(1-10) MOX, EC, IR	Industrie agroalimentaire
Smartnose (Suisse)	Smartnose 300 (Bureau)	QMS	Industrie agroalimentaire, autres industries

Tableau I.6 Liste des nez électroniques commerciaux (Korotcenkov, 2011; Wilson and Baietto, 2009).

avec :
 MOX : metal-oxide semiconductor
 MS : mass spectrometry
 PID : photoionization detector
 QCM : quartz crystal microbalance
 QMS : quadrupole mass spectrometry
 CP : conductive polymer
 EC : electrochemical sensor
 GC : gas chromatography
 IMS : ion mobility spectrometry
 IR : infra-red
 SAW : surface acoustic wave

1.4.4 Applications des nez électroniques à la caractérisation des odeurs

Dans ses débuts, le nez électronique était utilisé pour la détection d'un petit nombre de composés volatils simples, ensuite ce dispositif a montré une grande efficacité pour discriminer des atmosphères complexes telles que les mélanges (odorants ou pas) ou encore la détection d'un composé spécifique à faible concentration dans un mélange de composés (Wilson and Baietto, 2009).

Les principaux objectifs d'un nez électronique peuvent être la détection du type et de la concentration d'une substance individuelle, de l'intensité d'odeur, de la classe d'un mélange gazeux, de la valeur d'un index de qualité. Cependant il existe assez peu de résultats publiés sur la quantification d'odeurs (Barakeh et al., 2014; Fuchs et al., 2008; Romain et al., 2005, 2002).

Le marché le plus important des nez électroniques est dans l'industrie agroalimentaire, car la détection électronique ressemble à la manière traditionnelle de contrôle de la qualité ou de la maturité des aliments (Falasconi et al., 2005; Hai and Wang, 2006; Ponzoni et al., 2008). Dans le domaine médical, le nez électronique peut servir comme un instrument de diagnostic de certaines maladies (Chen et al., 2005; Dutta et al., 2005). Des applications environnementales (qualité de l'air, évaluation des odeurs environnementales) sont également devenues un domaine d'intérêt pour les fabricants de nez électroniques puisque ces instruments offrent des avantages qui ne sont pas proposés par les techniques classiques traditionnelles. D'autres applications sont possibles dans le domaine de la sécurité (détection automatique de fuites gazeuses ou d'agents toxiques par exemple), ou pour une utilisation dans les lieux difficilement atteignables (égoût, centrale nucléaire, Espace).

Un nombre restreint de recherches ont été réalisées sur la possibilité d'utiliser les nez électroniques comme instruments de quantification des odeurs. En fait, les nez électroniques sont capables de reconnaître des anomalies, de détecter des variations par rapport à un standard mais pas franchement d'analyser. Dans tous les cas, la majorité des applications réalisées avec les nez électroniques concernent des problèmes de classification. Nous citons ici quelques exemples d'applications en rapport avec la caractérisation d'odeurs.

Applications biomédicales

Les composés chimiques prélevés sur le corps humain constituent d'importants indicateurs pour le diagnostic de maladies telles que infections urinaires, intoxication digestive ou problèmes métaboliques (Oh et al., 2011). Il existe de nombreuses publications qui associent certaines maladies avec des catégories de composés volatils issus de la peau, l'urine ou l'haleine. Plusieurs types de nez électroniques à base de capteurs chimiques ou de biocapteurs ont été développés et testés dans ce but à cause de la possibilité d'une caractérisation rapide des odeurs.

Dans le cas de la schizophrénie, Di Natale et al. ont étudié les odeurs du corps provenant des populations malades. Cette étude montre en particulier la nécessité d'une analyse globale de l'odeur car le changement d'odeur est tellement complexe que l'analyse individuelle des composés odorants ne permet pas le diagnostic (D'Amico et al., 2008; Di Natale et al., 2005). Les données de ces deux techniques, analysées par des méthodes multi-variées a montré une classification correcte des schizophrènes à 80% (Figure I.7).

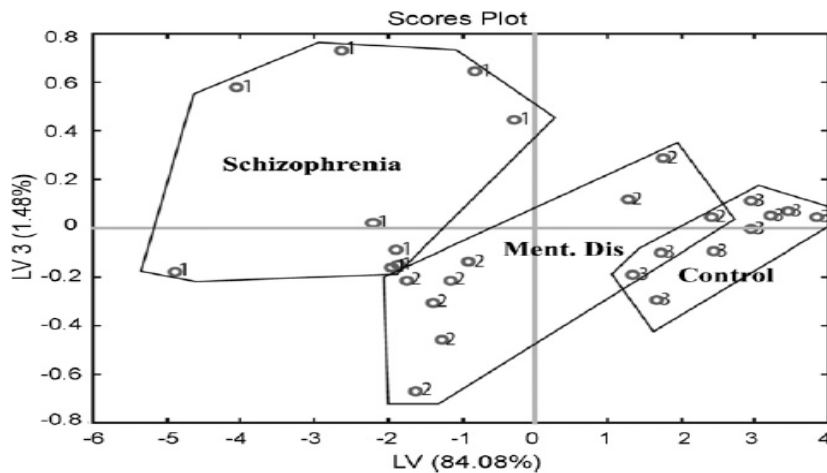


Figure I.7 Résultats de l'analyse combinée (GC-MC et nez électronique) de l'odeur de la peau

D'autres travaux ont été réalisés sur la détection de l'infection urinaire à partir d'un réseau de capteurs à base de polymères conducteurs (Pavlou et al., 2002). En ce qui concerne l'insuffisance rénale, les travaux de Fend et al. (Fend et al., 2004) ont montré une bonne corrélation entre les réponses d'une matrice de capteurs de gaz (polymères) et les échantillons de sang provenant des témoins et des patients avant et après dialyse.

L'analyse à partir d'un nez électronique de certains composés volatiles de l'haleine peut également être utilisée comme un dépistage rapide et non-invasif d'un cancer de la langue ou du poumon, de diabète, de pneumonie, d'asthme et d'autres maladies pulmonaires. Par exemple, la mesure de l'acétone, qui existe en quantité importante chez les diabétiques, du diméthylamine chez les patients ayant des problèmes rénaux, et du sulfure d'hydrogène chez les patients hépatiques.

Applications agroalimentaires

Dans le domaine agroalimentaire les applications sont nombreuses : il s'agit particulièrement de contrôler la maturité des fruits, la fraîcheur de la viande ou du poisson, le vieillissement de certains produits, le contrôle qualité de matières premières, ou encore la présence de moisissures, d'odeurs de fumées,

Plusieurs travaux ont été réalisés sur la durée de conservation du blé. H. Zhang et al. (Zhang et al., 2007) ont utilisé un nez électronique commercial (PEN2 – Airsens - Suisse) pour la discrimination de 5 durées différentes (de 2000 à 2004) de stockage de blé. L'analyse en composantes principales appliquées aux mesures réalisées montre une bonne résolution pour la classification des groupes d'âge (Figure I.8).

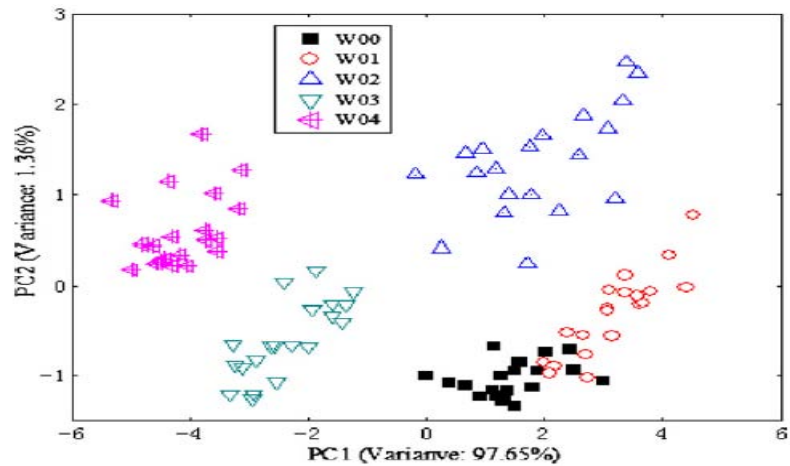


Figure I.8 Classification des groupes d'âge par analyse en composantes principales (Zhang et al., 2007)

Un nez électronique composé de capteurs à oxydes métalliques (TGS, Figaro) a été utilisé pour la détection de la fraîcheur de la viande de bœuf (Zhang et al., 2008). Cette étude (Figure I.9) montre clairement la non-efficacité d'un des capteurs (TGS2442), par contre les autres capteurs montrent une bonne variation de leur réponse en fonction du vieillissement de la viande, ce qui montre l'importance du choix des capteurs en fonction de l'application envisagée.

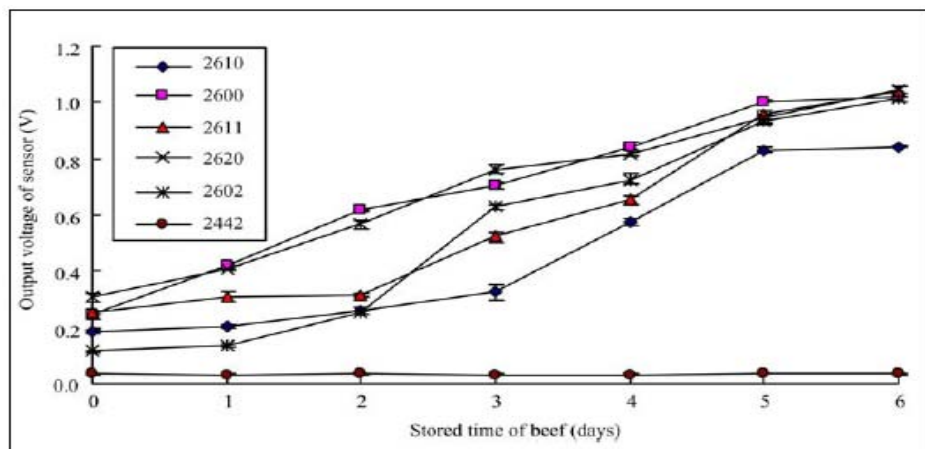


Figure I.9 Réponses des capteurs TGS sur la détection de la fraîcheur de la viande de bœuf (Zhang et al., 2008)

La fraîcheur des poissons est aussi l'une des applications les plus étudiées (Amari et al., 2006). La qualité des thés est également investie à partir des capteurs de gaz. Les vins et les huiles ont été largement étudiés par des nez électroniques pour la détection des composés aromatiques (Lozano et al., 2005), où de bonnes classifications sont également obtenues (Figure I.10).

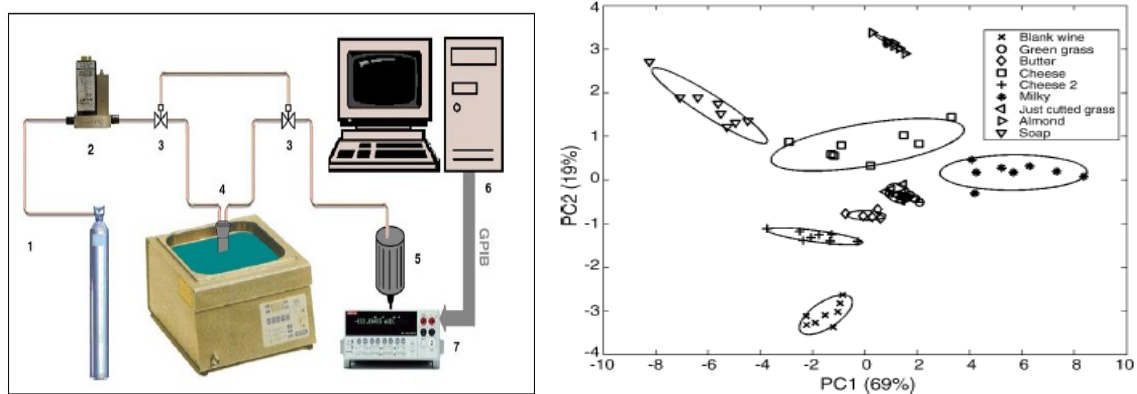


Figure I.10 L'ensemble du système de détection-nez électronique et classification de composés aromatiques (Lozano et al., 2005)

(1) bouteille d'azote; (2) débitmètre massif; (3) électrovalves; (4) bouteille d'échantillon de Dreschell dans un bain thermostatique; (5) cellule de capteurs; (6) PC; et (7) multimètre multivoie

D'autres études sont menées pour détecter les changements dans la composition volatile des fruits pendant les différentes étapes de leur stockage, ou leur qualité. Des auteurs ont présenté les applications de nez électroniques pour discriminer les différentes qualités d'un fruit : tomates (Berna et al., 2004), pommes (Saevels et al., 2003) et cerise (Toivonen et al., 2006). A. Gomez et al (Gómez et al., 2006) ont utilisé le nez électronique et étudié la classification des mandarines en fonction du temps de stockage dans des cartons ou dans des filets (Figure I.11).

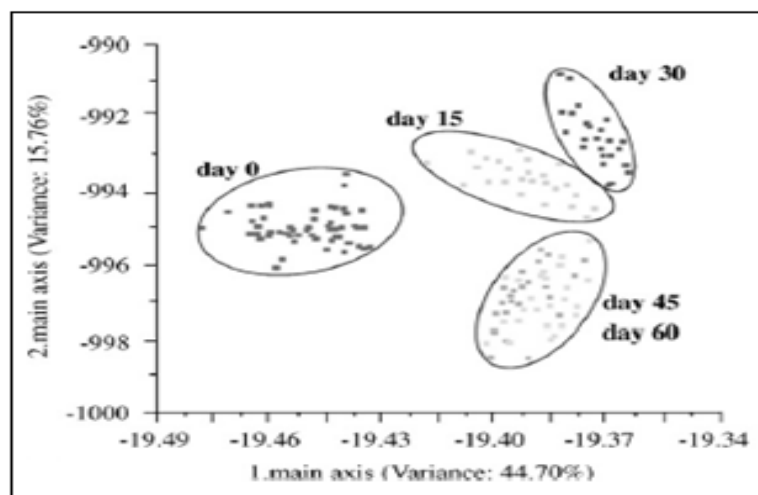


Figure I.11 Classification des mandarines en fonction du temps de stockage par Analyse Linéaire Discriminante (Gómez et al., 2006)

Cinq épices aromatiques (Brezmes et al., 1997) ont été analysées à partir des capteurs MOX (TGS), leur sensibilité est présentée sur la figure suivante (Figure I.12).

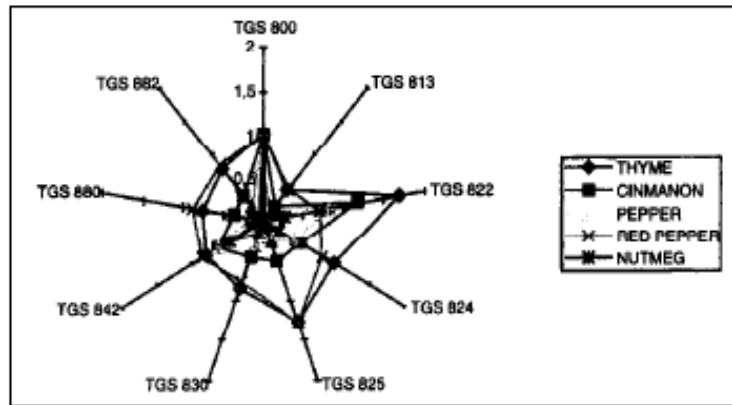


Figure I.12 Réponses des capteurs TGS-8xx (radar plot) à cinq épices aromatiques (Brezmes et al., 1997)

Applications à la détection des odeurs environnementales

Dans le domaine de l'agriculture, Persaud et al (Persaud et al., 1996) ont tenté de corrélérer les réponses d'un nez électronique à des mesures de concentration-odeur pour des nuisances des odeurs de fumiers de porc et de poulet. Les résultats obtenus ont cependant montré une grande variabilité par rapport aux réponses du jury. Schiffman et al (Schiffman et al., 1998) rapportent qu'ils ont réussi à reproduire des mesures d'intensité odorante associées à des odeurs de fumier de poulet à l'aide d'un nez électronique. Stuetz et al (Stuetz et al., 1999) ont utilisé des corrélations canoniques afin de représenter la relation entre la réponse d'un nez électronique et des mesures de concentration d'odeur pour des échantillons prélevés dans des stations d'épuration des eaux. S. Fuchs et al. (Fuchs et al., 2008) ont mis en évidence une bonne corrélation entre l'intensité d'odeur issue d'un bâtiment d'élevage de canards, les mesures de gaz odorants (ammoniac et H₂S) obtenues par analyses chimiques, les mesures d'olfactométrie et l'exposition des bâtiments.

Plusieurs études ont été menées au département « Environnemental monitoring » de la Fondation Universitaire Luxembourgeoise sur les atmosphères émanant de sources malodorantes. Un nez électronique composé de 12 capteurs MOX commerciaux a été utilisé pour identifier cinq sources différentes avec des conditions environnementales incontrôlables (Romain et al., 2000). Dans cette étude, plusieurs paramètres représentatifs et techniques d'analyse de données ont été testés pour mettre en évidence le meilleur paramètre (issu de la courbe des réponses des capteurs) indépendant de la ligne de base des capteurs, sujette à des variations. Dans une autre publication (Nicolas and Romain, 2004), les mêmes auteurs présentent l'identification de trois odeurs différentes et étudient plus particulièrement la limite de détection (la plus basse concentration détectable) et la limite de résolution (la plus petite variation de concentration détectable).

La discrimination de cinq polyuréthanes, utilisés dans les sièges de voitures, a été testée à l'aide de trois technologies différentes de capteurs de gaz (MOS, MOSFET, Polymères conducteurs), dans le but de sélectionner le meilleur type de capteur. Les données obtenues sont analysées à partir de l'analyse en composantes principales et l'analyse factorielle discriminante. Les résultats ont montré que les capteurs CP ne donnaient pas de bons résultats, et que les capteurs MOX, ou les MOSFET associés aux MOX, étaient très efficaces pour la séparation des matériaux étudiés (Morvan et al., 2000).

1.5. Conclusion

Dans ce chapitre, une revue des études cliniques nous a d'abord permis de mettre en évidence les aspects de recherches réalisées pour tester le pouvoir des huiles essentielles sur les êtres vivants. Ces études, très prometteuses, restent cependant très qualitatives en ce qui concerne la procédure de la stimulation olfactive. Elles montrent la nécessité de la mise au point d'un système de diffusion d'huile essentielle facilement configurable à différentes conditions expérimentales.

Les huiles essentielles sont complexes, et sont généralement constituées d'un grand nombre d'espèces différentes. L'appréhension des molécules volatilisées peut se faire suivant différentes méthodes, plus ou moins subjectives. La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est la méthode la plus rigoureuse d'analyse de ces molécules, mais malheureusement trop complexe et trop lourde à mettre en œuvre. C'est pourquoi, dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons présenté le principe du nez électronique et diverses applications, en insistant sur la détection des arômes.

La précision et l'exactitude des nez électroniques ne sont pas encore suffisantes, en comparaison avec les instruments existant en chimie analytique. Le manque de reproductibilité est l'un des problèmes les plus cruciaux à résoudre, gênant toute mesure directe même d'une atmosphère préalablement référencée.

Cependant, les capacités des nez électroniques en général, aussi bien que ceux étudiés dans notre groupe de recherche, sont en perpétuelle amélioration ; les bons résultats de la littérature nous confortent dans notre projet, à savoir la détection et la quantification d'huiles essentielles à partir d'un nez électronique dédié. Les conditions de fabrication de l'atmosphère ambiante peuvent être facilement adaptées (température, humidité, ...) dans le cadre de cette étude. Ceci permettra d'espérer une bonne reproductibilité et résolution des mesures, faites en continu, nécessaires pour la régulation projetée.

Ainsi ce dispositif de quantification d'odeur permettra de mener une étude rigoureuse aussi bien du point de vue quantitatif que statistique sur la validation des effets neurosensoriels et comportementaux des huiles essentielles.

Chapitre II

II. Dispositif expérimental « capteur- diffuseur »

2.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la description d'un dispositif expérimental mis en place dans notre laboratoire que nous appelons « capteur-diffuseur ». Son rôle est de générer différentes dilutions de vapeurs d'une huile essentielle et ensuite d'identifier l'intensité de l'odeur obtenue. Ce dispositif va servir en particulier à caractériser notre système de détection au point de vue fiabilité, précision et temps de mesure. Cette étude a pour but de tester de manière globale le fonctionnement du dispositif en ce qui concerne la procédure de mesure adoptée, la sensibilité des capteurs de gaz choisis ainsi que les paramètres représentatifs que l'on peut extraire.

Dans ce chapitre, nous décrivons d'abord le système de détection basé sur le concept du nez électronique, en détaillant le principe de fonctionnement et les caractéristiques des capteurs de gaz utilisés. Nous présentons ensuite le système de génération d'odeurs, puis la description et le mode de fonctionnement du dispositif expérimental final. La dernière partie est consacrée à une étude préliminaire sur les réponses des capteurs de gaz sous atmosphères chargées de différentes dilutions d'huile essentielle de « pin ».

2.2. Système de détection

Pour détecter, et, en particulier, quantifier la quantité d'huile essentielle diffusée, nous avons choisi d'utiliser un système basé sur une matrice de capteurs chimiques de gaz, combinée à un module de traitement et d'analyse de données (nez électronique) (Gardner and Bartlett, 1999a; Geloven, 1992).

Parmi les différentes familles de capteurs de gaz existantes, celle des capteurs à base d'oxydes métalliques (MOX) est la plus employée en raison de la sensibilité importante de ces capteurs à de nombreux gaz (notamment organiques), leur robustesse, leur fiabilité ainsi que leur faible coût (Ihokura and Watson, 1994; Moseley, 1997). Dans ce travail, nous avons opté pour cette famille de capteurs de gaz, choisis de fabrication industrielle, qui bénéficie d'une bonne fiabilité/reproductibilité, et d'une commercialisation sûre.

2.2.1 Capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques (MOX)

L'idée d'utiliser les oxydes métalliques dans la détection de gaz date de 1953, mais il a fallu attendre 1962 pour voir la mise en œuvre de dispositifs de détection (brevetés) basés sur le dioxyde d'étain (SnO_2), puis 1968 pour une production industrielle dont la commercialisation est assurée alors par la société Figaro Engineering Inc. De nombreux travaux de recherches sont encore entrepris de nos jours autour de ces capteurs, en raison de leurs avantages variés, en particulier une bonne durée de vie et une grande facilité d'utilisation. Les oxydes métalliques les plus utilisés, outre le dioxyde d'étain SnO_2 , sont les oxydes de tungstène WO_3 , de zinc ZnO , ou de titane TiO_2 (Chaabouni et al., 2004; Kong and Li, 2005; Parthibavarman et al., 2013; Simon et al., 2001).

2.2.2 Fonctionnement des capteurs

Le principe de fonctionnement des capteurs à oxydes métalliques est basé sur la variation, en présence de gaz, de la conductivité électrique de la couche sensible d'oxyde métallique semi-conducteur (Meixner and Lampe, 1996) chauffée à haute température (environ 300 à 400°C). Ce

2.2 Système de détection

principe fait ainsi ressortir les deux principaux constituants du dispositif (Figure II.1) : la couche d'oxydes métalliques sensible aux gaz et le module de chauffe de cette couche.

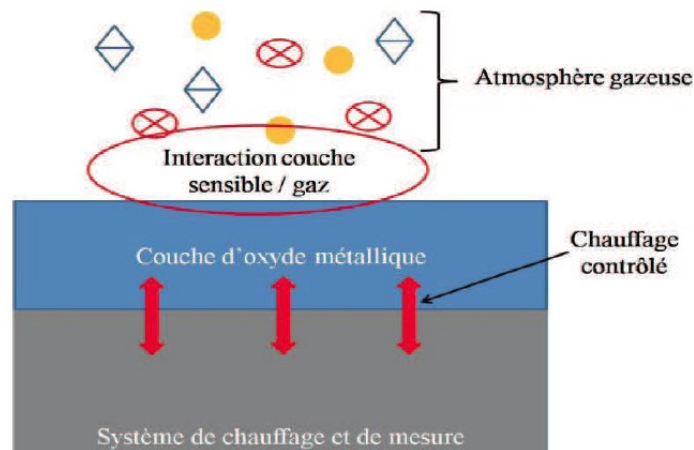


Figure II.1 Constitution du capteur de gaz MOX

La couche d'oxyde métallique

On utilise un dépôt granuleux, de façon à augmenter la surface d'exposition, sur un substrat en céramique, alumine ou verre, avec des électrodes permettant la mesure des variations de conductivité (Capone et al., 2000; Matei Ghimbeu, 2007).

En l'absence d'oxygène, lorsque la couche semi-conductrice non stœchiométrique (lacunes d'oxygène) est chauffée à des températures de l'ordre de 300 à 400°C, les lacunes d'oxygène du matériau migrent vers la surface. Puis, en présence d'air ambiant, des atomes d'oxygène sont adsorbés sur la couche sensible et chaque liaison de surface retient un électron de conduction. Ce qui va provoquer une diminution de la densité d'électrons libres de la couche, et par conséquent une diminution de sa conductivité.

Lorsque le capteur est en présence d'une atmosphère contenant un gaz réducteur, les atomes d'oxygène adsorbés réagissent avec les molécules de ce gaz (oxydation du gaz). Ceci produit une libération d'électrons de conduction dans la couche induisant ainsi une augmentation de la conductance du capteur. La présence d'un gaz oxydant provoque l'effet inverse, mais la variation de conductance est faible comparée à celle provoquée par un gaz réducteur, car il y a peu de réactions en surface possibles, puisqu'il y a déjà adsorption d'atomes d'oxygène de l'air.

D'une façon générale, les différentes réactions entre les gaz et l'oxygène en surface d'une couche semi-conductrice dépendent de la température de l'élément sensible et de la nature du matériau ainsi que de ses caractéristiques structurales. Par exemple, pour rendre le matériau plus sélectif, des additifs sont ajoutés à l'oxyde métallique.

Le module de chauffe

Ce module a pour but d'amener la couche sensible à la température de fonctionnement adéquate, différente d'un matériau à l'autre. Il comprend principalement un élément chauffant de type résistif et deux électrodes nécessaires à l'alimentation de cet élément.

La température de la couche sensible, liée aux caractéristiques physico-chimiques des matériaux utilisés, est un facteur important dans le fonctionnement des capteurs à oxydes métalliques. Selon le type de capteurs, elle varie de 250 à 450°C (Sarry, 1998).

La sensibilité d'un capteur MOX varie selon cette température qui doit alors être maintenue constante pour permettre des mesures reproductibles. Certains travaux de recherche proposent l'utilisation de la modulation de cette température de fonctionnement comme un facteur de différenciation entre les gaz (Mielle, 1996; Parret et al., 2006; Alexander Vergara et al., 2007b; A. Vergara et al., 2007; Vergara et al., 2009). Mais cette technologie est difficile à mettre en œuvre.

La nécessité d'une température élevée de fonctionnement est l'un des inconvénients des capteurs MOX pour une application embarquée, car elle augmente de manière importante la consommation d'énergie (environ 300mW par capteur), et par conséquent la puissance du module d'alimentation associé.

2.2.3 Principales caractéristiques des capteurs MOX

Pour répondre à un besoin croissant et exigeant, les détecteurs de gaz doivent être performants. Cela signifie que le capteur doit être sensible à une faible (voire très faible) quantité de gaz, le plus sélectif possible vis-à-vis d'un gaz cible, et que le processus de réaction entre le gaz et la couche sensible soit réversible avec un temps de réponse acceptable. Il est aussi souvent nécessaire que le dispositif puisse être miniaturisé.

Les performances d'un capteur de gaz s'évaluent grâce à six principales caractéristiques.

2.2.3.1 Sensibilité

La sensibilité d'un capteur MOX est un paramètre qui exprime la variation de sa conductance en fonction de la variation de la nature ou de la quantité d'un gaz donné.

Dans le cadre de cette étude, la sensibilité des capteurs utilisés peut être définie de la façon suivante :

$$S_i = \frac{\Delta G}{\Delta [C]_i} \quad \text{Equation II.1}$$

avec S_i la sensibilité du capteur au gaz i ; G la réponse du capteur en conductance ; $[C]_i$ la concentration du gaz i .

La réponse de ces capteurs à la variation de la concentration d'un gaz est généralement non linéaire, la sensibilité n'est donc pas constante.

Les capteurs MOX, de par leur procédé de fabrication et les matériaux utilisés, ont des valeurs de conductance sous air très différentes ; ces valeurs que nous appelons conductance de référence ($G_{\text{référence}}$) peuvent varier de quelques milli-siemens à plusieurs micro-siemens. Afin de pouvoir comparer les sensibilités de plusieurs capteurs différents, des calculs différentiels et/ou relatifs sont souvent utilisés ; ceux-ci nous donnent des paramètres dits « réponses relatives ou différentielles ».

2.2 Système de détection

Réponse différentielle :

$$r = G_{\text{gaz}} - G_{\text{référence}} \quad \text{Equation II.2}$$

Réponse relative :

$$r = \frac{G_{\text{gaz}}}{G_{\text{référence}}} \quad \text{ou} \quad r = \frac{G_{\text{référence}}}{G_{\text{gaz}}} \quad \text{Equation II.3}$$

Réponse différentielle relative :

$$r = \frac{G_{\text{gaz}} - G_{\text{référence}}}{G_{\text{référence}}} \quad \text{ou} \quad r = \frac{G_{\text{gaz}} - G_{\text{référence}}}{G_{\text{gaz}}} \quad \text{Equation II.4}$$

$G_{\text{référence}}$ est la valeur de la conductance du capteur sous une ambiance neutre (atmosphère de référence, en général air pur) ou sous une concentration donnée du gaz cible ; G_{gaz} correspond à la valeur de la conductance sous une concentration du gaz cible.

Dans la littérature concernant les capteurs MOX, des paramètres semblables sont définis en utilisant la résistance des capteurs au lieu de leur conductance.

2.2.3.2 Sélectivité

Pour tout capteur de gaz, la sélectivité est définie généralement comme le rapport entre la sensibilité du capteur à un gaz et celle à un autre gaz. On dit qu'un capteur est **sélectif** vis-à-vis d'un gaz si sa sensibilité à ce gaz est très peu affectée par la présence d'autres gaz (dits interférents). Les capteurs MOX sont sensibles à de nombreux gaz organiques et inorganiques mais de manière plus ou moins importante selon le gaz. C'est pourquoi, utilisés en réseau de capteurs, ils sont adaptés pour l'identification ou l'analyse d'atmosphères complexes.

2.2.3.3 Stabilité

Un capteur de gaz est stable lorsqu'il fournit la même réponse dans les mêmes conditions de mesure. La notion de manque de stabilité dans les capteurs MOX est associée à leurs **dérives au cours du temps**. Ces dérives sont généralement observées aussi bien sur la réponse du capteur sous atmosphère de référence, que sous un gaz donné. On pourra donc parler de la dérive initiale (offset) et de la dérive de sensibilité.

Ces dérives proviennent du principe de fonctionnement du capteur lui-même (adsorption/désorption), et sont fortement liées aux conditions ambiantes sous lesquelles sont réalisées les mesures. C'est pourquoi les protocoles de mesures, les descripteurs de réponses sélectionnés ainsi que la nature et la concentration des gaz utilisés jouent un rôle très important dans le maintien de la stabilité des capteurs (Artursson et al., 2000; Llobet et al., 1997).

2.2.3.4 Réversibilité

Elle définit la capacité du capteur de gaz à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation gazeuse. L'utilisation fiable des capteurs MOX nécessite donc un nettoyage de la couche sensible après l'exposition gazeuse appelé « régénération ». Dans le cas contraire on aurait un empoisonnement progressif du capteur qui aboutirait à des résultats de mesures erronés.

Les facteurs « stabilité et réversibilité » sont bien évidemment corrélés. **La prise en compte de ces caractéristiques nous amène à utiliser des protocoles de mesure constitués d'une phase d'exposition gazeuse suivie d'une phase de régénération que nous appelons « cycle exposition-régénération »**. Afin de permettre l'analyse de la réversibilité des capteurs de gaz utilisés, nous étudierons dans ce travail des paramètres statistiques, tels que la « répétabilité » et la « reproductibilité », déterminés à partir des réponses des capteurs provenant de plusieurs cycles exposition-régénération.

La répétabilité est un paramètre statistique indiquant la capacité d'un capteur à reproduire la même réponse dans les mêmes conditions de mesure (lors des mesures répétitives par exemple). Dans le cas des capteurs MOX, ce paramètre est fortement lié à la procédure de régénération des capteurs entre deux expositions gazeuses successives.

La reproductibilité est le paramètre caractérisant la stabilité des capteurs de gaz dans le temps. Elle traduit la capacité d'un capteur de gaz à produire des réponses identiques, lors de mesures réalisées pour la même atmosphère gazeuse mais à des périodes plus ou moins éloignées dans le temps.

Ces deux paramètres seront étudiés pour vérifier la stabilité ou la réversibilité des capteurs de gaz utilisés à court ou à moyen termes.

2.2.3.5 Temps de réponse et de régénération des capteurs de gaz

Dans une première approche deux constantes de temps peuvent être définies pour les capteurs MOX:

- **le temps de réponse**, temps que met le capteur, en présence d'un gaz, à réagir et à donner une réponse stabilisée,
- **le temps de régénération**, temps nécessaire au capteur pour revenir, après l'exposition gazeuse, à sa configuration initiale sous air de référence.

Ces deux durées dépendent de la couche sensible du capteur, de la température de chauffe, des gaz cible et de référence utilisés, de même que les conditions d'exposition et opératoire.

Chacune de ces cinq caractéristiques des capteurs MOX sont, bien entendu, plus ou moins importantes selon l'application envisagée. Par exemple une application comme la détection d'un gaz particulier sur un site industriel privilégiera la sélectivité et la réversibilité. Un seuil bas de détection concerne davantage les applications dans le domaine de l'environnement ou de la santé, où les taux des composés recherchés sont souvent très faibles. Ceci montre qu'il est quasiment impossible de concevoir un capteur ou même un dispositif universel.

2.2.4 Principaux facteurs influençant les capteurs MOX

Les capteurs à oxydes métalliques sont largement influencés par la température de la couche sensible et certaines conditions environnementales comme le débit de gaz qui doit être gardé constant et l'humidité. De plus il faut prendre en compte la dérive à court, moyen ou long terme des capteurs qui pourrait entraîner un manque de reproductibilité de leurs réponses.

2.2 Système de détection

2.2.4.1 L'humidité ambiante

La conductance des capteurs est influencée de manière plus ou moins importante par la présence de l'humidité, due à une réaction de surface entre la couche et les molécules d'eau sous forme vapeur (Vlachos et al., 1995; Yamazoe et al., 1979). C. Delpha (Delpha et al., 1998) a mis en évidence l'effet réducteur de l'humidité, traduit par une augmentation de la conductance des capteurs MOX en fonction du taux d'humidité relatif. Cette étude a proposé que l'humidité soit prise en compte comme l'une des composantes de l'atmosphère gazeuse étudiée.

Dans le travail présenté dans ce mémoire, une caractérisation complète du système de détection est d'abord réalisée sous atmosphère sèche, avant de procéder à la même caractérisation sous atmosphère humidifiée à un taux d'environ 50%, taux moyen réel.

2.2.4.2 La dérive des capteurs

La dérive des capteurs à base d'oxydes métalliques est l'un des facteurs connus et importants à prendre en compte. Ce phénomène de dérive pourrait être dû aussi bien à des expositions alternées à différents gaz et une régénération insuffisante, qu'au vieillissement des capteurs (Roussel et al., 1998).

Actuellement un grand effort de recherche est entrepris pour tenter de réduire l'effet de la dérive en utilisant un prétraitement sur le signal de réponse des capteurs (Delpha, 2000) : utilisation de la conductance relative et/ou fractionnaire par rapport à sa valeur initiale, de l'intégrale ou de la dérivée du signal de réponse comme variables explicatives dans la base de données d'apprentissage du système (Diaa Ahmadou et al., 2014; Strobel, 2006). D'après les expériences antérieures au laboratoire nous recommandons de ne pas interrompre le chauffage plus de 4 heures, afin de ne pas accentuer ce problème de dérive.

2.2.5 Matrice de capteurs de gaz choisis

Il n'existe pas de capteurs du commerce dédiés aux molécules volatiles d'huiles essentielles. Nous avons sélectionné des capteurs répondant, entre autres, aux gaz odorants, aux vapeurs d'alcool, aux COV, aux odeurs de cuisine....

Notre matrice comporte neuf capteurs à base d'oxydes métalliques provenant de trois fabricants : quatre de type TGS (Figaro), trois de type SP (FIS), et deux de type MQ (Hanwei), décrits dans le tableau II.1 suivant.

Les sociétés Figaro Engineering Inc., et FIS Inc. sont des sociétés japonaises, Hanwei est une société chinoise ; elles sont expertes en développement et en fabrication commerciale de capteurs de gaz à oxydes métalliques semi-conducteurs. Les fiches techniques des constructeurs ne fournissent aucun renseignement sur la composition de la couche sensible des capteurs.

La cellule de capteurs de gaz utilisée pouvant loger une dizaine de capteurs, nous avons préféré mener notre étude de caractérisation sur ces 9 capteurs afin de sélectionner ensuite les plus appropriés à notre application.

Capteurs	Applications
TGS2620	Vapeurs organiques volatiles (COV), alcool.
TGS880	Odeurs de cuisine, vapeur de gaz, fumées, qualité de l'air.
TGS816	Gaz combustibles.
TGS822	Vapeurs organiques volatiles (COV), éthanol, fuite de gaz, alcool.
SP31	Solvants, alcool, toluène.
SP-AQ1	Fumées, gaz odorants, qualité de l'air.
SP-MWO	Alcool, gaz de combustion, gaz odorants, vapeurs, humidité.
MQ3	Alcool (détecteur d'alcoolémie), benzène.
MQ138	Alcool (détecteur d'alcoolémie), qualité de l'air, n-Hexane, benzène, NH3, fumée de cigarettes, CO.

Tableau II.1 Les capteurs utilisés et leurs domaines d'application indiqués par le fabriquant

2.2.6 Circuit de mesure des capteurs de gaz

Tous les capteurs de gaz choisis présentent le même brochage avec une tension d'alimentation continue (V_c) maximale de 5 Volts. Afin de mesurer les variations de la résistance des capteurs dues à la présence d'un gaz, ils sont placés dans un circuit en demi-pont, en série avec une résistance de charge R_L (Figure II.2).

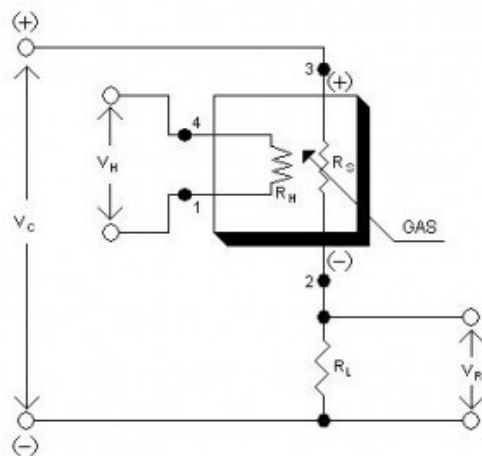


Figure II.2 Schéma électrique du circuit de conditionnement d'un capteur de gaz MOX

Dans ce montage, les variations de la conductance G des capteurs de gaz se traduisent par une variation de la tension V_{RL} aux bornes de la résistance de charge R_L . La tension de sortie V_{RL} peut ainsi varier dans la gamme de 0 à 5 volts.

La tension de mesure V_{RL} peut être convertie en valeur de conductance du capteur de gaz à partir de la relation suivante :

$$G = \frac{1}{R_S} = \frac{1}{R_L} * \frac{V_{RL}}{V_C - V_{RL}} \quad \text{Equation II.5}$$

2.3 Unité de diffusion

Sachant que les atmosphères à étudier induisent une augmentation de V_{RL} , nous avons choisi les résistances de charges R_L de sorte que chaque tension de mesure (V_{RL}) soit égale à environ 1 Volt sous atmosphère de référence, afin de conserver une bonne marge de mesure (1 à 5V). Cette tension de référence sera bien évidemment modifiée au cours des mesures, en raison de la dérive irréversible des capteurs. Ceci est bien entendu sans influence sur l'évaluation de la conductance des capteurs.

L'effet de la température de la couche sensible sur la sensibilité du capteur a déjà été étudié au laboratoire (Sambemana, 2012; Sarry, 1998). La sensibilité maximale qui correspond à la "température de fonctionnement" du capteur, est définie par une "tension de chauffe" recommandée par le fabricant. Celle-ci est de 5 volts pour tous les capteurs choisis (TGS, FIS et Hanwei).

2.3. Unité de diffusion

Nous avons choisi de travailler sous un flux gazeux continu et constant, afin de générer de manière fiable par bullage des atmosphères contenant différentes concentrations choisies d'une huile essentielle (HE). Durant les mesures de caractérisation en laboratoire, nous avons utilisé l'air synthétique (sec ou humide) comme gaz porteur ou gaz de référence.

2.3.1 Génération d'atmosphère chargée d'HE

On place 1mL d'huile essentielle dans un flacon de 5mL ayant une hauteur de 50mm. Le flacon est fermé par un bouchon en caoutchouc à jupe rabattable. Nous plaçons deux aiguilles identiques de diamètre 1,10mm et de longueur 50mm à travers le bouchon. Une première aiguille transporte un flux d'air synthétique, traverse toute la longueur du flacon jusqu'au fond, et sert à faire buller le liquide. Une seconde aiguille positionnée à 1cm au-dessus du niveau d'huile essentielle sert à récupérer les molécules volatiles issues de l'huile essentielle (Figure II.3). Les substances volatiles ainsi récupérées seront combinées avec un flux donné de gaz porteur (air synthétique) pour générer différentes dilutions en HE (intensité d'odeur ou concentration gazeuse).



Figure II.3 Flacon d'huile essentielle utilisé pour la génération de vapeurs d'HE par bullage d'air synthétique

2.3.2 Choix des concentrations d'odeur

Il faut sélectionner des concentrations d'odeur qui soient supportables par l'être humain, voire agréables. Afin d'évaluer la perception des différentes concentrations, nous avons fait appel à un jury de nez, ensemble d'individus sélectionnés pour avoir un sens olfactif « moyen ». Comme les nez humains s'habituent vite aux odeurs, l'évaluation des intensités de ces odeurs à l'aide d'un jury est un test difficile, nécessitant plusieurs séances, afin d'obtenir un résultat statistique fiable. Nous avons demandé à un groupe de cinq personnes d'évaluer successivement différentes concentrations d'huiles essentielles de pin, en reliant la ligne qui d'habitude alimente le système de détection (nez électronique), à un embout d'inhalation (Sambemana, 2012). Nous avons donné une échelle d'évaluation de 0 (pas d'odeur perçue) à 10 (insupportable). D'autre part, il a été demandé aux membres du jury de noter leur perception à l'aide de deux qualificatifs : plaisant, déplaisant. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.2 pour l'huile essentielle de pin : nous avons sélectionné 5 concentrations sous forme de dilutions de vapeurs d'huile essentielle (HE) dans l'air synthétique données en pourcentage, allant de 1% à 5%, et les notes obtenues sont les valeurs moyennes des 5 évaluations faites par personne.

La concentration de 1% n'a pas été détectée en majorité par le panel humain, 3% et 4% étaient détectées et plaisantes, par contre la majorité des testeurs ont trouvé déplaisantes les odeurs à partir de 5%.

[C] Pin	1%	2%	3%	4%	5%
Personne 1	0	1	3	4	6
Personne 2	1	1	2	3	7
Personne 3	0	1	2	3	6
Personne 4	0	2	3	4	6
Personne 5	0	2	3	4	7

Tableau II.2 Résultats du jury d'odeurs sur la quantification de l'intensité de l'odeur perçue pour l'HE de pin

Après les premiers essais de caractérisation sur le réseau de capteurs, nous avons remarqué une saturation de la réponse de la plupart des capteurs au-delà de 4% d'HE. D'autre part, même si l'odeur n'est pas détectable à 1%, les substances volatiles sont présentes et peuvent donc avoir un certain effet sur les organismes humains. Nous avons donc choisi d'utiliser pour l'apprentissage du nez électronique **une gamme de 1% à 4% de l'huile essentielle de pin d'abord par pas de 1%, puis de 0.5%, pour permettre une meilleure précision dans l'étalonnage du système de détection.**

2.4. Description du dispositif expérimental

Le dispositif de caractérisation mis en place au laboratoire permet d'une part de produire de manière précise, autonome et reproductible des atmosphères chargées d'HE (avec ou sans humidité), et d'autre part de saisir et d'enregistrer les réponses des capteurs de gaz.

Il est constitué de quatre éléments principaux :

2.4 Description du dispositif expérimental

- La rampe de gaz pour la génération de différentes concentrations d'HE
- La cellule de mesure contenant les capteurs de gaz
- L'humidificateur pour la génération de l'humidité (de 0 à 100% HR)
- L'unité de commande et d'acquisition pour la saisie des signaux de réponse des capteurs.

2.4.1 Rampe de gaz

Elle est composée de trois lignes (Figure II.4), toutes alimentées par une seule bouteille d'air synthétique. Le flux d'air de chaque ligne est contrôlé par un débitmètre massique (TR6850 Brooks, Serv Instruments), calibré selon le débit maximal le traversant, de manière à fournir la meilleure précision possible.

- Ligne 1 : est dirigée vers le flacon contenant l'huile essentielle, de façon à faire « buller » le liquide. Elle continue, avec les molécules volatiles issues du bullage, vers la cellule de mesure.
- Ligne 2 : contient le « gaz porteur » destiné à diluer l'atmosphère générée par le bullage, et va vers la cellule de mesures.
- Ligne 3 : passe par le système humidificateur, et en ressort vers la cellule de mesures.

La génération d'odeur dans une atmosphère sans humidité (sèche) est réalisée de la manière suivante : une ligne d'air synthétique arrive dans le flacon d'huile essentielle à l'aide de l'aiguille 1 avec un flux de $\delta \text{mL/min}$ et « bulle » dans le flacon. Les substances volatilisées sont récupérées par l'aiguille 2, et conduites par la ligne 1 (Figure II.4) avec le même débit de $\delta \text{mL/min}$. Ce flux gazeux est ensuite combiné avec de l'air pur porté par la ligne 2 à un débit de $(100 - \delta) \text{mL/min}$. A la jonction de ces deux lignes nous trouvons ainsi un flux total de 100mL/min d'air pur chargé d'HE à une concentration (ou dilution) de $\delta\%$. Dans la suite de ce manuscrit nous utiliserons le terme « **concentration** » gazeuse pour évoquer le pourcentage de dilution des substances d'HE dans de l'air pur.

Lors des mesures sous humidité, quelles que soient les concentrations d'huile essentielle et les taux d'humidité relative utilisés, le flux total (lignes 1+2+3) doit rester constant, fixé à 100mL/min pour les études préliminaires, car la réponse des capteurs est sensible à un changement de flux. Pour cela les flux d'air des lignes 1 et 2 sont considérés comme un flux d'air sec, et le flux de la ligne 3 comme un flux chargé en humidité. On applique ensuite la relation exprimant le taux d'humidité désiré en fonction des flux d'air sec et d'air saturé en humidité, obtenue lors du calibrage de l'humidificateur (voir le paragraphe 2.4.3). Pour mener les études préliminaires, nous avons travaillé avec un débit total d'air de 100mL/min afin de ne pas influencer sur la température de fonctionnement des capteurs.

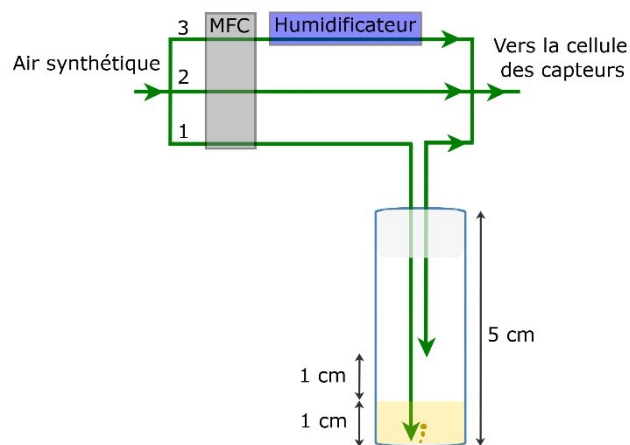


Figure II.4 Schéma de la rampe de gaz

Pour un flux total plus important (par exemple 200mL/min), les débits des chacune des trois lignes seront augmentés proportionnellement.

2.4.2 Cellule des capteurs de gaz

La cellule de mesure destinée à accueillir la matrice de capteurs a une forme cylindrique, elle est conçue en acier inoxydable (Delpha, 2000), les capteurs de gaz y sont disposés circulairement, sur la périphérie d'une couronne ajourée (Figure II.5). Cette couronne consiste en un support électronique sur lequel sont placés les circuits de conditionnement des différents capteurs. Une pièce centrale pleine est placée au centre de la cellule, le sommet de cette pièce est de forme conique pour guider plus uniformément l'effluent gazeux vers tous les capteurs. Le volume mort au-dessus des capteurs de gaz est réduit au maximum puisque le support des capteurs est situé à proximité du couvercle de la cellule.

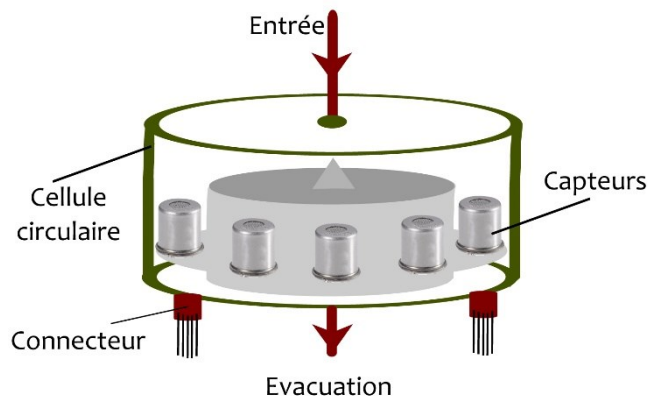


Figure II.5 Schéma de la cellule de mesures contenant les capteurs de gaz et leur circuit de conditionnement.

L'arrivée et l'évacuation de gaz se trouvent respectivement au-dessus et en-dessous de la cellule. Le circuit de capteurs est connecté aux alimentations électriques et à l'unité d'acquisition des signaux à l'aide de deux connecteurs électriques étanches séparés situés en-dessous de la cellule de mesure.

2.4 Description du dispositif expérimental

Afin d'éviter tout problème de condensation lorsqu'on travaille avec l'humidité, ou de compenser les effets des variations non négligeables de la température environnante, tous les tuyaux sont chauffés à l'aide de rubans chauffants autorégulant (Raychem 8BTV2-CT). Ces rubans permettent de maintenir l'air des tuyaux à une température (environ 40°C) supérieure à celle de l'air humidifié (30°C).

2.4.3 Humidificateur

Le système d'humidification des gaz a été conçu au laboratoire sur le principe du bulleur gazeux afin d'obtenir une humidification stable et à taux réglable des atmosphères à étudier. Il est essentiellement constitué d'une enceinte en acier inoxydable contenant de l'eau distillée maintenue à température constante ($30^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) à l'aide d'une résistance chauffante contrôlée par un régulateur de température (Figure II.6) de type JUMO dTRON 16.1 et une sonde à résistance de platine « Pt100 ».

L'humidificateur utilisé se base sur le principe de la division d'un courant d'air sec en deux parties. La première partie « Air pour HR » est introduite à débit constant contrôlé correspondant à un taux d'humidité donné. Cet air va buller, se charger en humidité, pour obtenir en sortie de l'air saturé « A-Saturé » en vapeur d'eau. Les débits des lignes « A-Saturé » et « Air pour HR » sont bien évidemment identiques. La deuxième partie d'air sec « Air sec » est mélangée à l'air saturé en vapeur d'eau permettant de générer de l'air humide au taux d'humidité désiré. Le système est décrit dans le manuscrit de la thèse de l'université de Metz de Claude Delpha (Delpha, 2000) et permet d'obtenir de manière fiable des taux d'humidité allant de 0 à 100%.

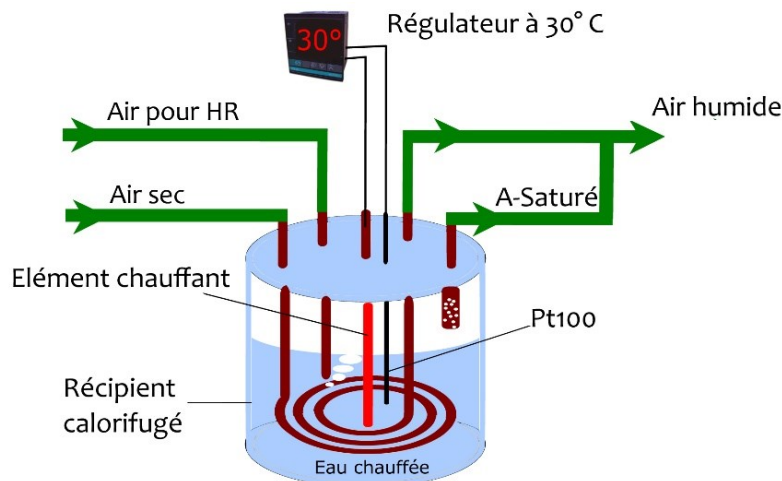


Figure II.6 Schéma de principe du générateur d'humidité

Le tuyau « Air sec » (portant le complément en air sec) passe dans l'enceinte de l'humidificateur afin d'homogénéiser la température des deux voies d'air et d'éviter les problèmes de condensation.

Nous avons mené des essais afin de vérifier l'étalonnage du système d'humidification, en procédant par augmentation ou diminution du taux d'humidité de 0%HR à 80%HR puis en les

décroissant. Les points d'étalonnage sont portés sur la Figure II.7 et montrent une relation linéaire entre le taux d'humidité désiré et le débit d'air saturé à faire circuler par la ligne « Air pour HR » (équation II.6).

$$HR = 0,776 * A\text{-Saturé} + 1,9736$$

Equation II.6

L'étalonnage de l'humidificateur est réalisé sous un flux total de 100mL/min et puis de 200mL/min. La même courbe d'étalonnage a été obtenue pour les deux flux.

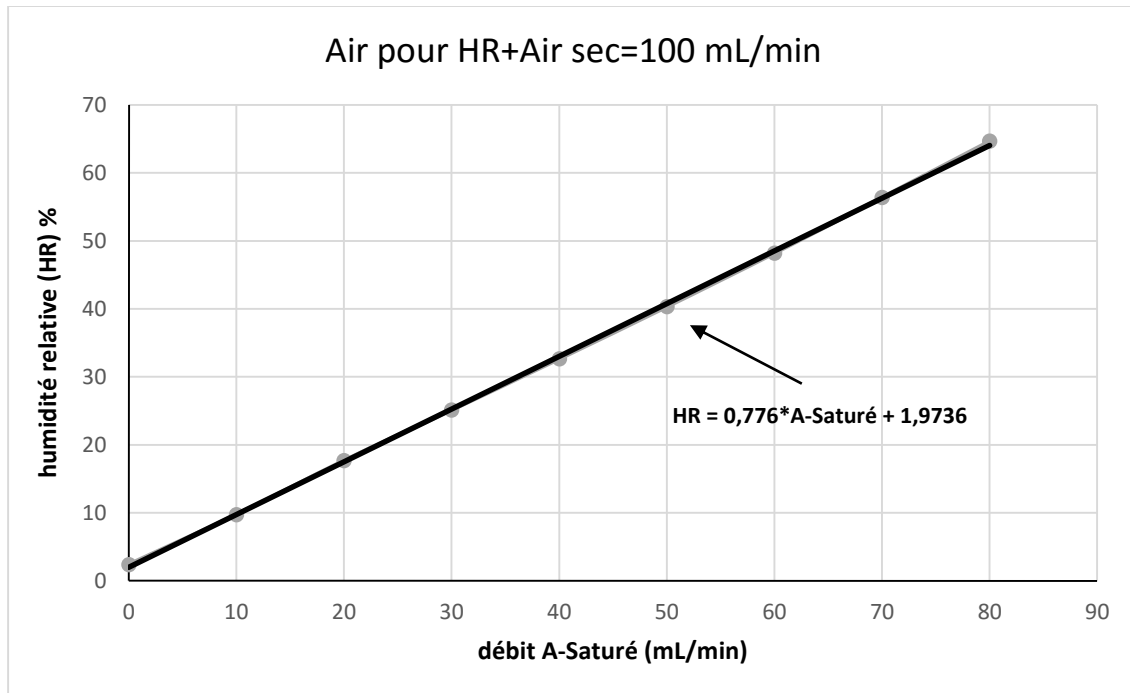


Figure II.7 Courbe d'étalonnage de l'humidificateur

2.4.4 Unité de commande et d'acquisition des signaux

La caractérisation et l'apprentissage d'un nez électronique requièrent une analyse fine des comportements des capteurs de gaz lors des expositions gazeuses et sous différentes conditions expérimentales. Ceci implique la nécessité d'une automatisation complète de la ligne de gaz et de l'acquisition des mesures, afin d'obtenir des procédures reproductibles.

Notre équipement informatique de laboratoire est ainsi composé de :

- Une carte d'acquisition de données (National Instruments PCI6250) servant à numériser les signaux des capteurs. C'est une carte de résolution 16 bits, possédant 16 voies analogiques dont neuf voies sont reliées aux neuf capteurs de gaz et capteurs de température et humidité.

Pour permettre de contrôler les conditions opératoires, à savoir la température et l'humidité effectives des atmosphères générées avant et pendant leur passage dans la cellule des capteurs de gaz, nous avons utilisé deux paires de capteurs de température (LM35) et d'humidité (HIH4000). Un ensemble de capteurs température-humidité se trouve à l'intérieur d'une petite pièce en acier placée à l'entrée de la cellule de capteurs de gaz et un autre ensemble dans la cellule elle-même.

2.4 Description du dispositif expérimental

En effet, les valeurs de température et d'humidité prélevées dans la cellule des capteurs de gaz peuvent être affectées par leur proximité avec les capteurs de gaz chauffés à une température élevée. Les signaux des 4 capteurs température-humidité sont reliés aux 4 entrées analogiques de la carte d'acquisition.

- Un automate programmable (Advantech ADAM 5000 TCP) commandé par une liaison Ethernet. Il contient un contrôleur, une carte de conversion analogique/numérique (8 voies à 12 bits de résolution) pour la commande des débitmètres massiques, une carte de conversion numérique/analogique (4 voies à 14 bits de résolution) pour la lecture du signal de retour des débitmètres, et enfin une carte relais avec des contacts libres pour la commande des électrovannes. Cet équipement d'automatisation nous permet de réaliser une bonne synchronisation entre la génération des atmosphères et la saisie des réponses issues des capteurs.
- Un ordinateur dans lequel est implanté un programme développé sous Matlab. Son rôle est de commander la rampe de gaz, d'effectuer la série de mesures, d'afficher les signaux en temps réel, et d'enregistrer les données en fichiers txt.

Grâce à l'interface graphique de cette application, l'utilisateur peut générer de manière simple une succession de mesures (Figure II.8). Pour configurer un « type » de mesure, on fixe la durée de la mesure, la fréquence d'échantillonnage des signaux ainsi que le débit du flux d'air de chaque ligne afin d'obtenir la génération d'une atmosphère désirée. On peut aussi choisir le nombre de capteurs à employer, et l'enregistrement du fichier de données sur le disque. L'évolution des réponses des capteurs est affichée en temps réel sous forme de graphes et sous forme d'un tableau de valeurs en tension (V). Afin de réaliser automatiquement plusieurs mesures successives, il suffit de les placer dans une liste (fenêtre Gestion des cycles) située en haut de la partie droite de l'interface utilisateur. Les « types » de mesures à effectuer seront à choisir dans la fenêtre Gestion de la bibliothèque, ou bien à créer en utilisant la configuration proposée sur la partie gauche de l'interface (nom de fichier, contrôle des débits et durée).

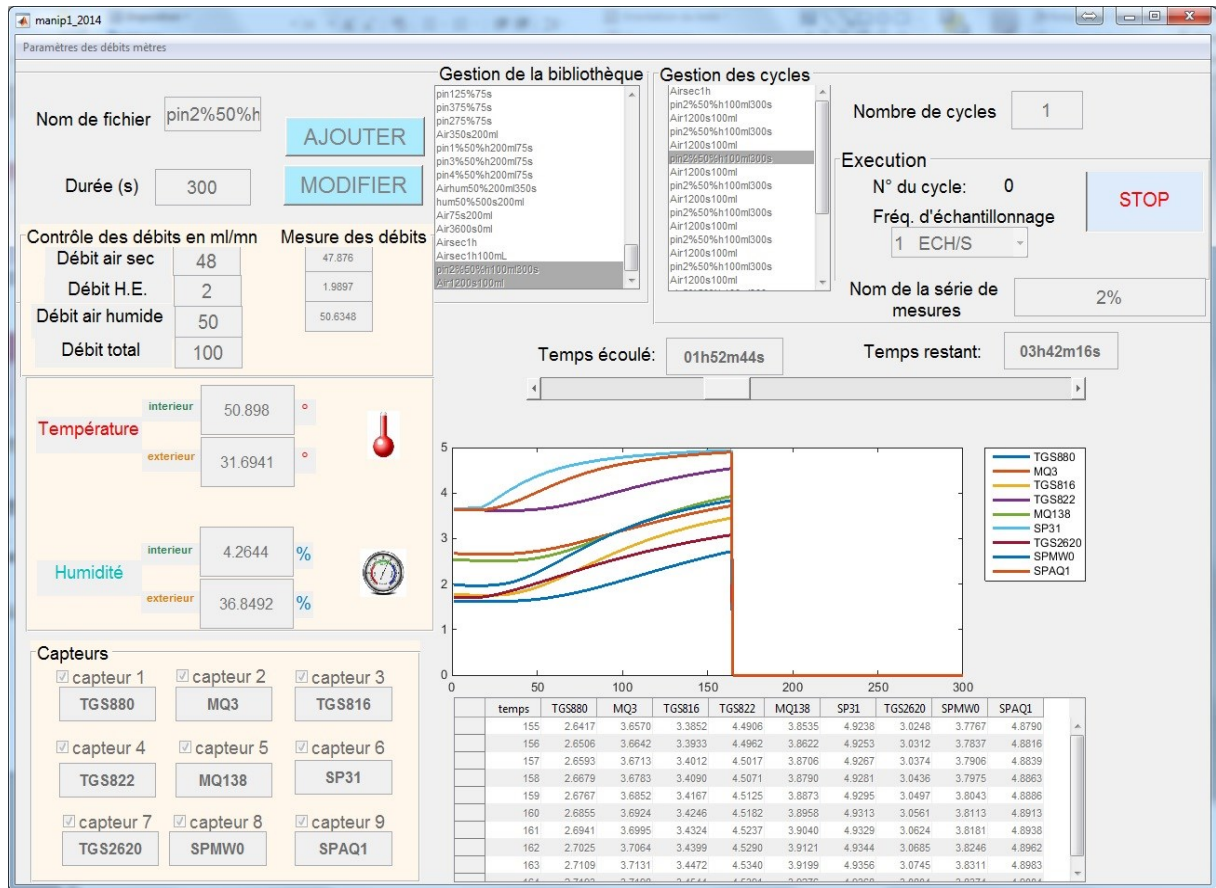


Figure II.8 Interface utilisateur du dispositif « capteur-diffuseur » expérimental

2.4.5 Présentation de l'ensemble du dispositif expérimental

La Figure II.9 montre l'ensemble du dispositif « capteur-diffuseur » du laboratoire.

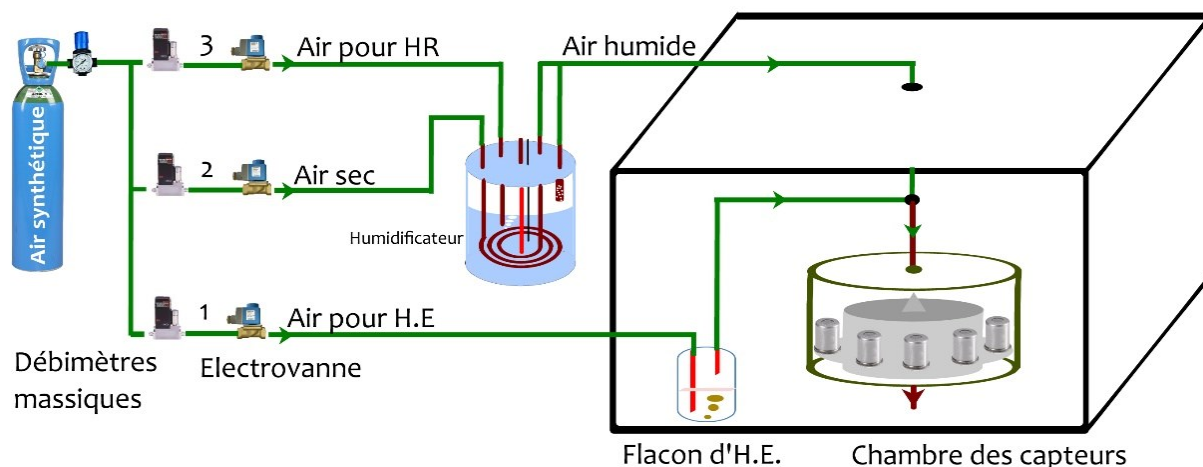


Figure II.9 Dispositif de mesure du laboratoire

La cellule des capteurs et le flacon d'huile essentielle se trouvent dans une enceinte (en bois) pour éviter les interactions brutales avec les conditions climatiques de la salle de laboratoire. Des électrovannes sont placées après chaque débitmètre massique pour éviter toute fuite d'air.

2.5. Etudes préliminaires sous air sec

Dans cette partie nous allons présenter et interpréter les mesures préliminaires réalisées sur notre réseau de 9 capteurs de gaz en utilisant les quatre concentrations d'HE pin (1, 2, 3 et 4%) retenues. Ces mesures sont effectuées sous forme de cycles comprenant chacun une phase d'exposition gazeuse (introduction d'un flux d'air chargé en HE) suivie d'une phase de régénération de capteurs de gaz (introduction d'un flux d'air pur). Cette procédure est nécessaire pour permettre une meilleure réversibilité des capteurs et par conséquent une meilleure précision quant à la quantification des substances volatiles odorantes.

2.5.1 Premier Protocole de mesure

Pour cette étude préliminaire, nous avons utilisé un protocole de mesures prudent afin d'atteindre la stabilisation des réponses des capteurs, quelle que soit la concentration en HE : soit 5 minutes d'exposition gazeuse à 100mL/min suivie de 20 minutes de régénération (également à 100mL/min) nécessaires pour assurer le retour de la conductance des capteurs à leur valeur initiale juste avant l'exposition gazeuse (Sambemana, 2012). En effet, les premiers essais que nous avons effectués pour pouvoir analyser ce phénomène de régénération ont montré que cette durée doit être de l'ordre de trois à quatre fois le temps d'exposition gazeuse, en particulier après une exposition aux concentrations élevées de gaz.

2.5.2 Réponses types des capteurs de gaz à un cycle de mesure

De manière générale, la courbe de réponse des capteurs en présence des molécules d'huile essentielle se décompose en 3 parties différentes, selon cet exemple présenté sur la Figure II.10. Les trois phases de la courbe de réponse temporelle d'un capteur sont :

Phase I : palier d'inertie représentent le « temps de retard » car la réaction d'un capteur commence lorsqu'un nombre suffisant de molécules d'huile essentielle a atteint sa surface sensible. La longueur (durée) de ce palier diffère d'un capteur à l'autre.

Phase II : comportant deux parties

- partie transitoire de la réaction des capteurs, correspondant à une augmentation d'amplitude de la réponse temporelle des capteurs. La pente peut être forte, moyenne ou faible, selon la rapidité de réponse du capteur.

- partie stabilisation de la réponse des capteurs. Cette stabilisation est obtenue plus ou moins vite selon le type du capteur et selon la concentration d'HE de pin utilisée.

Phase III : régénération sous air synthétique se traduisant par une décroissance de l'amplitude de la réponse temporelle des capteurs vers la valeur initiale.

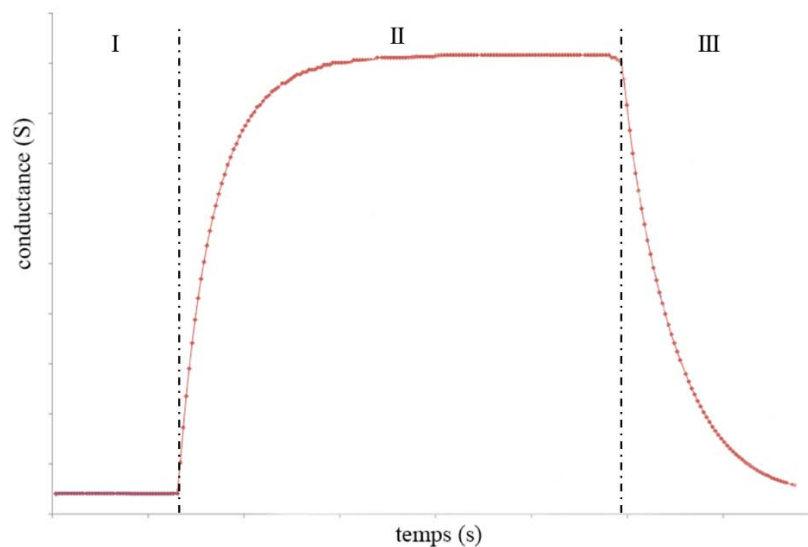


Figure II.10 Réponse temporelle d'un capteur de gaz type MOX sous vapeurs d'HE de pin

2.5.3 Etude des comportements des capteurs

Les signaux de mesure obtenus lors des premiers cycles « exposition-régénération » sur les réseaux de capteurs ont montré des variations significatives pour l'ensemble de nos capteurs en fonction de la concentration de l'HE de pin. Avant de commencer cette étude préliminaire, nous allons choisir la grandeur de sortie caractérisant au mieux les réponses des capteurs, parmi les grandeurs habituellement traitées dans la littérature (Boeker et al., 2009; Brezmes et al., 2001, 2000; Calvo et al., 2008; Sironi et al., 2014; Szczurek et al., 1999; Trirongjitmoah et al., 2006; Yea et al., 1997).

2.5.3.1 Comparaison des réponses temporelles représentées en tension, conductance ou résistance

Dans cette première étude nous avons cherché à choisir la grandeur de sortie des signaux de réponse des capteurs, qui serait la plus adaptée pour mieux séparer les différentes concentrations d'HE de pin étudiées.

2.5 Etudes préliminaires sous air sec

La Figure II.11 montre une comparaison des courbes temporelles de 3 capteurs du réseau selon les quatre concentrations en HE de pin choisies. Trois types de grandeurs de sortie sont utilisés pour ces représentations :

- tension aux bornes de la résistance de charge (valeur mesurée)
- conductance du capteur après conversion de la tension mesurée
- résistance du capteur après conversion de la tension mesurée

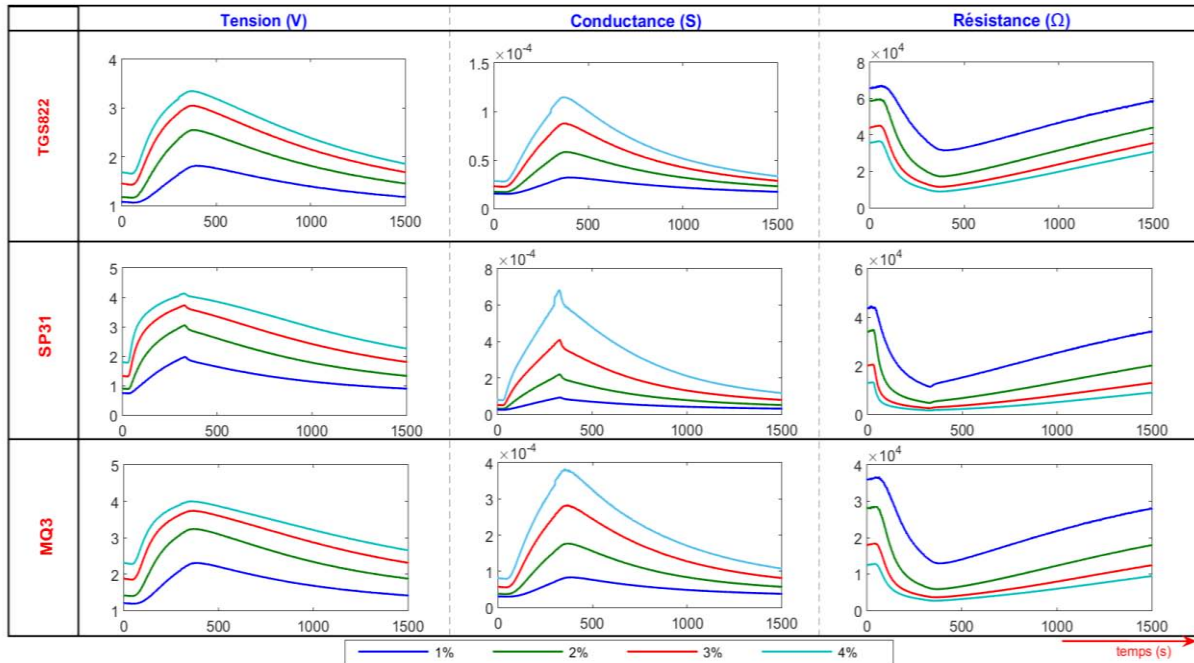


Figure II.11 Comparaison des réponses en tension, conductance et résistance pour les capteurs TGS822 (Figaro), SP31 (FIS) et MQ3 (Hanwei)

L'observation de ces courbes montre que la représentation des réponses des capteurs en conductance (courbes du milieu) donne une meilleure séparation entre les 4 concentrations que celles en tension (courbes de gauche), en particulier entre les concentrations 3 et 4%. La représentation en résistance (à droite) est moins bonne, avec un risque de saturation surtout pour les plus grandes concentrations, et pour le capteur SP31 dont la sensibilité à l'huile essentielle de pin est très forte.

Nous confirmons notre choix de travailler avec les mesures représentées en conductance dans la suite de ce travail.

2.5.3.2 Comparaisons des réponses des capteurs

La Figure II.12 met en évidence la variation des réponses temporelles des neuf capteurs pour les différentes concentrations choisies d'huile essentielle. Malgré une régénération suffisante entre les expositions gazeuses, nous remarquons que la valeur initiale des réponses des capteurs subit une légère dérive, au cours du temps après des expositions successives, que ce soit à concentration constante ou variable. Comme nous le montre cette figure, les dérives observées sur les conductances initiales sont différentes d'un capteur à un autre, ces dérives augmentent également tout au long des expérimentations.

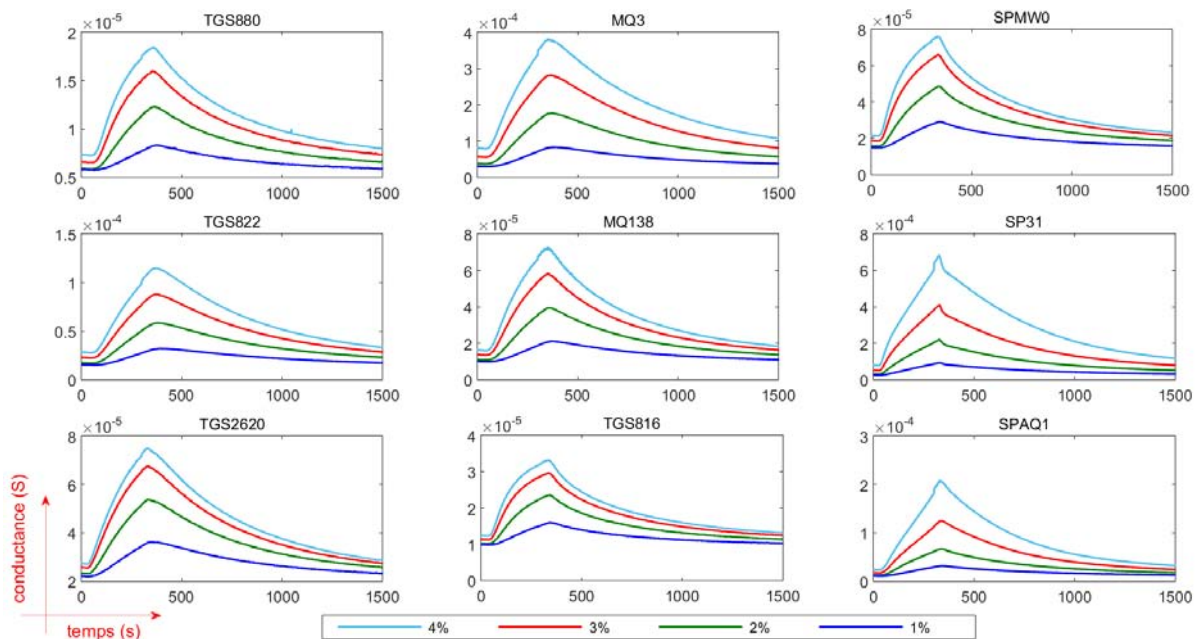


Figure II.12 Réponses temporelles (en conductance) des 9 capteurs pour les 4 concentrations étudiées lors d'une exposition de 5 minutes à l'HE de pin suivie d'une régénération de 20 minutes

L'observation de cette figure permet d'ores et déjà de constater des différences de comportements entre les capteurs en termes de rapidité et de sensibilité à l'HE de pin.

Par exemple, en ce qui concerne le capteur SP31, la réponse temporelle montre une sensibilité très élevée à l'HE de pin : sa conductance est multipliée par 7 environ lors d'une exposition à l'HE de pin 4%. Ce capteur présente aussi la plus faible durée de la phase I (temps de retard) ainsi que la plus grande pente de la phase transitoire, montrant ainsi sa rapidité de réponse par rapport aux autres capteurs de la matrice. Les capteurs TGS2620, MQ138 et MQ3 sont ceux qui donnent globalement les secondes meilleures performances en termes de sensibilité et de rapidité. Les autres capteurs paraissent aussi adéquats pour notre étude, avec des temps de retard et des sensibilités plus ou moins importants les uns par rapport aux autres.

A partir de cette étude préliminaire nous pouvons classer les capteurs en trois catégories en ce qui concerne la rapidité de la phase 1 :

- les plus rapides : SP31 et TGS2620
- les moyens : TGS816, SPAQ1, SPMW0, MQ3
- les plus lents : MQ138, TGS822 et TGS880

Et, concernant la sensibilité, les capteurs peuvent être classés en :

- Grande sensibilité : SP31, SPAQ1, MQ138
- Sensibilité moyenne : TGS2620, SPMW0, MQ131, TGS 822

- Plus faible sensibilité : TGS816, TGS880

Cette première étude nous donne une appréciation sur notre choix de capteurs. En effet, un nez électronique fonctionne avec des capteurs de caractéristiques différentes, permettant de « croiser » les informations.

Après cette analyse directe des signaux des capteurs, nous serons amenés à sélectionner des paramètres représentatifs de ces réponses et mettre en évidence la procédure de mesure la plus adéquate.

La particularité dans cette étude impose que les paramètres choisis puissent permettre la différenciation en temps réel des concentrations de l'huile essentielle diffusée. Les paramètres caractéristiques sont en général issus directement des réponses temporelles des capteurs, mais on trouve aussi des applications avec l'utilisation des dérivées première et secondaire de ces réponses ou encore de leur intégrale (Gualdrón et al., 2007; Muezzinoglu et al., 2009; Alexander Vergara et al., 2007a; Vilanova et al., 1996).

Le paramètre représentatif le plus largement utilisé étant la valeur maximale de la réponse temporelle (encore appelé réponse stabilisée). Nous remarquons, à partir de la figure II.12, que cette valeur maximale augmente bien en fonction de la concentration de l'HE de pin, pour tous les capteurs, ce paramètre sera utilisé comme référence à des fins de comparaison avec d'autres paramètres.

2.5.3.3 Courbe dérivée des réponses temporelles

Pour notre application, il nous paraît indispensable d'exploiter la phase transitoire de la réponse afin d'obtenir une mesure rapide de la concentration gazeuse. Nous avons donc décidé d'étudier la courbe dérivée de la réponse temporelle, qui est alors obtenue à partir de la différence de 2 points consécutifs du signal numérisé filtré (la fréquence d'échantillonnage étant de 1 point/sec).

La courbe dérivée de la phase d'exposition gazeuse (D. Ahmadou et al., 2014) offre une montée rapide jusqu'à un maximum, correspondant au point d'inflexion de la réponse temporelle de cette courbe, puis une descente plus ou moins rapide (Figure II.13).

L'analyse des courbes dérivées (Figure II.13) montre une différence significative dans leur évolution, en particulier sur leur valeur maximale, selon les 4 concentrations, ceci pour tous les capteurs. L'observation de cette figure permet de mettre en évidence que tous les capteurs peuvent convenir pour une analyse de leur courbe dérivée. Nous constatons également que, pour les capteurs rapides dans la phase de réponse transitoire (SP31, SPAQ1, SPMW0, TGS2620, TGS816), les maxima apparaissent **dans les 100 premières secondes de la mesure**. Ce paramètre, issu de la dérivée de la réponse des capteurs, permet d'envisager une durée d'exposition gazeuse plus courte, menant à des cycles de mesures plus courts et une estimation plus rapide de la concentration d'huile essentielle. Aussi, nous chercherons par la suite à extraire de la manière la plus précise ce maximum (appelé Pic), de l'utiliser comme paramètre représentatif de la réponse des capteurs, et de tester son efficacité.

La caractérisation préliminaire sous humidité et l'étude de la dérive présentées dans les paragraphes suivants ont été faites sous cycle d'exposition-régénération court (optimisation, chapitre III).

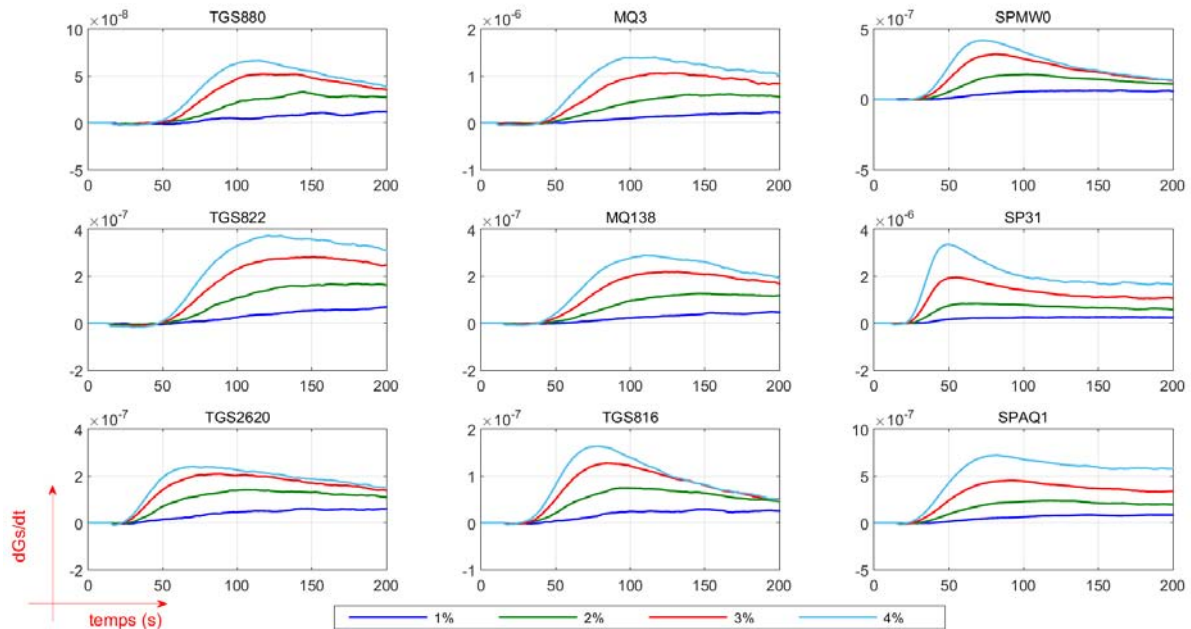


Figure II.13 Courbes dérivées des réponses temporelles des capteurs durant la phase d'exposition aux différentes concentrations de l'HE de pin

2.6. Etudes sous humidité

L'atmosphère ambiante qu'on respire est chargée d'humidité ; les niveaux agréables d'humidité relative (HR) se trouvent entre 30% et 60%, d'où l'importance d'effectuer la caractérisation de notre système de détection sous une humidité « normale ». Nous savons que les capteurs à base d'oxydes métalliques sont plus ou moins sensibles à la présence d'humidité, même pour des faibles quantités, ce qui modifie leur réponse et donne des mesures complètement fausses si l'on n'en tient pas compte. Aussi, après l'analyse complète de notre dispositif sous air sec, nous avons mené des mesures sous atmosphère humide à un taux fixé à 45%HR.

La Figure II.14 montre la réponse du capteur TGS2620 sous 3% d'HE de pin à 0%, 20% et 45% d'humidité relative. L'augmentation de la conductance des capteurs avec l'humidité démontre l'effet réducteur de l'humidité sur la couche sensible des capteurs.

On remarque qu'une différence importante existe entre les mesures sous air sec et air à 20% d'humidité relative (HR). Par contre, la variation de l'amplitude de la réponse pour les deux niveaux d'humidité (20 et 45% HR) est nettement moins importante. Ceci montre que, pour approcher l'application réelle, des mesures d'apprentissage doivent être effectuées sous humidité afin de choisir la meilleure procédure de mesures à appliquer.

2.6 Etudes sous humidité

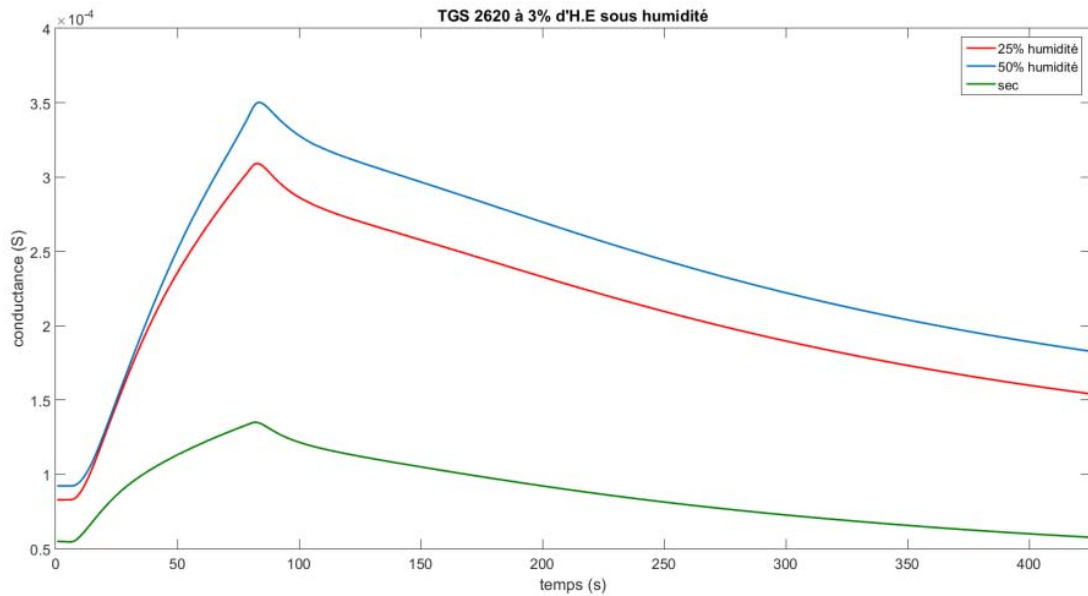


Figure II.14 Cycle d'exposition à 3% HE pin et de régénération sous air sec et sous deux différents taux d'humidité (capteur TGS2620)

Plusieurs questions ont été soulevées et expérimentées :

- Deux possibilités ont été étudiées : la régénération sous air pur humide, ou sec ?
- Durée du cycle de mesure : peut-elle rester la même qu'en atmosphère sèche ?
- Choix des capteurs ?

Les premiers essais de mesure sous environnement humide sont faits de la manière suivante :

- Préparation de l'environnement humide pendant 500 secondes (temps nécessaire pour que le niveau d'humidité soit stabilisé)
- Exposition à l'HE pendant 75 secondes sous air humide avec un débit total de 200 ml/min.
- Régénération pendant 350 secondes sous air humide.

La Figure II.15 montre les 10 cycles répétitifs sous 3% d'HE et 45%HR, la première partie en rouge correspond à la réponse du capteur TGS2620 sous air humide pendant 500s suivi de 10 cycles d'expositions/régénération sous air humide. La réponse du capteur d'humidité placé dans la cellule de mesures nous montre que le niveau d'humidité est stable durant tous les cycles de mesures, soit au niveau de 45% HR.

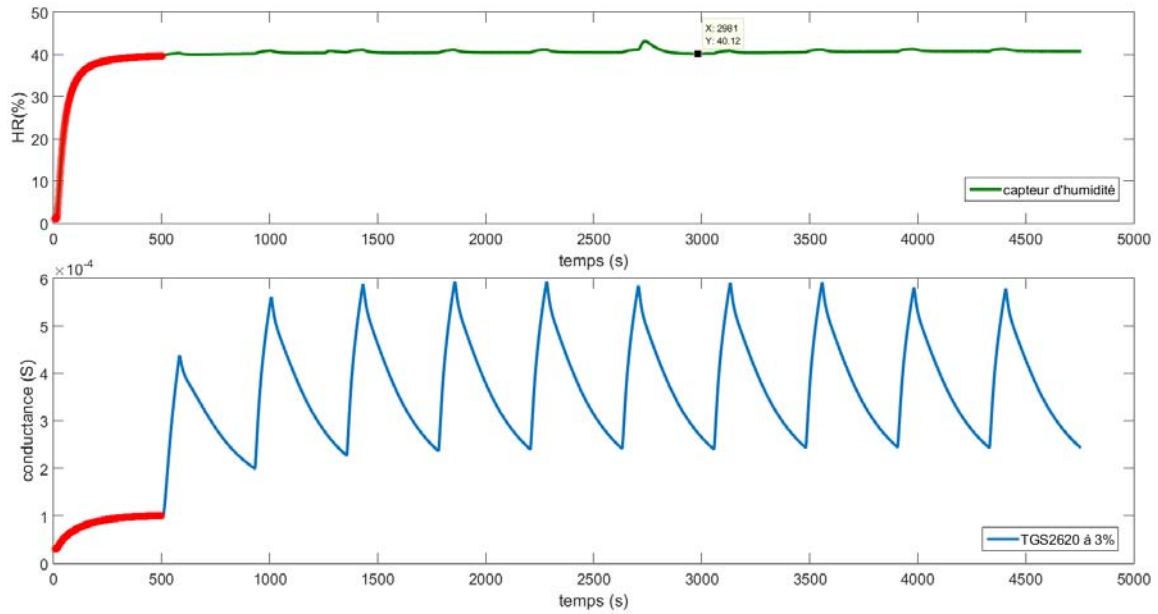


Figure II.15 Cycles consécutifs exposition-régénération sous air humide

Nous observons qu'en dehors du premier cycle, les autres cycles sont assez reproductibles, tout comme ce qui avait été observé en atmosphère sèche. Cependant, la régénération sous air humide ne permet pas aux capteurs de se régénérer complètement, puisque l'humidité est considérée comme un gaz, ce qui va conduire à une détérioration plus rapide des capteurs.

Nous avons donc opté pour une régénération des capteurs sous air sec après chaque exposition gazeuse,

La Figure II.16 montre la réponse de TGS2620 à 3% d'H.E sous humidité avec une régénération sous air humide (rouge) et sec (bleu).

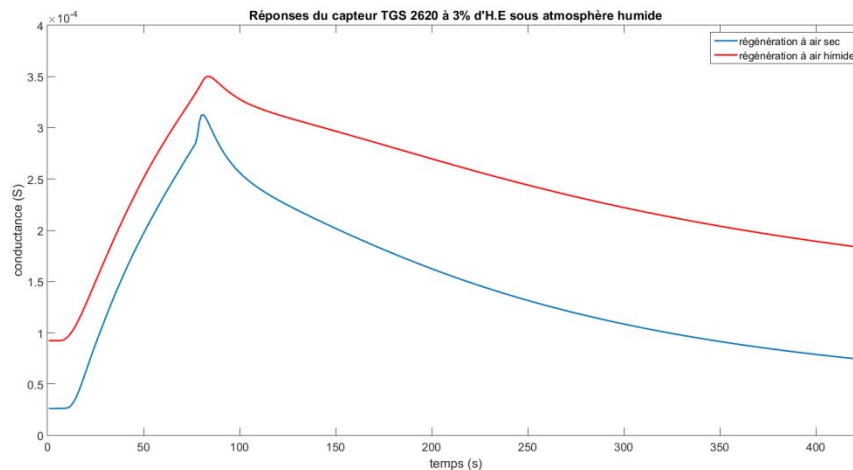


Figure II.16 Comparaison de réponses d'un capteur suite à une régénération sous air humide (rouge) ou air sec (bleu)

2.6 Etudes sous humidité

On constate que la dérive à court terme, donnée par la différence entre la conductance finale (fin de régénération) et la conductance initiale (avant exposition gazeuse), est plus faible dans le cas d'une régénération sous air sec. Ceci nous conduit à adopter cette procédure de régénération.

Dans le cas d'une régénération sous air sec, on observe un petit décrochage à la fin de l'exposition gazeuse pour certains capteurs comme TGS2620 qui est dû au changement d'exposition sous atmosphère humide à une régénération à l'air sec, créant une augmentation brutale de la réponse de capteur.

Classement des capteurs en présence de l'humidité

Nous avons comparé les maxima de conductance pour tous les capteurs avec des séries de mesures de 1% à 4% d'HE de pin

- Sous air sec (courbe verte)
- Sous air humide (courbe rouge)
- Une exposition sous air humide avec une régénération sous air sec (bleu)

La Figure II.17 représente les maxima des réponses temporelles du capteur TGS2620 obtenues sous des cycles d'exposition-régénération en présence ou en absence d'humidité.

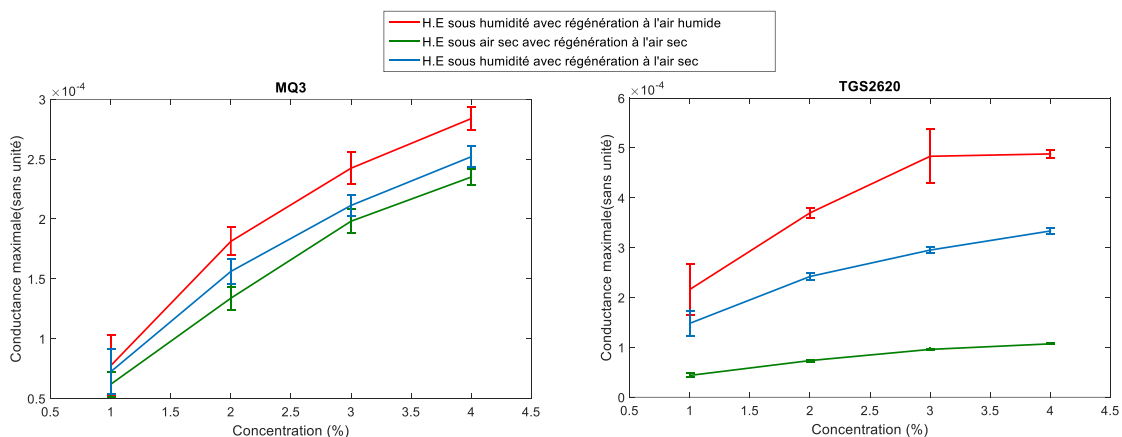


Figure II.17 Variation des maxima des réponses temporelles selon la présence ou non de l'humidité dans les phases d'exposition/régénération.

Cette figure met en évidence un aplatissement des courbes, que nous attribuons à la saturation de tous les capteurs (par exemple le capteur TGS2620 de la figure) lorsque l'exposition et la régénération se font toutes les deux sous air humide. Par contre un seul capteur, MQ3, présente l'avantage d'être extrêmement peu sensible à l'humidité : il peut alors être choisi lors des applications ne permettant pas de contrôler l'humidité de l'air ambiant.

En conclusion, cette étude très importante montrant l'effet de l'humidité sur les réponses des capteurs nous a conduits à des observations très importantes avant de lancer des mesures d'apprentissage systématique pour construire la base de données et d'établir l'étalonnage du système de détection.

Les neuf capteurs du réseau ont montré des sensibilités différentes à l'humidité, en particulier le capteur MQ3, qui est pratiquement insensible aux taux d'humidité utilisés.

Nous avons opté pour **une régénération sous air sec**, permettant de réduire les dérives des réponses des capteurs, mais aussi de protéger les capteurs contre une détérioration prématurée.

En ce qui concerne les procédures de mesures, **les mêmes durées d'exposition et de régénération** que celles établies lors de la caractérisation sous air sec ont été choisies.

2.7. Etude de la dérive des capteurs

La dérive à court ou à long terme des capteurs de gaz est le facteur le plus difficile à prendre en compte, de façon à limiter ses effets sur la fiabilité des réponses des capteurs. La limitation de ces dérives sur la réponse des capteurs a été l'une des principales préoccupations dans ce travail. Nous avons d'une part cherché à adopter une procédure de mesure permettant de réduire les dérives des capteurs après une exposition gazeuse, et, d'autre part, nous avons essayé de corriger les effets de ces dérives sur les mesures.

Nous présentons sur la Figure II.18 les courbes de réponses obtenues lors de plusieurs cycles successifs, effectués à différentes dates dans un intervalle de temps de 18 mois. Durant toute cette période, le réseau de capteurs a été soumis à diverses expositions d'HE de pin et/ou humidité.

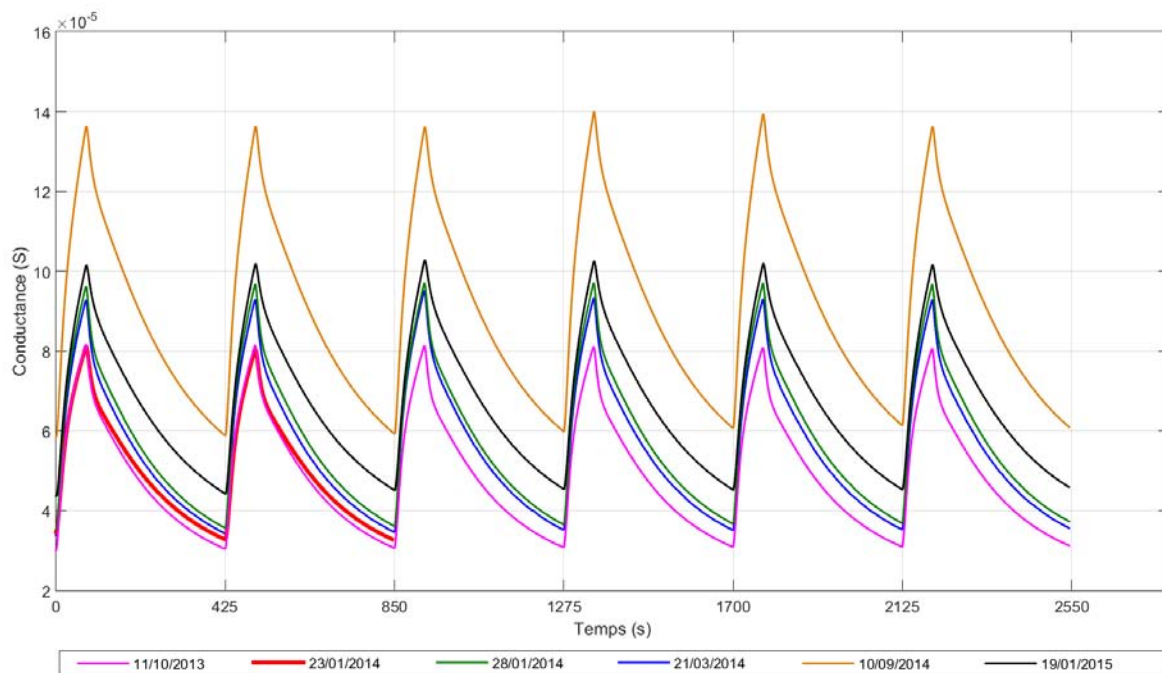


Figure II.18 Cycles de mesures (3% d'HE de pin sous air sec) présentant la dérive à court et long termes des réponses du capteur TGS2620

Nous pouvons constater peu de variations entre les mesures sous air sec du 11/10/2013 et 23/01/2014 qui sont séparées de 2 mois et demi. Par contre, entre celles du 28 janvier et 10 septembre 2014, il y a eu des mesures faites sous humidité : la dérive est plus importante. La mesure faite plus tard, le 19/01/2015, sous air sec, montre un retour à la dérive primitive avant caractérisation sous humidité.

Globalement, toutes ces variations de dérives ne sont pas trop importantes, et peuvent être prises en compte par notre traitement des réponses temporelles des capteurs.

2.8. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté l'équipement expérimental mis en place pour pouvoir étudier, caractériser et optimiser le dispositif « capteur-diffuseur » à réaliser.

Durant ce travail de thèse, de nombreuses modifications et améliorations ont été apportées à l'équipement du laboratoire, en particulier au niveau du programme de mesures, du filtrage des signaux, de la précision des flux de gaz ainsi que sur la cellule des capteurs.

L'analyse des diverses réponses des capteurs de gaz nous a permis de conclure qu'il était plus judicieux de transformer la tension mesurée V_{RL} de chaque capteur par sa correspondance en valeur de conductance, avant tout traitement sur les signaux de réponse et extraction des paramètres caractéristiques. En effet ce formatage préliminaire permet d'éviter un entassement de la courbe de réponse dû à la limitation de la variation de la tension V_{RL} et nous donne une valeur intrinsèque du capteur.

L'étude préliminaire a été réalisée avec des cycles d'exposition-régénération respectivement de 5 et 20 minutes et des concentrations d'HE allant de 1% à 4% par pas de 1%. Les travaux préliminaires nous ont permis de mener une étude sur la sensibilité et la reproductibilité des réponses des capteurs afin de valider le choix des capteurs et la procédure de mesure associée. Nous avons mis en évidence des propriétés différentes en termes de rapidité et sensibilité selon les capteurs à oxydes métalliques utilisés. La caractérisation sous humidité montre un comportement identique de tous les capteurs en ce qui concerne la réponse à l'huile essentielle de pin, mais avec une réponse à l'humidité (de type réducteur) pour tous les capteurs sauf MQ3. Nous obtenons une dérive minimale si la régénération est faite sous air sec. Ceci nous donne le protocole pour une bonne caractérisation sous conditions « réelles » : exposition sous HE + humidité puis régénération à l'air sec.

La dérive des capteurs soumis à une caractérisation obéissant à différentes contraintes (variation de concentrations, humidité) reste dans un domaine acceptable, sans détérioration des capteurs, et pouvant être corrigée par traitement du signal de réponse.

Pour finir, cette étude préliminaire présente deux intérêts principaux. Tout d'abord une première validation du choix des capteurs de gaz, qui sont pour une grande partie nouveaux au laboratoire. Ensuite, cette étude nous a servi comme point de départ à l'optimisation du système de détection, quant aux choix des paramètres caractéristiques, la sélection des meilleurs capteurs, et l'étude d'une procédure de mesure optima qui permettra d'améliorer le temps de mesure qui restait critique dans le cadre de l'application envisagée.

Chapitre III

III. Optimisation du système de détection en vue d'un suivi en continu des niveaux d'odeur diffusée

3.1. Introduction

L'objectif principal de cette thèse est la conception d'un système de régulation d'une diffusion gazeuse produite par des huiles essentielles. Ce système nécessite, bien sûr, un contrôle de la concentration émise par le système de diffusion d'huiles essentielles de pin, sur lequel il faut pouvoir agir rapidement, quel que soit le sens de la variation de cette concentration. Le système de détection ou de mesure doit donc délivrer le plus vite possible une prédiction de la concentration gazeuse. Cette contrainte de rapidité n'était pas nécessaire dans les travaux antérieurs réalisés au laboratoire, où il était juste demandé une estimation de la concentration gazeuse introduite dans le nez électronique. Cette exigence nous a incités à mener un certain nombre d'études visant à réduire les temps de mesure du système, tout en assurant une bonne reproductibilité des résultats.

La première partie de ce chapitre montre la démarche suivie pour chercher les temps optima de mesure et analyser les réponses des capteurs obtenues dans ces conditions de mesure. Dans la seconde partie, nous décrivons les différents traitements réalisés sur les réponses des capteurs afin de réduire les dérives à court terme qu'entraîne cette réduction des temps de mesure. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous donnerons les résultats obtenus pour les différents capteurs lorsqu'ils sont soumis à des dilutions d'odeur d'huiles essentielles de pin comprises entre 0 et 5% par pas de 1 ou 0,5%.

3.2. Réduction du temps de mesure

Dans notre étude, nous définissons le « temps de mesure » par **la durée d'un cycle de mesure qui se décompose en deux temps** :

- le temps d'exposition gazeuse pendant lequel une certaine dose de gaz est diffusée vers les capteurs ;
- le temps de régénération obtenue par introduction d'air sec synthétique. A la fin de la régénération, notre système doit être capable de répéter une nouvelle phase d'exposition des capteurs à une autre dose gazeuse.

Nous avons vu (chapitre II) que les capteurs utilisés présentent des dynamiques différentes dans leurs réponses pendant ces cycles d'exposition-régénération. Nous allons présenter les caractéristiques de ces dynamiques, à partir desquelles nous pourrions déterminer les temps d'exposition et de régénération les plus courts possibles.

3.2.1 Performances en termes de rapidité des différents capteurs utilisés

Afin d'étudier les performances en rapidité de chaque capteur, nous avons dégagé des indicateurs temporels des dynamiques de leurs réponses.

Durant la phase d'exposition :

- le temps de retard τ , qui représente l'intervalle de temps entre le moment où l'atmosphère gazeuse commence à être envoyée sur les capteurs et le début de l'augmentation des tensions aux bornes des résistances de charge des capteurs.

- le temps d'arrivée au point d'inflexion T_i de la réponse temporelle d'un capteur durant la phase d'exposition. Dans la mesure où l'on souhaite avoir des temps de mesure de l'ordre de quelques minutes, nous avons préféré utiliser ce temps plutôt que le temps de réponse à 90 ou 95% de la valeur stabilisée, qui est généralement très long (plusieurs minutes dans la phase d'exposition et plusieurs dizaines de minutes dans la phase de régénération) (Sambemana, 2012). Nous nous contenterons ainsi d'attendre l'apparition du point d'inflexion pour pouvoir extraire comme paramètre pertinent des réponses des capteurs le pic de la dérivée, noté simplement « Pic » (D. Ahmadou et al., 2014; Diaa Ahmadou et al., 2014; Siadat et al., 2014).

En procédant ainsi, nous ne pourrions bien sûr pas estimer la valeur stabilisée de la conductance G_s sous gaz qui sera remplacée par d'autres paramètres. Les retards τ mesurés sont en général indépendants de la dose d'odeur appliquée aux capteurs. Par contre, on note de légères variations des temps T_i (de l'ordre de quelques secondes) en fonction de la concentration gazeuse et du type de capteur.

La Figure III.1 permet de visualiser ces 2 temps:

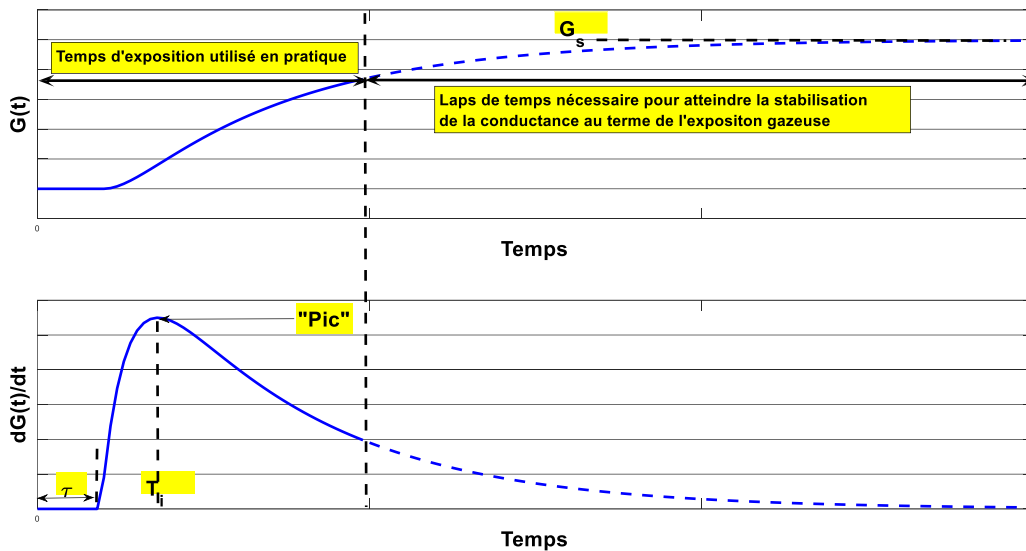


Figure III.1 a) Evolution temporelle de la conductance d'un capteur $G(t)$ durant la phase d'exposition gazeuse b) Dérivée de la conductance d'un capteur : $dG(t)/dt$.

3.2.1.1 Recherche de la durée d'exposition minimale

Les 2 temps (τ et T_i) dépendent bien sûr des caractéristiques de chaque capteur mais également du système de diffusion. Afin de réduire au minimum les temps de retard τ , nous avons par exemple veillé à raccourcir le plus possible la longueur des conduites d'amenée de gaz. Une autre solution serait d'augmenter le débit des gaz circulant dans le dispositif. Or si ce débit est trop important, la température de la couche sensible des capteurs pourrait être affectée et donc leur sensibilité (Mielle, 1996). C'est pourquoi toutes les études précédentes menées au laboratoire ont employé un débit total de 100mL/min (Sarry, 1998),(Delpha, 2000).

3.2 Réduction du temps de mesure

Afin de réduire au mieux les temps τ et T_i tout en gardant une sensibilité suffisante pour tous les capteurs, nous avons tenté un débit total de 200mL/min. Ce débit a permis d'obtenir des valeurs relativement courtes par rapport à celles correspondant au débit de 100mL/min. Le Tableau III.1 montre l'ensemble des temps moyens calculés pour les 9 capteurs, respectivement pour les 2 débits : les temps présentés sont des moyennes calculées à partir de toutes les réponses temporelles des capteurs obtenues, pour des concentrations gazeuses allant de 1 à 4%.

	Capteurs	SP31	SPAQ1	SPMW0	MQ3	MQ138	TGS2620	TGS816	TGS822	TGS880
100 ml/min	$\tau(s)$	8	18	22	22	28	10	23	33	38
	$T_i(s)$	32	71	65	70	105	38	57	102	115
200 ml/min	$\tau(s)$	6	13	12	12	24	6	15	25	23
	$T_i(s)$	14	29	40	34	50	15	30	53	62

Tableau III.1 Temps de retard moyen (τ) et temps au point d'inflexion moyen (T_i) pour des débits de 100 et 200mL/min d'air sec dilué avec de l'huile essentielle (1 à 4%)

Pour un débit de gaz multiplié par 2, les valeurs τ et T_i ne sont pas divisées par 2 (sauf le capteur MQ3). Ce tableau nous permet de retrouver les observations faites au paragraphe 2.5.3.2 du chapitre II, à savoir que les capteurs les plus rapides sont SP31 et TGS2620 et que le plus lent est le TGS880.

Afin d'être sûrs de détecter le paramètre « *Pic* » pour le capteur le plus lent (TGS880), il faut prévoir une durée de la phase d'exposition légèrement supérieure à la valeur maximale de T_i mesurée (62s pour le capteur TGS880 à 200ml/min) ; nous avons choisi un temps d'exposition égal à 75s. Si l'on veut réduire à moins d'une minute le temps d'exposition, il faudrait supprimer ou remplacer les capteurs les plus lents (TGS880, TGS822 et MQ138) du nez électronique.

En conclusion, ces essais nous ont montré qu'il est possible d'abaisser le temps d'exposition à 75s en utilisant un débit total de gaz égal à 200mL/min, tout en gardant une bonne sensibilité des capteurs et la possibilité d'atteindre le point d'inflexion des réponses de tous les capteurs. Ce sont ces conditions de mesures : **temps d'exposition de 75s et débit de 200mL/min** que nous utiliserons dans toutes les études qui vont suivre.

3.2.1.2 Recherche de la durée de régénération minimale

L'objectif de la phase de régénération est de permettre à chaque capteur de retrouver la valeur de la conductance initiale qu'il avait avant l'exposition au mélange gazeux. Ceci nécessite habituellement plusieurs dizaines de minutes. Or, pour une régulation de concentration gazeuse en temps réel, il nous paraît nécessaire de fixer un temps de mesure inférieure à 10 minutes.

Nous cherchons donc à réduire le temps de la phase de régénération tout en limitant les fluctuations des conductances initiales successives. Pour cela, nous devons définir un écart acceptable à compenser par des méthodes de correction de dérives (Di Carlo and Falasconi, 2011). Afin d'effectuer cette recherche du temps de régénération minimal, nous avons défini un critère sur la valeur acceptable de la variation de la conductance initiale sur des successions de cycles exposition-régénération et pour une durée d'une heure de fonctionnement. Cette durée de fonctionnement d'une heure a été choisie car c'est la durée habituellement sélectionnée pour effectuer une régénération complète des capteurs (Delpha, 2000; Sarry, 1998).

Afin de mesurer le pourcentage de variation de la conductance initiale de chaque capteur sur une heure de fonctionnement, nous avons adopté un protocole consistant à réaliser pendant une heure une succession de cycles exposition-régénération pour des concentrations gazeuses constantes. La Figure III.2 montre la réponse d'un capteur à une succession de cycles :

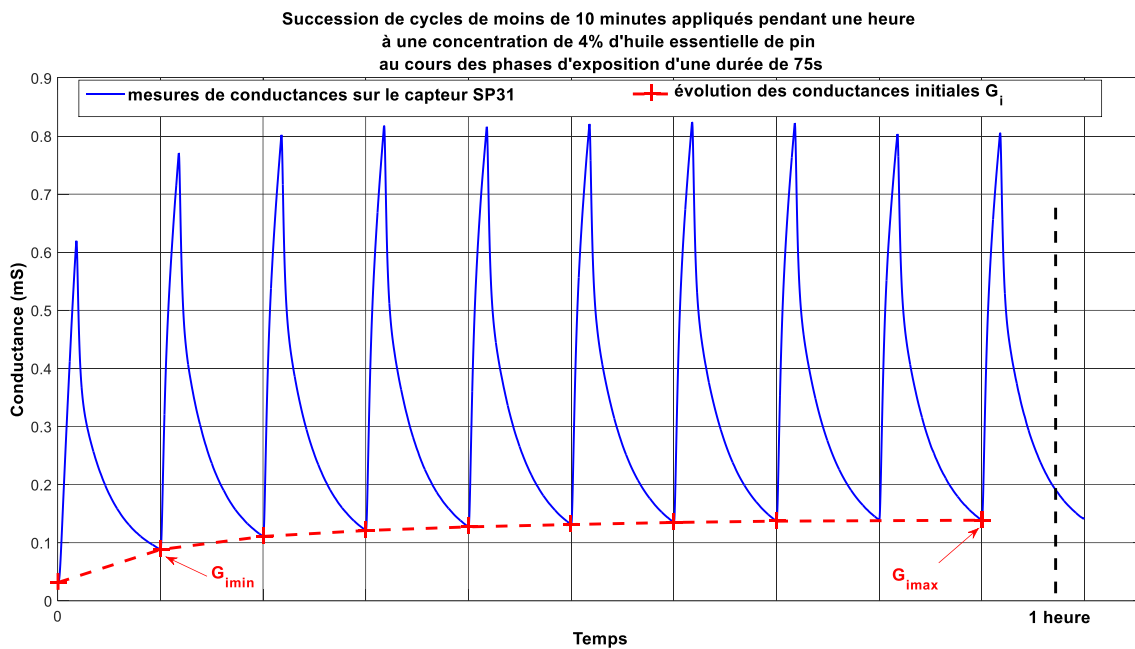


Figure III.2 Cycles de réponses temporelles du capteur SP31 à une succession de cycles exposition-régénération sur une durée d'environ une heure

On voit que la conductance initiale (G_i) augmente nettement lors du premier cycle pour tendre vers une stabilisation. Nous avons décidé d'exclure le premier cycle pour la détermination du temps de régénération optimal. Le paramètre que nous avons défini pour quantifier la variation de la conductance initiale porte sur le rapport entre l'écart maximal de cette variation ($G_{imax}-G_{imin}$)

3.2 Réduction du temps de mesure

et la conductance initiale maximale (G_{imax}). Ce paramètre ε_{Gi} exprime l'erreur relative de la conductance initiale (en pourcent) :

$$\varepsilon_{Gi}(\%) = \frac{G_{imax} - G_{imin}}{G_{imax}} \times 100\% \quad \text{Equation III.1}$$

Afin de pouvoir compenser ces dérives par des techniques mathématiques, un maximum de 50% a été fixé pour cette erreur

Des essais sont réalisés avec des durées de régénération allant de 150 à 550 secondes, sur des successions de 10 cycles répétées au moins deux fois ; la durée d'exposition gazeuse étant fixée à 75 secondes. Les résultats obtenus montrent que le temps minimal de régénération permettant de respecter ce critère ($\varepsilon_{Gi} < 50\%$) est de 350s. Le Tableau III.2 donne les erreurs relatives, pour tous les capteurs, obtenues en moyenne pour toutes les concentrations gazeuses étudiées :

Capteurs	SP31	SPAQ1	SPMW0	MQ3	MQ138	TGS2620	TGS816	TGS822	TGS880
$\varepsilon_{Gi}(\%)$	40	45	12	36	26	20	25	38	22

Tableau III.2 Erreurs relatives sur la conductance initiale des 9 capteurs

D'après ce tableau, les capteurs les plus performants en termes de stabilité de la conductance initiale sont les capteurs: SPMW0, TGS816, TGS2620, TGS880 et MQ138. Les capteurs SP31, SPAQ1, MQ3 et TGS822 présentent quant à eux des taux de variation de la conductance initiale plus élevés.

3.2.2 Réponses des capteurs obtenues dans les conditions de mesure choisies

Les conditions de mesure que nous venons de fixer sont les suivantes :

- un temps d'exposition de 75s
- un temps de régénération de 350s
- un débit de gaz entrant dans la cellule des capteurs de 200mL/min, permettant d'obtenir des temps de mesure relativement courts (75+350=425s) tout en limitant à un niveau acceptable les variations des réponses temporelles.

3.2.2.1 Analyse des mesures répétitives à concentration gazeuse constante

Afin de visualiser ces variations de conductance, que l'on désignera par la suite par « dérives à court terme », nous avons réuni dans la Figure III.3 l'ensemble des réponses des capteurs pour des concentrations d'huile essentielle de pin de 1 à 4% par pas de 1%.

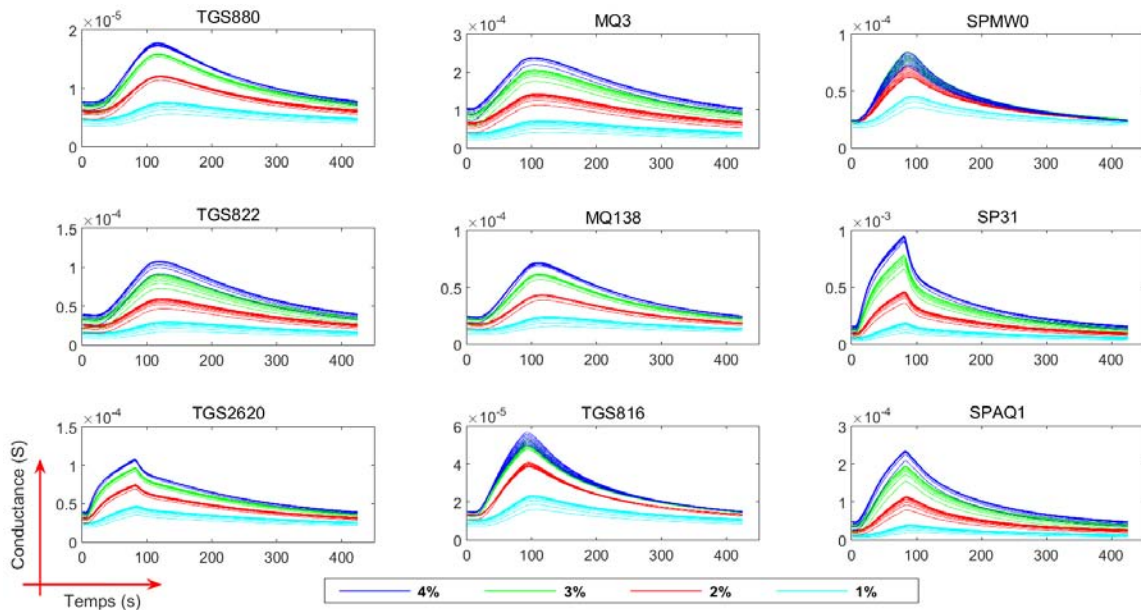


Figure III.3 Réponses des capteurs à des concentrations de 1 à 4% pour 9 successions de cycles exposition-régénération à même concentration (1h de fonctionnement)

Parmi les capteurs qui présentaient un faible ε_{Gi} , les capteurs TGS2620, TGS880 et MQ138 donnent des réponses permettant de distinguer très clairement les 4 concentrations étudiées. Par contre, les réponses temporelles à 3% et 4% des capteurs TGS816 et SPMW0 sont confondues, empêchant une bonne discrimination de ces concentrations. Ceci peut être expliqué par une saturation des échanges gazeux au niveau de la couche sensible. Ces dispersions proviennent essentiellement de la dérive à court terme des capteurs.

Les réponses des derniers capteurs, avec un ε_{Gi} plus important, montrent des familles étendues de concentration pouvant être accolées. Néanmoins, malgré ces fortes variations des réponses temporelles d'une même concentration, il est possible de distinguer les quatre concentrations utilisées. Ceci conforte notre critère, fixé pour l'erreur relative maximale de la conductance initiale, $\varepsilon_{Gi} < 50\%$.

L'analyse précédente peut être étayée en extrayant les valeurs maximales des réponses temporelles à chaque concentration. L'évolution des moyennes de ces valeurs maximales pour chaque concentration est présentée Figure III.4 ; les barres d'erreur utilisées ont une hauteur égale à 2 fois l'écart-type des différents maxima.

3.2 Réduction du temps de mesure

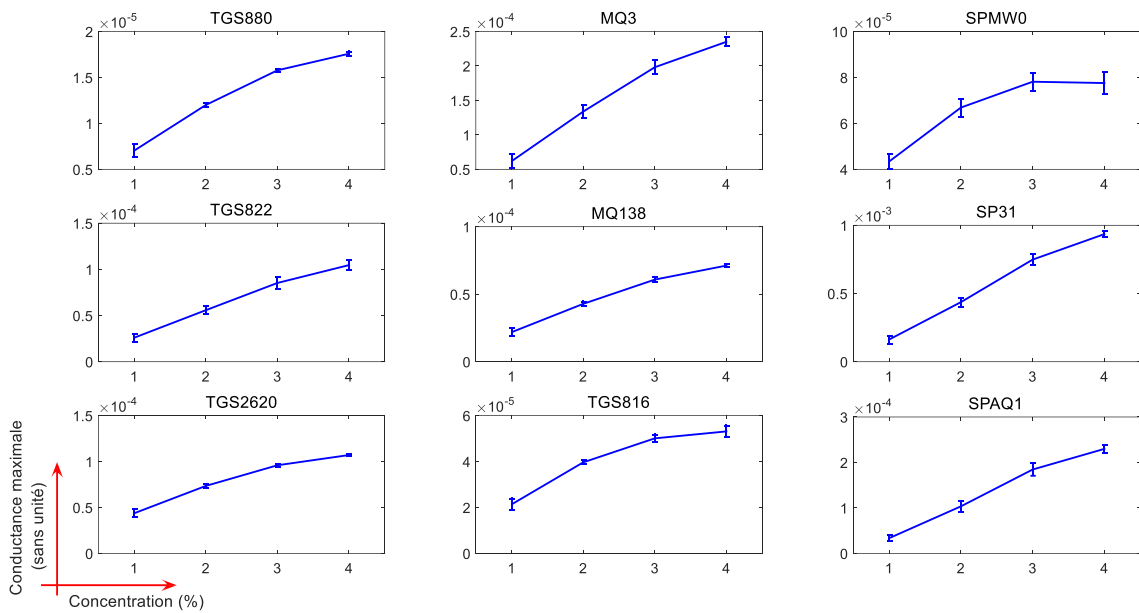


Figure III.4 Evolution des maxima des conductances des 9 capteurs en fonction des concentrations gazeuses

Les observations faites précédemment sont confortées :

- les capteurs TGS880, TGS2620 et MQ138 permettent la meilleure discrimination des concentrations (barres d'erreur très petites par rapport à la variation en moyenne des conductances maximales pour des concentrations voisines) ;
- les capteurs TGS816 et SPMW0 ne permettent pas de distinguer les concentrations élevées (3 et 4%). Le capteur TGS816 présente une caractéristique légèrement meilleure que celle du capteur SPMW0 ;
- les capteurs TGS822, MQ3, SP31 et SPAQ1 donnent des résultats plus fluctuants que les capteurs TGS880, TGS2620 et MQ138, mais ces fluctuations restent tout de même à des niveaux relativement faibles.

D'après cette première étude, chacune des courbes de la Figure III.4 (à l'exception de celles obtenues pour les capteurs TGS816 et SPMW0) pourrait permettre d'étalonner le système de détection pour une durée courte (1 heure).

3.2.2.2 Analyse des mesures à concentration gazeuse pouvant varier d'un cycle à l'autre

Nos premières mesures étaient faites sur des ensembles de 10 cycles à concentration constante dont nous avons supprimé le premier cycle. Supposant que des mesures à concentration gazeuse variable entraînent des dérives plus importantes, nous avons introduit différentes procédures de variation de concentration. Pour cette analyse nous utilisons 40 mesures par concentration gazeuse issues de :

- un ensemble de 10 cycles à concentration constante suivi d'un autre ensemble en augmentant la concentration, de 1 à 4%, par pas de 1% ;

- un ensemble de 10 cycles à concentration constante suivi d'un autre ensemble en diminuant la concentration, de 4 à 1%, par pas de 1% ;
- 20 mesures à variations aléatoires de la concentration.

Une régénération longue de 1 heure a été réalisée après une succession de 10 cycles, quels qu'ils soient.

La dérive de la conductance initiale est effectivement différente dans les trois types de mesures et notre choix (10, 10, 20 mesures) est une bonne pondération. L'ensemble des 40 mesures (vingt jours d'expérimentation) par concentration est présenté Figure III.5.

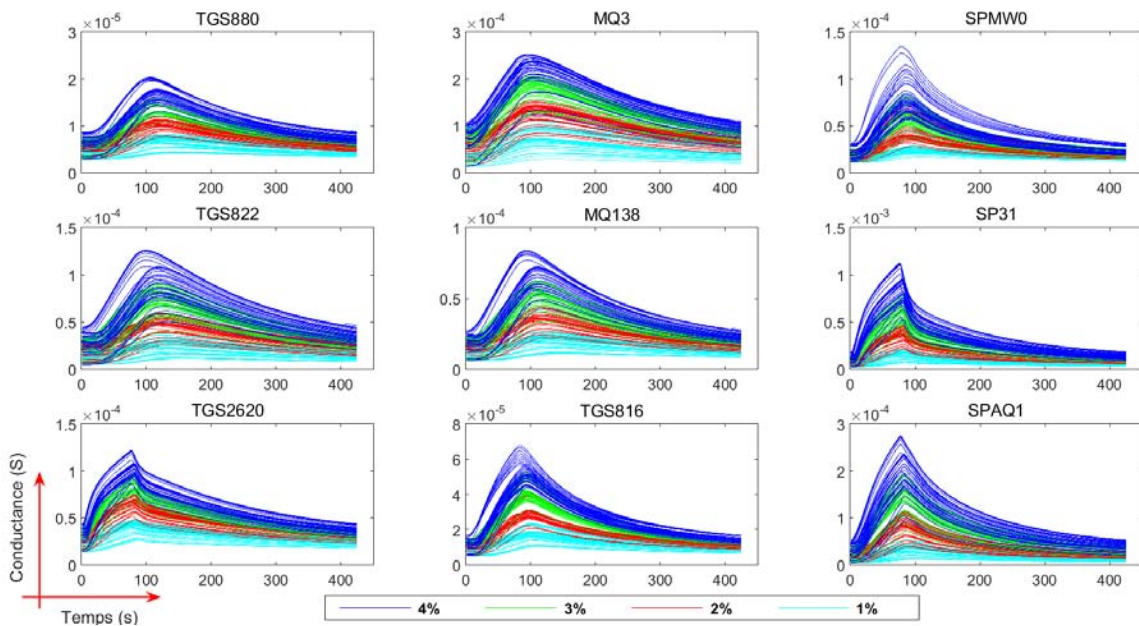


Figure III.5 Réponses des capteurs pour 40 cycles exposition-régénération à des concentrations de 1 à 4% par pas de 1%.

La comparaison entre les figures III.4 Figure III.5 montre une plus grande dispersion dans ce dernier cas d'expérimentation. On ne peut distinguer de manière fiable les 4 concentrations, même pour le meilleur capteur, le TGS2620.

Afin de diminuer les dérives à court terme présentes sur ces réponses et en extraire des paramètres les plus stables possibles, caractéristiques de chaque concentration, nous avons testé différentes méthodes de correction.

3.3. Traitement des réponses des capteurs en vue d'une limitation des dérives à court terme

En situation d'expérimentation véritable, la variation de la concentration se fera d'une manière plus ou moins aléatoire, la correction des dérives à court terme est donc un problème crucial.

3.3 Traitement des réponses des capteurs en vue d'une limitation des dérives à court terme

3.3.1 Traitement des réponses des capteurs par correction de la ligne de base

Gardner et Bartlett ont présenté dans leur livre (Gardner and Bartlett, 1999b) différents modèles de correction de la ligne de base : différentielle, relative et fractionnelle. Ces corrections sont généralement utilisées pour réduire l'effet des dérives des capteurs sur les paramètres statiques extraits des réponses des capteurs (conductance stabilisée G_s ou résistance stabilisée R_s) en tenant compte des conditions au repos (conductance G_0 ou résistance R_0). Plusieurs auteurs ont montré que, si l'on souhaite mesurer des concentrations gazeuses (C_i) avec des capteurs à oxyde métallique semi-conducteur de type n, il est préférable d'exprimer ces mesures sous forme de conductance plutôt que de résistance. Gardner (Gardner, 1991) avance que le traitement le plus indiqué est la normalisation de la ligne de base qui consiste à une correction fractionnelle à partir du paramètre : $\frac{G_s - G_0}{G_0}$.

La justification de cette correction proviendrait du modèle suivant, qui montre une relation simple entre ce paramètre et la concentration de gaz recherchée (C_i) :

$$\frac{G_s - G_0}{G_0} = k_i C_i^r \quad \text{Equation III.2}$$

avec le coefficient k_i dépendant de la cinétique des réactions chimiques, et l'exposant r qui est fonction du type d'oxyde et de la température dans le capteur, ainsi que du type des molécules volatiles (la valeur de r est généralement voisine de 0.8).

En plus de l'intérêt d'avoir un paramètre corrigé quasi proportionnel à la concentration gazeuse, l'autre avantage de cette méthode de correction est d'obtenir un paramètre normalisé sans unité. Le seul inconvénient est que le bruit risque d'être amplifié dans certains cas par cette technique.

Certains auteurs (Di Carlo and Falasconi, 2011; Gutierrez-Osuna, 2003) ont étendu ce type de traitement à la totalité de la réponse temporelle des capteurs ($G(t)$ au lieu de G_s). C'est ce que nous avons testé avec succès sur nos mesures, en calculant les réponses corrigées suivantes :

$$G_c(t) = \frac{G(t) - G_0}{G_0} \quad \text{Equation III.3}$$

avec $G_0 = G_{final}$ la conductance obtenue en fin de cycle (ou fin de régénération), $G(t)$ la conductance mesurée à chaque instant t , et $G_c(t)$ la réponse corrigée par la méthode fractionnelle. Le choix de G_{final} au lieu de G_i (conductance en début de cycle) comme valeur au repos de la conductance du capteur (G_0) s'explique par la moins forte variabilité des réponses qui est observée dans la phase de régénération de 350s qu'au début de la phase d'exposition de 75s. **C'est un paramètre nouveau, jamais utilisé auparavant, qui nous permet aussi de prendre en compte aussi la qualité de la régénération.**

La Figure III.6 montre les réponses corrigées (normalisées) des capteurs, présentées sans correction dans la Figure III.5.

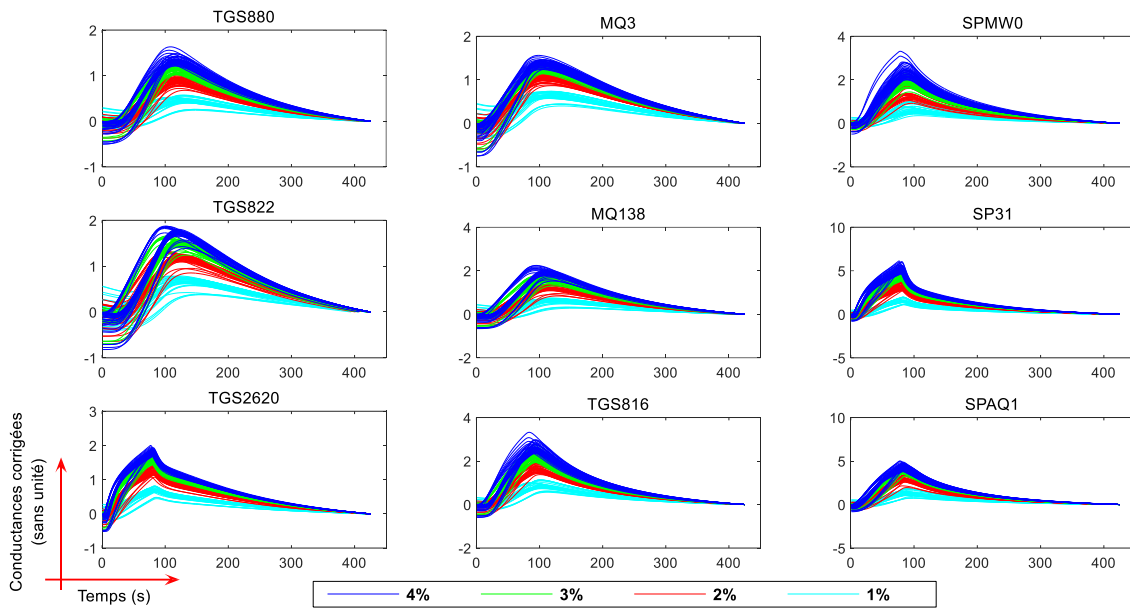


Figure III.6 Conductances corrigées des capteurs pour 40 cycles exposition-régénération à des concentrations de 1 à 4% par pas de 1%.

En comparant les réponses corrigées de la Figure III.6 avec les réponses brutes tracées dans la Figure III.5, on constate une nette amélioration de la séparation des familles de concentrations gazeuses, plus visible dans les phases de régénération. Cette comparaison conforte le choix de la nouvelle méthode de correction de dérive utilisant G_{final} .

Afin de renforcer notre choix G_{final} , nous avons reporté sur la Figure III.7 les courbes représentatives de $G_c(t)$ en prenant la conductance initiale G_i . On voit tout de suite que les courbes sont beaucoup plus « mélangées » avec un recouvrement des familles de concentration : la discrimination des 4 concentrations est nettement plus difficile.

3.3 Traitement des réponses des capteurs en vue d'une limitation des dérives à court terme

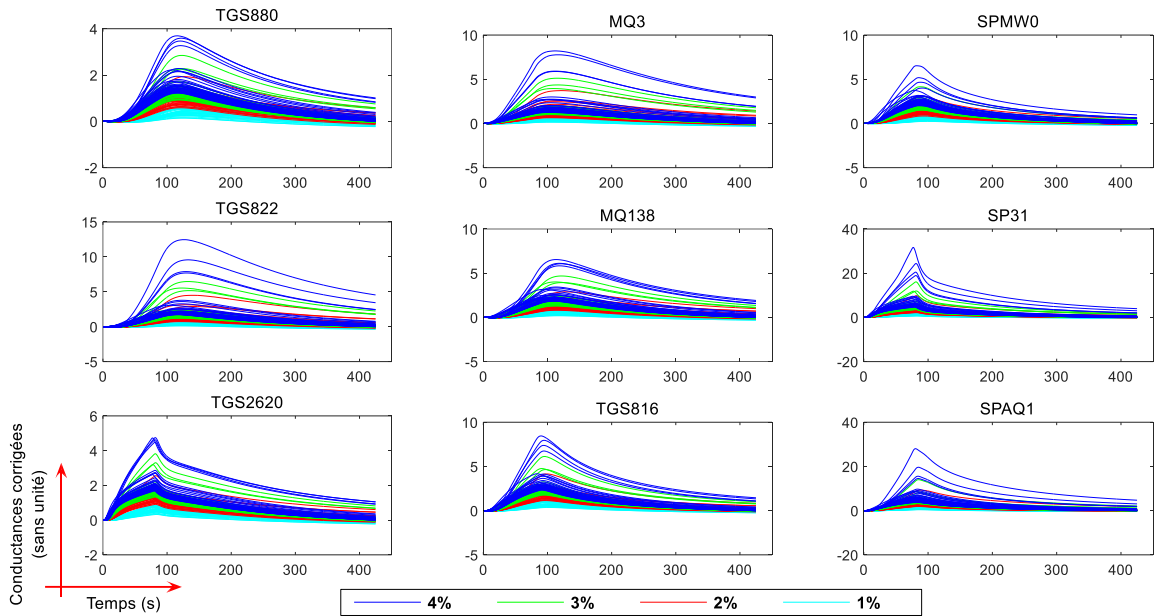


Figure III.7 Conductances corrigées en utilisant G_i au lieu de G_{final} dans le calcul de $G_c(t)$

A nouveau, nous allons utiliser l'évolution des maxima des réponses temporelles afin de juger plus précisément l'intérêt de cette méthode de correction. Sur la Figure III.8 nous présentons l'évolution des maxima, en fonction de la concentration, pour l'un des capteurs (TGS2620).

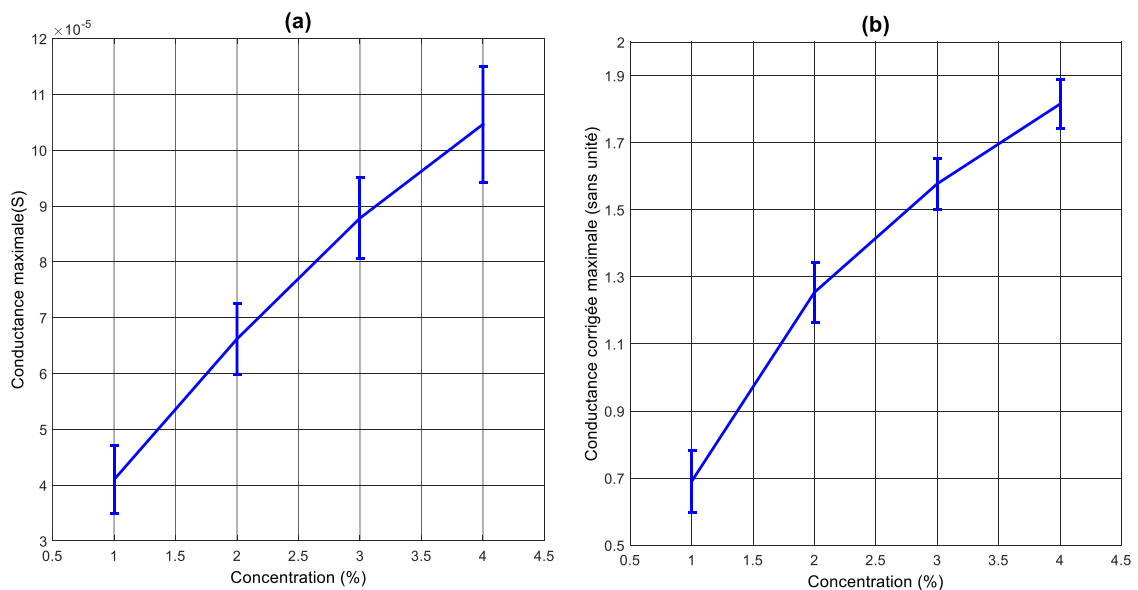


Figure III.8 Evolution des maxima des conductances en fonction des concentrations pour le capteur TGS2620 ; **a)** sans correction, **b)** avec correction

Malgré l'amélioration apportée par notre méthode de correction, une bonne évaluation des concentrations gazeuses reste peu précise au vu de la hauteur non négligeable des barres d'erreur (Figure III.8 (b)).

Par conséquent, nous allons tenter d'extraire d'autres paramètres que le maximum à partir des conductances corrigées des capteurs, en sélectionnant ceux qui sont les plus stables. La valeur moyenne (temporelle) des réponses est une piste qui paraît intéressante puisqu'on peut considérer que cette opération va lisser les fluctuations des réponses.

Malheureusement, comme le montre la Figure III.9, il y a peu de différences entre les maxima et les moyennes (temporelles) des conductances corrigées.

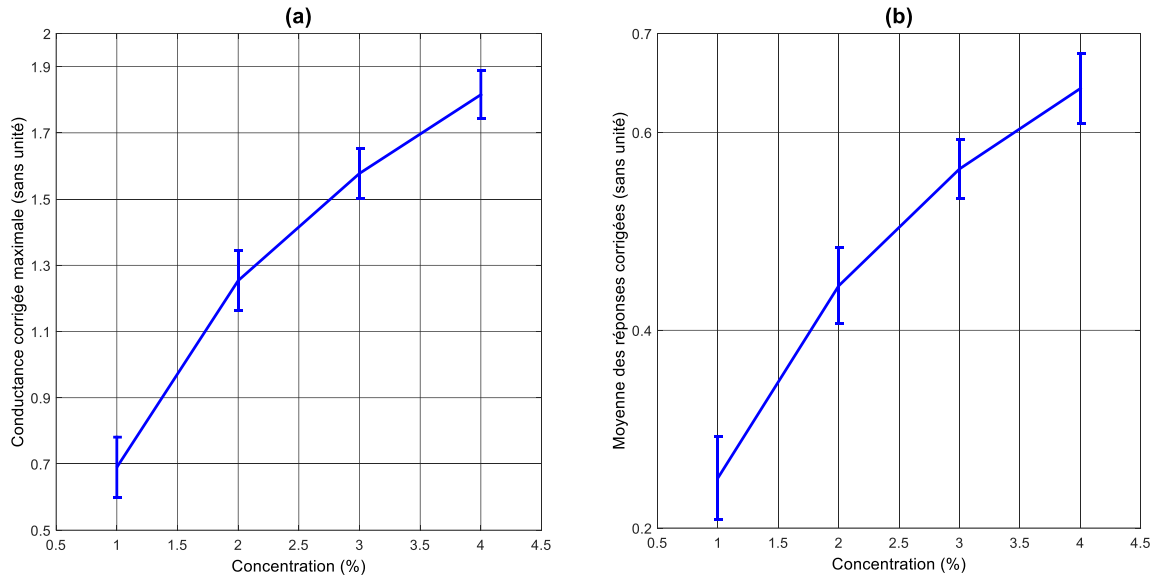


Figure III.9 Evolution des maxima (a) et des moyennes (b) des réponses en conductances corrigées en fonction de la concentration pour le capteur TGS2620.

Il est à noter que les Figure III.8 et Figure III.9 donnent les courbes d'étalonnage obtenues pour le capteur TGS2620 (qui présente les meilleures caractéristiques pour notre application). Des résultats analogues sont obtenus pour les autres capteurs. Il faut également noter que d'autres moyennes ont été calculées (en ne tenant compte que de la phase d'exposition ou en n'exploitant que la phase de régénération), et que ces autres paramètres n'ont pas donné de résultats plus satisfaisants.

Une autre approche, très souvent utilisée au laboratoire (D. Ahmadou et al., 2014; Diaa Ahmadou et al., 2014; Sambemana, 2012; Siadat et al., 2014) pour trouver des paramètres pertinents à extraire des réponses des capteurs, est de travailler sur la dérivée des réponses des capteurs avec toujours le même objectif qui est de trouver des paramètres les moins sensibles aux dérives. Nous allons montrer dans le paragraphe suivant les résultats obtenus à partir des dérivées des réponses des capteurs.

3.3.2 Traitement des réponses des capteurs à l'aide de leurs courbes dérivées

Plusieurs approches fréquemment employées pour corriger l'effet des dérives sur les réponses des capteurs sont basées sur des opérations de filtrage (Di Carlo and Falasconi, 2011). L'une des méthodes la plus utilisée est la transformée en ondelettes discrètes qui est un outil puissant pour

3.3 Traitement des réponses des capteurs en vue d'une limitation des dérives à court terme

corriger les dérives des réponses des capteurs de gaz (Hui et al., 2003; Llobet et al., 2002; Zuppa et al., 2007). L'avantage de cette transformée est de permettre l'élimination de composantes basse fréquence sans déformer les signaux, mais sa mise en œuvre est relativement complexe.

Une méthode simple à mettre en œuvre pour filtrer les dérives en basse fréquence consiste à dériver les réponses des capteurs. Etant donné que les dérives correspondent à des processus lents, un filtrage de type passe-bande permettant d'éliminer les dérives en basse fréquence et les bruits à haute fréquence apparaît comme une solution efficace pour traiter les signaux délivrés par les capteurs de gaz.

Rappelons que la courbe dérivée de la réponse temporelle des capteurs de gaz présente un maximum caractéristique de la concentration gazeuse. Cette valeur maximale de la dérivée a déjà été utilisée avec succès au laboratoire pour servir de paramètre pertinent extrait des réponses des capteurs, appelé « Pic » (D. Ahmadou et al., 2014; Diaa Ahmadou et al., 2014; Siadat et al., 2014).

L'opération de dérivation permet d'atténuer les plus basses fréquences et d'amplifier les plus hautes fréquences sans qu'il soit nécessaire de fixer des fréquences de coupure ou d'autres caractéristiques habituellement requises pour définir le gabarit d'un filtre. Par contre, elle pose un problème pratique : c'est l'augmentation du bruit causée par l'amplification des hautes fréquences. Pour filtrer efficacement le bruit existant dans les signaux délivrés par les capteurs de gaz, nous avons opté pour une technique de lissage de ces signaux, à l'aide d'une moyenne glissante suivi d'un sous-échantillonnage (Tisserand et al., 2009; Schilling and Harris, 2005; Orfanidis, 1996). Les étapes du calcul de la dérivée avec filtrage du bruit haute fréquence sont résumées sur la Figure III.10. Les avantages de cette technique de réduction de bruit sont détaillés dans l'annexe I.

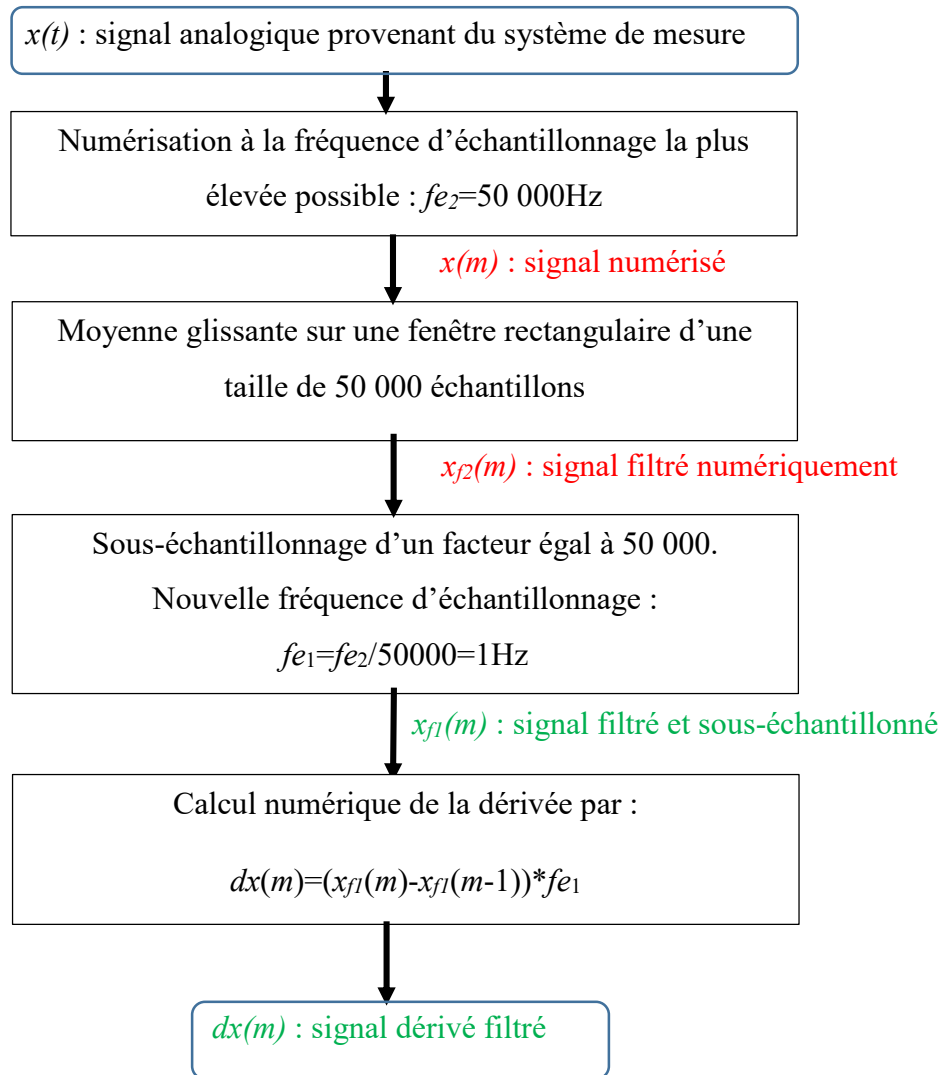


Figure III.10 Etapes de calcul de la dérivée des réponses des capteurs.

3.3 Traitement des réponses des capteurs en vue d'une limitation des dérives à court terme

La Figure III.11 montre les différentes dérivées calculées à partir des conductances normalisées du capteur TGS2620, durant la phase d'exposition aux gaz.

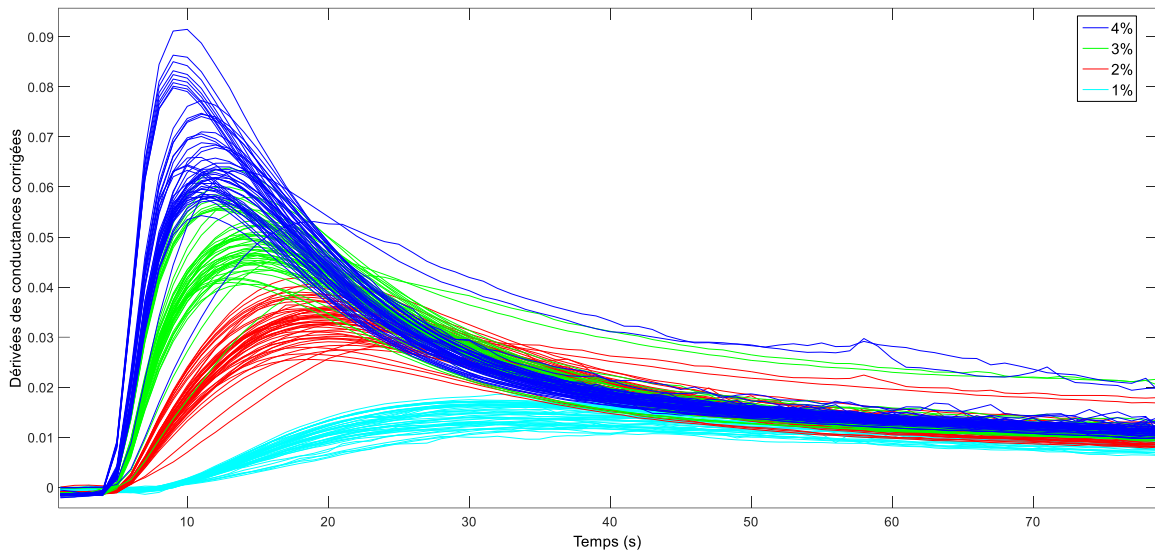


Figure III.11 Courbes dérivées du capteur TGS2620 au voisinage des « Pics » en phase d'exposition gazeuse

De même qu'avec les courbes temporelles, nous n'observons pas une séparation nette des familles de concentration, et plus particulièrement pour les plus hautes concentrations.

La Figure III.12 permet de comparer la courbe d'étalonnage obtenue à partir du paramètre « Pic » à celle obtenue auparavant avec les maxima des conductances normalisées :

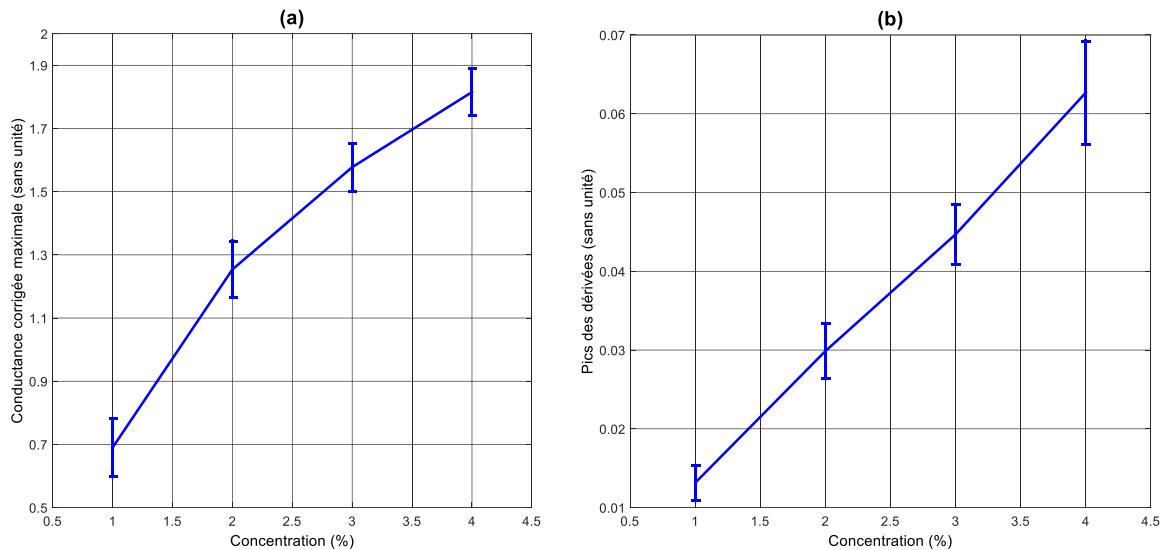


Figure III.12 Evolution (capteur TGS2620) en fonction de la concentration **a)** des maxima des conductances normalisées **b)** des « Pics » des dérivées des conductances normalisées

Cette figure montre une plus forte dispersion des valeurs obtenues pour le paramètre « Pic » à 4%, mais cet inconvénient est en partie compensé par l'écart entre les valeurs moyennes des paramètres « Pic » à 3% et 4% relativement plus élevé. Nous avons défini trois paramètres représentatifs et nous allons maintenant comparer leurs performances pour tous les capteurs.

3.4. Analyse comparative des résultats obtenus à partir des paramètres extraits des différents capteurs

Afin de permettre une analyse plus fine, nous allons utiliser un nouvel ensemble de 44 cycles de mesures pour des concentrations allant de 0.5 à 4.5%, par pas de 0.5%. Cet ensemble de mesures est réalisé de la manière suivante :

- un ensemble de 10 cycles à concentration constante suivi d'un autre ensemble en augmentant la concentration, de 0.5 à 4.5% par pas de 0.5%.
- un ensemble de 10 cycles à concentration constante suivi d'un autre ensemble en diminuant la concentration de 4.5 à 0.5% par pas de 0.5%.
- 24 mesures à variations aléatoires de la concentration.

Une régénération longue de 1 heure a été effectuée après une succession de 10 cycles, quels qu'ils soient. L'ensemble de ces mesures a été réalisé sur une durée de 1 mois.

Pour chaque cycle d'exposition-régénération et chaque capteur nous avons extrait, après la normalisation (correction fractionnelle) de la courbe de réponse, les trois paramètres suivants :

- G_{c-max} : la valeur maximale de la conductance
- $G_{c-moyen}$: la valeur moyenne de la conductance

3.4 Analyse comparative des résultats obtenus à partir des paramètres extraits des différents capteurs

- Pic : la valeur maximale de la dérivée de la conductance

Nous allons, dans un premier temps, analyser ces 3 paramètres, pour tous les capteurs, à partir des tracés de leurs évolutions en fonction des concentrations, que nous appelons « courbes d'étalonnage ».

3.4.1 Analyse des courbes d'étalonnage

La Figure III.13 représente les 3 courbes d'étalonnage pour le capteur TGS2620 :

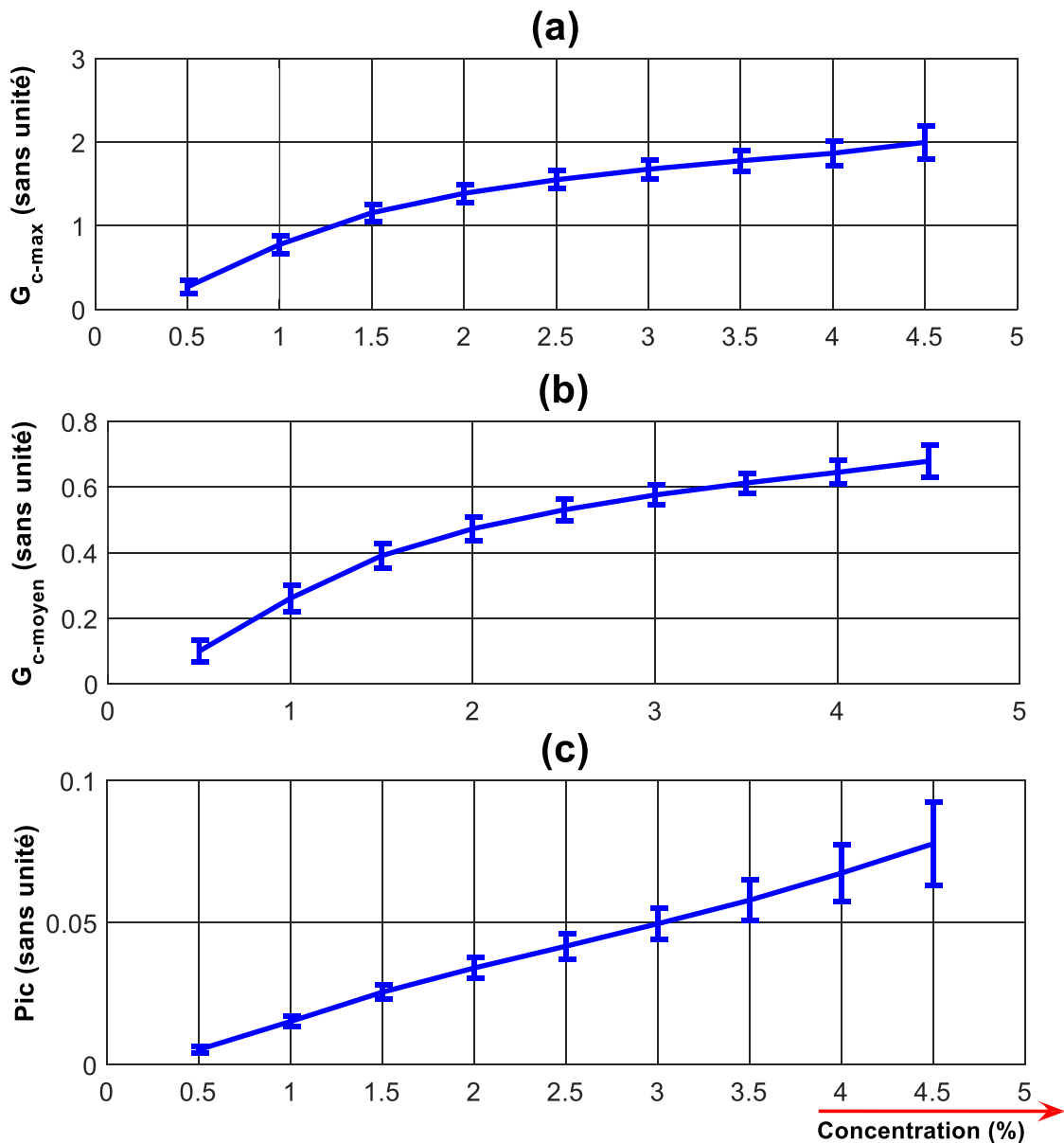


Figure III.13 Analyse des courbes d'étalonnage pour le capteur TGS2620 : a) paramètre « G_{c-max} » ; b) paramètre « $G_{c-moyen}$ » ; c) paramètre « Pic »

En ce qui concerne les paramètres (« G_{c-max} » et « $G_{c-moyen}$ »), la bonne discrimination est dégradée au niveau des fortes concentrations: les écarts entre les points représentatifs de concentrations voisines baissent progressivement lorsque les concentrations augmentent. Dans le

cas où l'on recherche une très bonne discrimination des concentrations, les courbes d'étalonnage doivent aussi présenter des dispersions (barres d'erreur) les plus faibles possibles par rapport à l'écart entre les paramètres moyens obtenus pour 2 concentrations voisines. Compte tenu des barres d'erreurs, ces résultats ne permettent pas une bonne discrimination des concentrations.

Ces observations nous ont amenés à définir un facteur de mérite pour juger du pouvoir discriminant d'un paramètre.

Pour une concentration gazeuse C_i , ce facteur (noté F_i) sera défini à partir des valeurs obtenues à $C_{i+0.5}$ et $C_{i-0.5}$ selon l'équation suivante :

$$F_i = \frac{\text{écart entre les paramètres moyens pour 2 concentrations voisines de } C_i}{\text{écart type à la concentration } C_i} \quad \text{Equation III.4}$$

Ce facteur F_i est donc le rapport entre 2 grandeurs (Figure III.14). Pour permettre une bonne discrimination, il devra être le plus grand possible

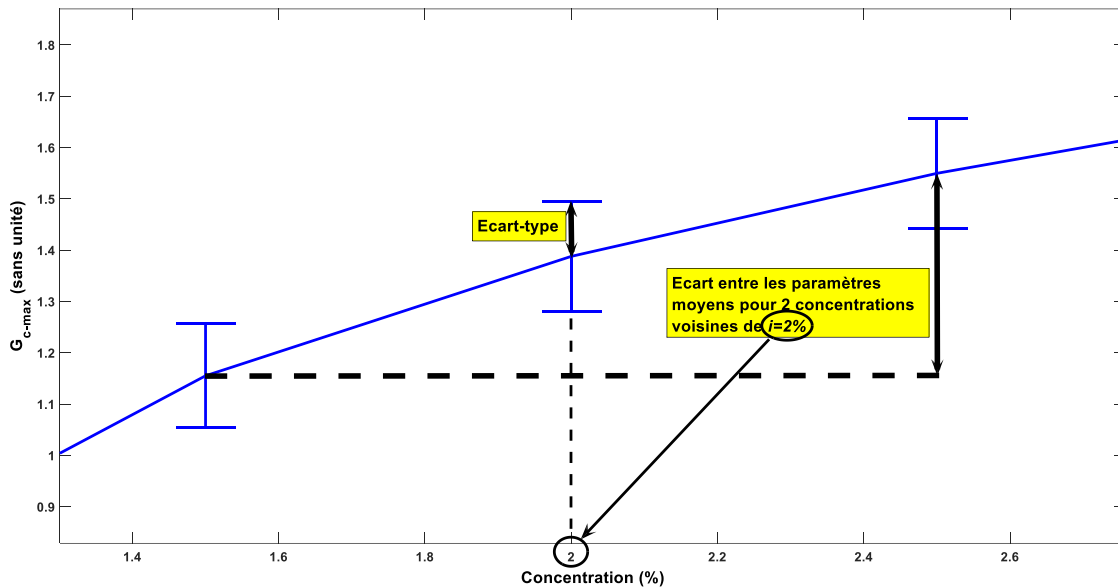


Figure III.14 Représentation graphique des 2 grandeurs intervenant dans la définition du facteur F_i calculé pour le paramètre « G_{c-max} » à une concentration $C_i=2\%$.

3.4 Analyse comparative des résultats obtenus à partir des paramètres extraits des différents capteurs

Le Tableau III.3 présente les résultats obtenus pour les 3 paramètres extraits des mesures du capteur TGS2620 à chaque concentration entre 1 et 4% :

Concentrations C_i	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4
F_i pour « G_{c-max} »	8.4	6.1	3.7	2.7	2.0	1.5	1.5
F_i pour « $G_{c-moyen}$ »	7.2	5.7	3.9	3.0	2.7	2.3	1.9
F_i pour « Pic »	11.2	7.4	4.4	3.5	2.9	2.5	2.0

Tableau III.3 Facteurs F_i calculés pour les 3 paramètres du capteur TGS2620 à des concentrations allant de 1 à 4% par pas de 0.5%

Le Tableau III.3 met en évidence la baisse du pouvoir discriminant de chaque paramètre lorsque les concentrations augmentent (facteur F_i plus faible entre 3 et 4% pour les trois paramètres). Le paramètre « Pic » donne des résultats légèrement meilleurs que les 2 autres paramètres, mais ceci demande à être confirmé pour les autres capteurs. Afin d'alléger les tableaux donnant le facteur F_i pour l'ensemble des capteurs, nous ne présenterons qu'un facteur F_{i_moyen} calculé pour des concentrations C_i allant de 3 à 4%, (tableau III.4) car c'est pour ces concentrations élevées que les problèmes de discrimination sont les plus marqués.

Capteurs	SP31	SPAQ1	SPMW0	MQ3	MQ138	TGS2620	TGS816	TGS822	TGS880
F_{i_moyen} pour « G_{c-max} »	1.4	1.6	1.3	1.0	1.9	1.7	0.5	1.8	1.5
F_{i_moyen} pour « $G_{c-moyen}$ »	1.9	1.7	1.4	1.0	1.8	2.3	0.7	1.5	1.7
F_{i_moyen} pour « Pic »	2.3	1.4	1.1	0.7	1.2	2.5	0.4	1.2	0.9

Tableau III.4 Facteurs F_{i_moyen} (concentrations 3 à 4%) calculés pour les 3 paramètres et tous les capteurs

On constate que le capteur TGS2620 est le plus performant pour évaluer avec précision les concentrations élevées. Ceci est certainement dû à la rapidité des réponses de ce capteur (paragraphe 3.2.1 de ce chapitre) et à sa bonne sensibilité à l'HE de pin. Le capteur SP31, qui présente les mêmes qualités en termes de rapidité et de sensibilité, donne des facteurs F_{i_moyen} légèrement moins élevés, que l'on pourrait attribuer à une régénération plus lente que celle du capteur TGS2620 (paragraphe 3.2.1 de ce chapitre). Pour ces 2 capteurs (TGS2620 et SP31), les valeurs du facteur F_{i_moyen} sont plus élevées pour le paramètre « Pic ». Ceci provient principalement de la rapidité des réponses pour ces capteurs, d'où une montée plus forte des courbes dérivées entraînant des paramètres « Pic » plus élevés.

Les autres capteurs étant moins rapides, les valeurs du facteur F_i _moyen sont plus faibles, ce qui se traduit par un paramètre « Pic » moins performant. Les capteurs SPAQ1, MQ138, TGS822 et TGS880 présentent des facteurs F_i _moyen compris entre 1.5 et 2, pour les paramètres « G_c _max » et « G_c -moyen ». Ces valeurs médiocres de F_i _moyen s'expliquent par les réponses très lentes de ces capteurs (on a vu au paragraphe 3.2.1 que les capteurs TGS880, TGS822 et MQ138 étaient les plus lents), valeurs en partie compensées par des régénérations assez efficaces.

Les facteurs F_i _moyen les plus mauvais concernent les capteurs TGS816, SPMW0 et MQ3 ; ce qui, pour ce dernier capteur, est un peu en désaccord avec la bonne séparation des réponses temporelles observées sur la Figure III.3 du paragraphe 3.2.2.

3.4.2 Analyse statistique multivariée

Nous avons exploité par des techniques statistiques multivariées (analyse en composantes principales et analyse factorielle discriminante), le tableau de données contenant les 44 mesures par concentration réalisées pour chacune des concentrations d'HE de pin. Chacune des 396 mesures (9 concentrations x 44 cycles) est représentée par les trois paramètres caractéristiques sélectionnés (G_c -max, G_c -moyen, Pic) des 9 capteurs.

L'analyse en composantes principales (ACP) est une méthode fondamentale en analyse descriptive, qui sert à mieux connaître les données sur lesquelles on travaille, ainsi qu'à détecter éventuellement des valeurs suspectes. Elle aide aussi à formuler des hypothèses qu'il faudra ensuite étudier à partir de modèles statistiques décisionnelles. L'interprétation des résultats obtenus par l'ACP (Figure III.15), nous conduit aux mêmes conclusions, en ce qui concerne une bonne séparation des groupes au niveau de faible concentration de l'HE de pin et le recouvrement des groupes de concentration au-delà de 2 ou 3%.

3.4 Analyse comparative des résultats obtenus à partir des paramètres extraits des différents capteurs

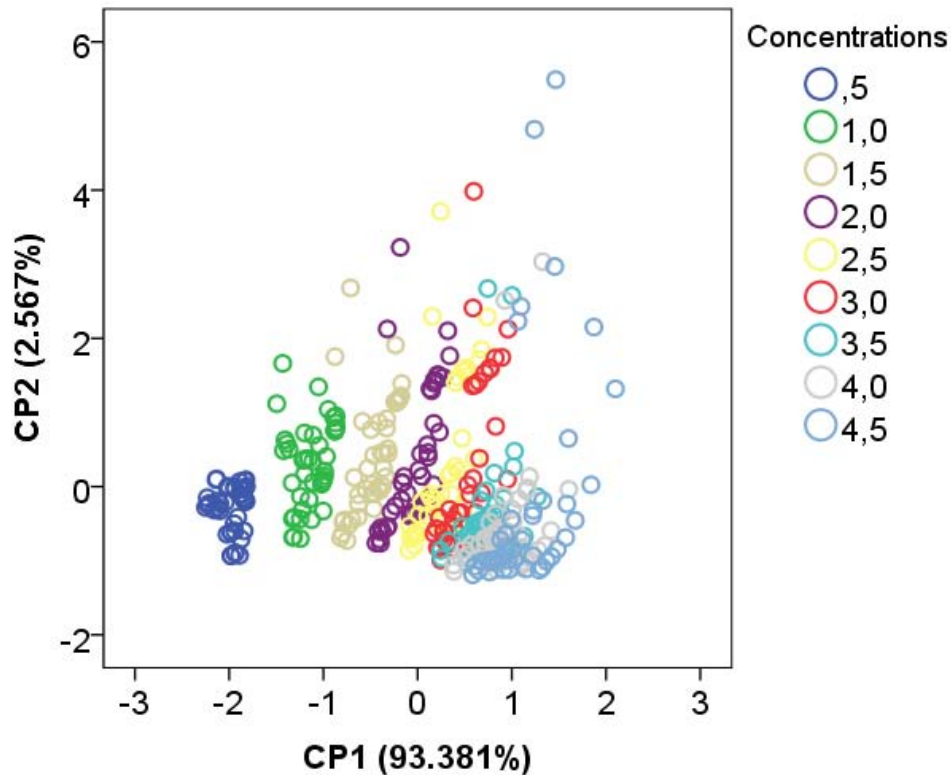


Figure III.15 Projections des mesures sur les deux premières composantes (CP1 et CP2) de l'ACP (95,948% de représentabilité)

Bien que l'ACP soit une méthode d'analyse de données non supervisée, elle confirme bien l'existence des différentes classes de concentrations.

Afin de pouvoir chiffrer le pouvoir discriminant des groupes de concentrations de notre système de détection, nous avons utilisé une méthode supervisée, l'analyse factorielle discriminante (AFD). Celle-ci nous donne, comme l'ACP, une description graphique des mesures projetées sur les deux premiers axes discriminants déterminés à partir de la table d'apprentissage. Elle nous fournit aussi des règles linéaires de décision pour la classification des échantillons tests ou inconnus. La validité de ces règles peut être obtenue à partir de la technique de « validation croisée », indiquant le pourcentage de succès de classification à posteriori des données d'apprentissage.

Afin d'optimiser le pouvoir discriminant de notre système, cette méthode a été utilisée sur différentes bases d'apprentissage obtenus en modifiant le nombre de paramètres caractéristiques ou le nombre de capteurs. C'est ainsi que nous avons choisi :

- a) l'ensemble des 3 paramètres et les 9 capteurs ($3 \times 9 = 27$ variables)
- b) chacun des trois paramètres pris séparément et les 9 capteurs (9 variables) :
 - b1) G_{c-max} des 9 capteurs
 - b2) Pic des 9 capteurs
 - b3) $G_{c-moyen}$ des 9 capteurs

- c) Les 3 paramètres ensemble mais en éliminant les deux plus mauvais capteurs SPMW0 et TGS816 (7x3=21 variables).
- d) Même cas que c) en éliminant aussi le capteur MQ3.

La Figure III.16 illustre la projection des points sur les deux premières fonctions discriminantes dans le cas de l'analyse c).

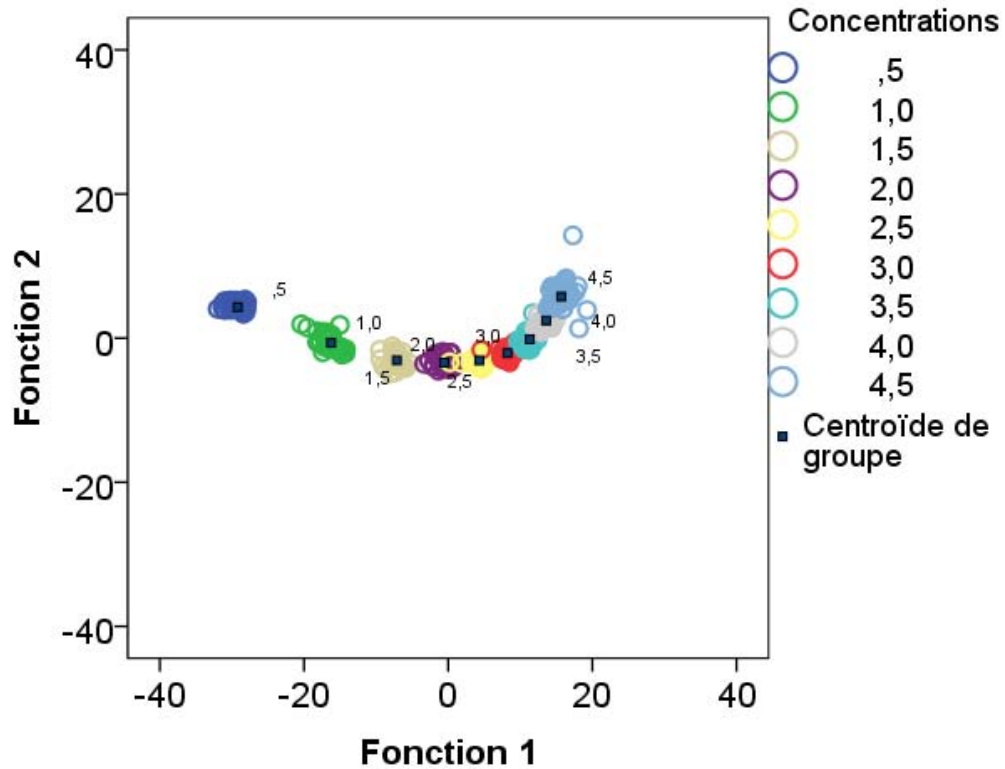


Figure III.16 Diagramme de score obtenu par l'AFD

Les graphes de représentation de classes montrent dans tous les cas une très bonne discrimination des groupes de faible concentration et une discrimination plus difficile des groupes à partir de 3%.

Les pourcentages de classification réussie (succès) obtenus par la méthode de la validation croisée sont réunis dans le Tableau III.5 pour toutes les configurations étudiées (a, b1, b2, b3 et c)

Cas de variables utilisées	a	b1	b2	b3	c	d
Succès de classification des 396 mesures	95.5%	81.3%	76.3%	85.6%	95.7%	93.7%

Tableau III.5 Pourcentage de succès de classification par validation croisée appliquée sur les règles décision de l'AFD.

Ces taux nous montrent, d'une part, la complémentarité des trois paramètres retenus (on trouve de meilleurs taux de succès en utilisant les trois paramètres ensemble), et, d'autre part, on

3.5 Conclusion

voit clairement que, dans le cas c), le succès de classification est meilleur que dans le cas a), ce qui prouve l'importance du retrait des capteurs non adaptés à l'application envisagée. La comparaison entre les cas d et c) montrent la pertinence du capteur MQ3 malgré un facteur F_i moyen globalement faible.

Pour expliciter ce résultat nous avons détaillé la classification par validation croisée des deux cas c) et d) en montrant les taux de classification correct par concentration dans le Tableau III.6 suivant.

	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5
Cas c)	100%	100%	100%	100%	95.5%	93.2%	90.9%	90.9%	90.9%
Cas d)	100%	100%	100%	95.5%	90.5%	93.2%	86.4%	90.9%	81.8%

Tableau III.6 Pourcentage de succès de classification par validation croisée dans les cas c) et d) de l'application de l'AFD.

Ce tableau montre que l'ajout du capteur MQ3 au réseau des capteurs (cas c) entraîne une meilleure classification pour les concentrations supérieures à 2% (comme on l'avait observé sur la Figure III.3).

3.5. Conclusion

La conception d'un système de régulation de diffusion gazeuse nécessite un ajustement rapide de la concentration, ce qui nous oblige à réduire le plus possible les temps de mesure avec notre dispositif de détection.

Dans ce chapitre, nous avons montré la possibilité de réduire le temps d'exposition gazeuse à 75 secondes couplé à un temps de régénération de 350 secondes, grâce à une augmentation du débit total gazeux de 100mL/min à 200mL/min. Ces nouvelles conditions expérimentales ont permis de limiter les dérives à court terme des capteurs de gaz à un niveau acceptable, et d'obtenir ainsi une nette amélioration de la reproductibilité des réponses des capteurs.

L'étude directe des réponses temporelles a montré un recouvrement des familles de concentrations élevées plus ou moins fort suivant les capteurs, dont les réponses présentent des dérives à court terme d'intensités différentes (non reliées à leur pouvoir de discrimination). Ces dérives à court terme proviennent, certes, d'une part de la régénération incomplète des capteurs mais, d'autre part, des modes de variation des concentrations gazeuses au cours d'une période assez longue de fonctionnement des capteurs. Pour mieux prendre en compte toutes les formes possibles de dérives à court terme, la succession des cycles de mesures a été faite en faisant varier différemment les concentrations gazeuses.

Afin de limiter les effets de ces dérives, nous avons entrepris différents traitements de la réponse temporelle des capteurs. Nous avons retenu une valeur de la conductance corrigée qui tient compte de la valeur de la conductance finale obtenue à la fin de la phase de régénération du cycle de mesures. Ce nouveau traitement, jamais effectué auparavant dans la littérature, nous permet d'exprimer la réponse temporelle des capteurs en termes de conductance normalisée.

Les courbes d'étalonnage utilisant comme paramètre soit la conductance normalisée maximale, soit la moyenne temporelle des réponses en conductance normalisée, en fonction de la concentration, montrent une discrimination des concentrations plus ou moins importante suivant le capteur.

Nous avons alors décidé d'exploiter la courbe dérivée de la réponse temporelle des capteurs, après un filtrage utilisant une moyenne glissante. Nous avons focalisé notre étude sur le maximum de cette courbe dérivée (paramètre « Pic »). Les courbes d'étalonnage obtenues à partir de ce paramètre montrent une meilleure discrimination des concentrations mais quelques problèmes au-delà de 3%.

Pour chacun des capteurs, les trois paramètres extraits (G_{c-max} , $G_{c-moyen}$, Pic) ont été analysés à partir d'un critère de performance que nous avons défini. Cette analyse a permis de distinguer 3 catégories de capteurs parmi notre réseau :

- 2 capteurs performants (TGS2620 et SP31),
- 4 capteurs performants mais assez lents (SPAQ1, MQ138, TGS822, TGS880),
- 3 capteurs non adaptés donnant un faible pouvoir discriminant (SPMW0, TGS816 et MQ3). Cependant, pour le capteur MQ3, l'analyse directe des réponses a montré une bonne séparation des concentrations (Figure III.3)

Ensuite, nous avons soumis ces trois paramètres représentatifs à des méthodes statistiques de classification, très utilisées dans le cas des systèmes multicapteurs, à savoir l'analyse en composantes principales et l'analyse factorielle discriminante. Les résultats obtenus par l'ACP, méthode non-supervisée, ont confirmé la possibilité d'une différenciation des concentrations de l'HE de pin dans les conditions expérimentales choisies. La classification des basses et moyennes concentrations obtenue en AFD par la validation croisée, a donné le meilleur taux de succès (95.7%) dans le cas de l'utilisation des trois paramètres choisis, mais en éliminant seulement les deux capteurs les plus inadaptés SPMW0 et TGS816. L'AFD a confirmé l'intérêt de conserver le capteur MQ3 surtout au niveau de la classification des concentrations élevées.

Ces méthodes de classification sont performantes dans le cas de classes bien définies. Mais lors d'une régulation de concentration, le système doit être capable de détecter une légère variation autour de la concentration de consigne, il nous faut donc envisager l'utilisation d'autres méthodes d'identification. C'est pourquoi nous allons réaliser l'étalonnage du nez électronique au moyen de méthodes de régression multilinéaire.

Chapitre IV

IV. Etalonnage multidimensionnel appliqué aux données du système multi capteurs

4.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons analyser l'ensemble des résultats de caractérisation obtenus pour chaque capteur, dans le but d'estimer avec un maximum de précision les concentrations gazeuses à détecter. Cette analyse sera initialement basée sur les 3 paramètres (G_{c-max} , $G_{c-moyen}$ et Pic) extraits des réponses des capteurs et réunis dans une base de données constituée de $3 \times 9 = 27$ paramètres obtenus à chaque cycle de mesure. En appliquant les techniques statistiques couramment utilisées pour l'analyse de données, nous pourrions obtenir une classification des concentrations et faire une estimation de concentrations inconnues grâce à des règles de prédiction (Jurs et al., 2000). Notre laboratoire a une grande expérience dans l'application des méthodes statistiques multidimensionnelles telles que l'ACP et l'AFD qui ont été abordées à la fin du chapitre 3 (Sarry, 1998; Delpha, 2000; Helli, 2003; Strobel, 2006; Lfakir, 2006; Fuchs, 2008; Sambemana, 2012). Ces méthodes fonctionnent bien dans le cas où les niveaux de concentration sont bien établis (valeurs discrètes). Or, dans notre étude, la concentration peut prendre des valeurs différentes de celles étudiées en apprentissage. Il faut donc pouvoir faire des estimations à partir de l'apprentissage réalisé, et en déduire une courbe d'étalonnage. Nous avons donc choisi de traiter nos données par des méthodes de régression linéaire.

La technique d'analyse que nous avons retenue est l'une des méthodes de régression multilinéaire très souvent utilisée dans ce type d'étude : la régression des moindres carrés partiels, plus connue sous le nom de régression PLS (Partial Least Squares régression). Le premier paragraphe de ce chapitre décrit la régression PLS et les avantages qu'elle présente par rapport aux autres méthodes de régression multilinéaire, en particulier la régression linéaire multiple, dite MLR. Les résultats obtenus par cette technique d'analyse seront discutés en termes d'erreur de prédiction et de robustesse.

Dans une seconde phase, une méthode de correction des dérives, basée sur une approche multivariée, est expérimentée : la correction orthogonale du signal ou méthode OSC (Orthogonal Signal Correction), dans le but d'améliorer fortement les performances du modèle de régression PLS.

Le dernier paragraphe décrit une nouvelle approche dans l'analyse des données provenant de notre système multi-capteurs : il s'agit de prendre non plus 3 paramètres extraits des signaux de chaque capteur mais l'intégralité de ces réponses. La base de données servant à établir notre modèle de régression PLS est, dans ce cas, bien plus importante, ce qui pourrait nous permettre d'améliorer encore les résultats de notre analyse, malgré un plus grand nombre de données à traiter. La correction OSC sera donc appliquée à cette nouvelle base de données dans le but d'améliorer les performances du modèle de régression PLS.

4.2. Méthodes de régression linéaire

Différentes méthodes de régression (MLR et PLS) ont été testées sur la base de données établie à partir des mesures présentées dans le chapitre 3. Nous commençons par présenter le principe de ces méthodes.

4.2.1 Méthodes de régression linéaire (MLR et PLS) appliquées à notre étude

4.2.1.1 Régression linéaire multiple (MLR)

4.2 Méthodes de régression linéaire

La régression linéaire multiple est basée sur une modélisation des concentrations gazeuses étudiées, que l'on représente par une variable notée y , qui est fonction de trois paramètres extraits des réponses temporelles des capteurs de gaz définis dans le chapitre 3 que l'on notera :

x_1, x_2, \dots, x_k (k : nombre total de paramètres = $3 \times 9 = 27$). Le modèle de régression linéaire multiple s'écrit de la façon suivante :

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad \text{Equation IV.1}$$

où $\beta_0, \beta_1, \beta_2 \dots \beta_k$ sont les coefficients de régression, et ε , le terme d'erreur ou résidu.

Nous voulons approcher au sens des moindres carrés la valeur de la concentration y , par une valeur \hat{y} grâce aux valeurs de $b_0, b_1, b_2 \dots b_k$ correspondant aux coefficients de régression $\beta_0, \beta_1, \beta_2 \dots \beta_k$. La prédiction de la concentration (\hat{y}) sera donnée par l'équation suivante :

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_k x_k \quad \text{Equation IV.2}$$

L'équation IV.2, qui permet de prédire une seule concentration \hat{y} , peut être formulée de manière plus générale pour un ensemble de concentrations $[\hat{y}_i]$ sous forme matricielle :

$$\hat{Y} = XB \quad \text{Equation IV.3}$$

où X est une matrice à l lignes et k colonnes avec l le nombre de cycles de mesure effectuées aux diverses concentrations et k le nombre de paramètres extraits des réponses temporelles des 9 capteurs à chaque mesure. **Les paramètres contenus dans X sont appelés plus généralement variables explicatives.** En pratique, la matrice X contient une première colonne supplémentaire constituée uniquement de 1 (cette colonne est associée au coefficient b_0 – voir annexe II). La matrice B est un vecteur contenant les $k+1$ coefficients de régression : $[b_0 \ b_1 \ \dots \ b_k]$, \hat{Y} est un vecteur contenant les l estimations des concentrations à partir du modèle de régression.

La méthode des moindres carrés consiste à calculer les coefficients $b_0, b_1, b_2 \dots b_k$ de façon à minimiser la somme des carrés des résidus e_i , notée SCR et définie par l'équation:

$$SCR = \sum_{i=1}^l e_i^2$$

avec $e_i = y_i - \hat{y}_i$ et l le nombre total d'observations ou de mesures (44 cycles x 9 concentrations = 396 mesures). La valeur de SCR peut être utilisée pour juger de la qualité du modèle : si la valeur de SCR est nulle, l'estimation est sans aucune erreur, par contre une grande valeur de SCR montre que l'erreur d'estimation est forte, et que la régression n'est pas appropriée.

Plusieurs indicateurs de la qualité de la régression peuvent être définis à partir de cette somme des carrés des résidus (SCR):

Coefficient de détermination R^2

L'analyse de la variance de la régression (Confais and Le Guen, 2006) (ANOVA, voir annexe II) utilise la somme des carrés des résidus (SCR) pour tester la validité du modèle en définissant un premier indicateur de la qualité du modèle de régression : le coefficient de détermination noté R^2 . Cette valeur R^2 ne peut être comprise qu'entre 0 (pas de relation linéaire entre X et Y) et 1 (proportionnalité exacte). Par conséquent, plus la valeur de R^2 s'approche de la valeur 1, plus le modèle est intéressant. En pratique, si ce coefficient est inférieur à 0.9, le modèle de régression

n'est sans doute pas applicable à la prédiction de nouvelles concentrations, et pour obtenir une certaine précision ce coefficient doit dépasser un seuil de 0.96 (BERTRAND, 2005). Cependant, plus le nombre de variables explicatives augmente, plus la valeur de R^2 tend vers 1, quelle que soit la pertinence des variables utilisées.

Rapport de Fisher F

L'analyse de la variance de la régression permet également de calculer un autre indicateur de la qualité de la régression : le rapport de Fisher, noté F , qui est inversement proportionnel à la somme des carrés des résidus (SCR). Une valeur élevée de F est donc un indicateur de la qualité du modèle. Le test statistique, basé sur le résultat de ce rapport F , analyse la variabilité du modèle, en donnant une probabilité d'avoir tous les coefficients de régression égaux à 0 ($b_0=b_1=b_2=\dots=b_k=0$). Lorsque cette probabilité dépasse 5%, le modèle de régression linéaire multiple est à rejeter, car les coefficients de régression ne permettent pas d'expliquer la variabilité du modèle. Ce test est décrit plus en détail dans l'annexe II.

Racine carrée de la moyenne des écarts $RMSE$

Un autre indicateur de la qualité du modèle est donné par la racine carrée de la moyenne des écarts ou résidus e_i . Cet indicateur est plus souvent désigné en langue anglaise par Root Mean Square Error ($RMSE$) et peut être défini par l'équation suivante :

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{l} \sum_{i=1}^l (y_i - \hat{y}_i)^2} = \sqrt{\frac{1}{l} SCR} \quad \text{Equation IV.4}$$

Cet indicateur nous donne une mesure moyenne de l'écart entre les valeurs prédites et les valeurs observées. Cette valeur de $RMSE$ permet surtout de comparer différents modèles entre eux, et peut aussi être utilisée dans une phase de validation pour tester la robustesse du modèle avec d'autres données que celles utilisées pour l'étalonnage. La régression est meilleure d'autant que $RMSE$ est petit.

Test de Student

Une analyse plus fine du poids de chaque paramètre x_i dans le modèle de régression peut être effectuée au moyen du test de Student, qui donne une probabilité pour que le coefficient de régression b_i relatif au paramètre x_i , soit nul pour tout i (annexe II). Ce test est similaire au test présenté auparavant pour évaluer la signification de l'ensemble des coefficients au moyen du rapport F de Fischer. Un seuil de 5% est également utilisé dans ce test statistique, pour fixer la valeur de la probabilité à partir de laquelle il est possible de considérer que le paramètre x_i n'a aucun poids dans le modèle, et qu'il peut être supprimé. Malheureusement, ce test statistique n'est pas très fiable lorsqu'une forte colinéarité est présente entre les différents paramètres (Confais and Le Guen, 2006).

Le problème de colinéarité entre les variables explicatives (également appelé multicollinéarité) apparaît quand il y a une relation linéaire parfaite ou presque parfaite entre deux ou plusieurs paramètres du modèle. Ce problème entraîne une instabilité des coefficients de la régression, liée à la technique de calcul de la matrice B (annexe II) (BERTRAND, 2005). Les valeurs des coefficients risquent alors de varier fortement si l'on ajoute ou supprime de nouvelles mesures

4.2 Méthodes de régression linéaire

dans la matrice X servant à l'étalonnage. Il existe des outils permettant de traiter le problème de multicollinéarité, par exemple la régression pas à pas (stepwise regression), qui permet de sélectionner un sous-ensemble de variables prédictives parmi l'ensemble des paramètres. Cette régression pas à pas a été testée sur nos données, mais présente des difficultés de mise en œuvre, car les critères de sélection purement statistiques peuvent proposer différents choix de paramètres qui ne correspondent pas à l'expertise expérimentale. Pour traiter ce problème de colinéarité, nous avons choisi une méthode plus facile à mettre en œuvre et plus répandue : la régression des moindres carrés partiels.

4.2.1.2 Régression des moindres carrés partiels (PLS)

Pour extraire l'information utile noyée dans une masse de données, diverses techniques mathématiques basées sur la compression des données permettent de remplacer la matrice X par la matrice T contenant un nombre réduit de variables latentes, ou scores (colonnes de la matrice T). Cette matrice T peut s'écrire comme une combinaison linéaire de X, selon la relation suivante :

$$T = XW \quad \text{Equation IV.5}$$

où W est la matrice des poids (ou loadings en anglais), qui sont les coefficients des combinaisons linéaires.

Différentes méthodes de régression appliquent ce principe de compression :

- la régression sur les composantes principales (RCP) définit T comme la matrice contenant les composantes principales obtenues par analyse en composantes principales (ACP). Dans ce cas, la matrice T n'est définie qu'à partir de la matrice X.

- la régression des moindres carrés partiels (PLS) est une autre méthode dans laquelle la matrice T présente l'avantage d'être liée conjointement à la matrice X et aux valeurs de concentrations étudiées y_i .

Pour ces deux modèles, la prédiction de nouvelles concentrations \hat{Y} s'effectue alors à l'aide du modèle de régression suivant :

$$\hat{Y} = TQ' \quad \text{Equation IV.6}$$

où Q' est le transposé du vecteur contenant l'ensemble des coefficients de régression.

Enfin, en combinant les équations IV.5 et IV.6, il est possible d'écrire \hat{Y} en fonction des variables d'origines X :

$$\hat{Y} = (XW)Q' = XC \quad \text{Equation IV.7}$$

où $C=WQ'$ représente le vecteur des coefficients de régression estimés qui remplace le vecteur B défini en régression linéaire multiple.

Comme énoncé auparavant, l'avantage de la régression PLS est d'utiliser l'information de la matrice Y comme guide à la décomposition de X pour définir T. En fait, en régression PLS, on maximise la covariance entre X et Y, c'est-à-dire que les variables de X qui expliquent le mieux Y seront plus fortement pondérées (annexe III).

La difficulté majeure dans l'application de la régression PLS est de choisir le nombre de composantes contenues dans la matrice T afin d'obtenir le meilleur compromis entre la précision du modèle et sa stabilité. En règle générale, ce nombre de composantes correspond au cas où l'on a un minimum d'écart entre les concentrations prédites et les concentrations réelles (minimum du *RMSE*). Mais, en pratique, on préfère souvent choisir un nombre de composantes inférieur dans le but d'améliorer la stabilité des coefficients de régression.

L'intérêt de cette compression de variables explicatives effectuée en régression PLS est donc double : il est d'une part d'optimiser la précision des prédictions et, d'autre part, d'obtenir des coefficients de régression plus stables, car moins sensibles au rajout ou à la suppression de nouvelles données dans l'étalonnage.

La technique la plus utilisée pour trouver le nombre de composantes menant au meilleur compromis entre la stabilité et la précision du modèle est de définir et analyser le *RMSE* obtenu par validation croisée. Cette méthode de validation croisée présente au moins trois variantes ("Validation croisée," 2014) :

« hold-out », « k-fold validation », « leave one out » validations.

La méthode « **hold-out validation** » consiste à diviser la base de données X en 2 parties :

- une partie des l observations servira à établir le modèle de régression qui détermine les coefficients de régression. Ces observations constituent la base de données servant de modèle ($X_{\text{modèle}}$).
- l'autre partie des observations servira à valider ce modèle (X_{valider}).

La validation du modèle se fait à partir du calcul des prédictions réalisées, en appliquant les coefficients obtenus à partir de $X_{\text{modèle}}$ aux données contenues dans X_{valider} . La comparaison des prédictions avec les concentrations réelles permet de définir un nouveau *RMSE* noté *RMSE_CV* (root mean square error _ cross validation) donné par l'équation suivante :

$$RMSE_{CV} = \sqrt{\frac{1}{l_v} \sum_{i=1}^{l_v} (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad \text{Equation IV.8}$$

où l_v représente le nombre d'observations dans la base de données de validation (X_{valider}).

L'inconvénient de ce paramètre *RMSE_CV* est qu'il peut varier fortement suivant la façon dont est faite la division de la base de données. Pour réduire cette variabilité du paramètre *RMSE_CV*, une autre variante de validation croisée, « **k-fold validation** », permet de définir un paramètre *RMSE_CVtotal* plus stable en exploitant plusieurs divisions.

La Figure IV.1 permet d'illustrer la démarche à suivre pour appliquer la méthode de validation croisée (« k-fold validation ») sur s sous-ensembles et définir le paramètre *RMSE_CVtotal* : on divise la base de données en s sous-ensembles. Les données d'un sous-ensemble sont attribuées aléatoirement et une donnée n'appartient qu'à un sous-ensemble.

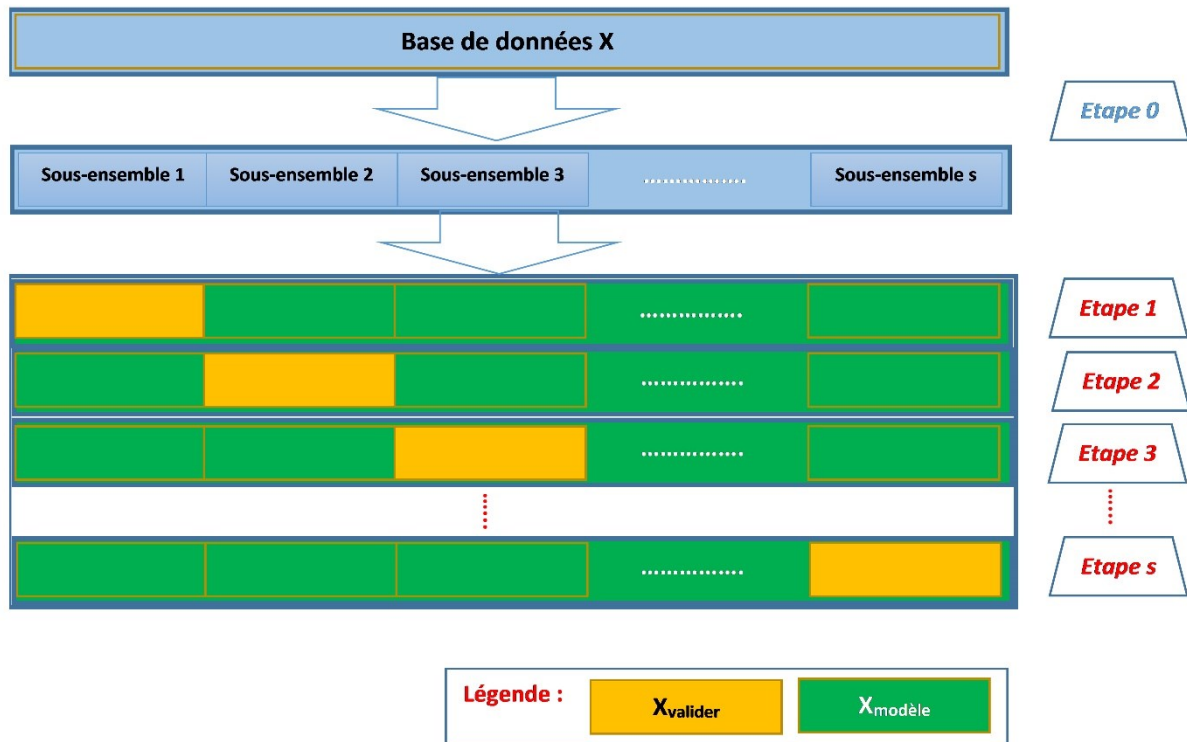


Figure IV.1 Etapes de calcul en validation croisée (k-fold) sur s sous-ensembles.

La Figure IV.1 montre les étapes à suivre pour pouvoir calculer une prédiction pour chacune des l observations. Avant de commencer les calculs de prédiction, il est nécessaire de diviser la base de données initiale contenant l lignes ou observations en s sous-ensembles (étape 0), chacun de ces sous-ensembles ne contiendra donc plus que l/s observations. Dans chacune des s étapes qui suivent, le modèle de régression est établi à partir du regroupement de $(s-1)$ sous-ensembles, qui forme : $X_{\text{modèle}}$, et les prédictions sont ensuite effectuées sur le sous-ensemble restant (X_{valider}).

Le $RMSE_CVtotal$ est finalement défini à partir des écarts de prédiction par l'équation suivante :

$$RMSE_CVtotal = \sqrt{\frac{1}{l} \sum_{i=1}^l (y_i - \hat{y}_i^j)^2} \quad \text{Equation IV.9}$$

où \hat{y}_i^j est une prédiction obtenue à partir d'un modèle établi sur les données privées du sous-ensemble numéro j contenant l'observation y_i . Ce $RMSE_CVtotal$ est un indicateur plus stable que le $RMSE_CV$ car il est appliqué sur la totalité des observations et non une partie de celles-ci.

Lorsque le nombre d'observations est relativement faible (typiquement inférieur à 40), le nombre de sous-ensemble s est généralement fixé à $l =$ le nombre d'observations (BERTRAND, 2005). Ce cas, qui est un cas particulier de validation croisée, porte le nom de « **leave one out** ». Dans notre étude, le nombre d'observations étant de 396, nous avons préféré choisir un nombre s de sous-ensemble inférieur à l . Des études statistiques ont montré qu'un nombre de sous-ensembles (s) voisin de 10 permettait d'obtenir la valeur $RMSE_CVtotal$ la plus stable, lorsque le

nombre d'observations est relativement élevé (> 40) (BERTRAND, 2005). Sachant qu'il existe diverses répartitions possibles des observations dans les s sous-ensembles, plusieurs $RMSE_CVtotal$ peuvent être déterminés, analysés et moyennés pour réduire encore la variance de cet indicateur si nécessaire.

La représentation graphique de ce $RMSE_CVtotal$, en fonction du nombre de composantes choisies, présente généralement un minimum. Pour que le modèle soit plus simple avec une certaine marge de stabilité des coefficients, il est possible de choisir un nombre de composantes inférieur à celui correspondant au minimum du $RMSE_CVtotal$, tant que les variations de ces erreurs restent inférieures à un certain pourcentage de la variation de $RMSE_CVtotal$. Le nombre optimum de composantes retenues en régression PLS est un choix délicat, illustré plus tard.

4.2.2 Application des méthodes de régression linéaire

L'objectif de cette partie est d'obtenir un modèle optimal donnant l'étalonnage de notre système de mesure de concentration gazeuse à l'aide des deux méthodes décrites ci-dessus.

4.2.2.1 Application de la régression linéaire multiple (MLR)

Dans le cadre de notre étude, l'étalonnage ou la modélisation consiste à trouver les coefficients de régression, rassemblés dans un vecteur noté B , qui permet de minimiser, au sens des moindres carrés, les écarts entre des concentrations prédites par le modèle : $\hat{Y} = BX$ et les concentrations servant d'étalons contenues dans un vecteur Y .

La matrice X utilisée pour cet étalonnage est issue des mesures de caractérisation : elle contient 396 lignes et 27 colonnes. Chaque ligne correspond aux résultats d'un cycle de mesure à une concentration donnée, 44 cycles ont été enregistrés pour chacune des 9 concentrations allant de 0.5% à 4.5% par pas de 0.5%, ce qui nous donne donc : $44 \times 9 = 396$ mesures. Chaque colonne correspond à un paramètre représentatif de ces mesures ; il y a 3 paramètres extraits des réponses temporelles des 9 capteurs, ce qui se traduit par $3 \times 9 = 27$ paramètres (variables explicatives).

Y est un vecteur contenant 9 concentrations allant de 0.5% à 4.5%, par pas de 0.5%, répétées 44 fois, ce qui donnent au total 396 éléments dans ce vecteur Y , servant d'étalon. Nous disposons donc de 396 observations $(y_i, x_{i1}, \dots, x_{i27})$ pour i allant de 1 à 396, sur lesquelles nous voulons faire une régression formulée par : $y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \dots + \beta_{27} x_{i27} + \varepsilon_i$.

Plutôt que de présenter l'ensemble des coefficients $[b_0 \ b_1 \ \dots \ b_{27}]$ obtenus par l'application de la méthode MLR, nous détaillons les résultats de l'analyse de la variance de la régression.

Coefficient de détermination R^2

Le coefficient de détermination R^2 est de 0.993, cette valeur proche de 1 permet de valider le modèle de régression linéaire. Ce résultat, qui paraît excellent, est à relativiser par le fait que le nombre de paramètres utilisés dans notre modèle (27) est relativement important (paragraphe 4.2.1.1 de ce chapitre).

Rapport de Fisher F

Le rapport de Fisher noté F est, quant à lui, de 1883 ; cette valeur relativement élevée est également un bon indicateur de la qualité du modèle. Rappelons que ce nombre F est inversement

4.2 Méthodes de régression linéaire

proportionnel à la somme des carrés des résidus (*SCR*), qui est donc relativement faible. Le test statistique, construit à partir de ce rapport de Fisher, nous donne une probabilité quasi-nulle (bien inférieure au seuil de 5%) d'avoir tous les coefficients de régression du modèle égaux à 0. La valeur élevée du rapport de Fisher, ainsi que cette probabilité quasi-nulle du test de signification globale du modèle, sont à relativiser pour la même raison qu'auparavant : le nombre élevé de paramètres du modèle.

Racine carrée de la moyenne des écarts (*RMSE*)

La valeur obtenue pour cet indicateur *RMSE* est de 0.114%. **Cette grandeur, homogène à une concentration gazeuse, permet d'estimer la précision des prédictions qu'il est possible d'obtenir d'après ce modèle.**

Test de Student

Les résultats du test de Student sont présentés dans le Tableau IV.1 pour les coefficients de régression b_i relatifs à 3 de nos capteurs. Ce tableau permet d'analyser l'importance de certains paramètres (x_i) dans le modèle de régression. Il donne la valeur de certains coefficients b_i , ainsi que la probabilité pour qu'un coefficient b_i soit nul (dernière colonne à droite). Habituellement, le test de Student, qui permet de tester l'hypothèse qu'un coefficient b_i soit nul, suppose que, si cette probabilité est supérieure à un seuil de 5%, on peut considérer que le coefficient b_i est nul, et donc que le paramètre x_i peut être rejeté du modèle de régression.

		Coefficients b_i	Probabilités de l'hypothèse $b_i=0$
Ordonnée à l'origine		$b_0=0.2$	0.01%
Capteur	Paramètre		
TGS2620	Pic	$b_1=100$	7×10^{-76}
	G _c -max	$b_2= -0.9$	30%
	G _c -moyen	$b_3= 5.5$	8%
SP31	Pic	$b_4=-25$	2×10^{-32}
	G _c -max	$b_5= 0.35$	10%
	G _c -moyen	$b_6= -1.6$	17%
...	...	b_7 à b_{24}	de 4×10^{-24} à 97%
TGS816	Pic	$b_{25}=-48$	3×10^{-6}
	G _c -max	$b_{26}= 2$	3×10^{-7}
	G _c -moyen	$b_{27}= -4$	0.2%

Tableau IV.1 Coefficients de régression relatifs aux paramètres extraits relatifs aux capteurs TGS2620, SP31 et TGS816.

Les paramètres représentatifs « Pic » des capteurs TGS2620 et SP31 ont une probabilité très faible de nullité des coefficients b_1 et b_4 , ils influencent donc très fortement le modèle ; ce qui est en accord avec les résultats de caractérisation. Par contre, la valeur négative du coefficient b_4 est assez surprenante, puisque, pour tous les capteurs, nous avons observé une évolution croissante du paramètre « Pic » avec la concentration.

Les paramètres « G_{c_max} » et « G_{c_moyen} » obtenus pour les capteurs TGS2620 et SP31 devraient être rejetés du modèle en raison des probabilités supérieures à 5% d'avoir les coefficients b_2 , b_3 , b_5 , b_6 nuls. Ces résultats, non cohérents avec la caractérisation, peuvent s'expliquer par le poids élevé des paramètres « Pic » de ces capteurs.

D'un autre côté, d'après l'analyse du test d'hypothèse nulle, tous les paramètres extraits du capteur TGS816 ont une importance non négligeable dans notre modèle alors que la caractérisation montrait que ce capteur donnait des réponses temporelles très fluctuantes aux fortes concentrations. Ces résultats non cohérents peuvent s'expliquer par la moins forte corrélation des paramètres de ce capteur avec les paramètres « Pic » des capteurs TGS2620 et SP31 qui sont prédominants dans notre modèle.

Afin de justifier nos hypothèses sur ces résultats non cohérents, nous présentons dans le Tableau IV.2 les coefficients de corrélation de l'ensemble des paramètres des capteurs TGS816, TGS2620 et SP31 avec les paramètres « Pic » des capteurs TGS2620 et SP31.

	TGS2620			SP31			TGS816		
	Pic	G_{c_max}	G_{c_moyen}	Pic	G_{c_max}	G_{c_moyen}	Pic	G_{c_max}	G_{c_moyen}
Pic de TGS2620	1	0.93	0.94	0.99	0.95	0.96	0.77	0.80	0.84
Pic de SP31	0.99	0.92	0.93	1	0.94	0.95	0.78	0.80	0.84

Tableau IV.2 Coefficients de corrélation entre les paramètres extraits des 3 capteurs TGS2620, SP31, TGS816, et les paramètres « Pic » des capteurs TGS2620 et SP31.

Ces incohérences nous ont incités à utiliser une autre méthode de régression (PLS) plus adaptée aux problèmes de multicolinéarité et au nombre élevé de variables explicatives.

4.2.2.2 Application de la régression PLS

La régression PLS est basée sur le calcul d'un certain nombre de composantes extraites de la base de données de départ et sur lesquelles s'effectue ensuite la régression. Ces composantes sont des combinaisons linéaires des paramètres initiaux. Dans le paragraphe 4.2.1.2), nous avons montré que le choix du nombre de composantes peut être déterminé en analysant l'évolution du $RMSE_CVtotal$, obtenu par validation croisée en fonction de ce nombre de composantes. La Figure IV.2 contient 20 tracés de cet indicateur $RMSE_CVtotal$ obtenus pour diverses répartitions des observations dans les $s=11$ sous-ensembles construits à partir des $l=396$ observations initiales (les 20 répartitions sont fixées de manière pseudo-aléatoire par voie logicielle).

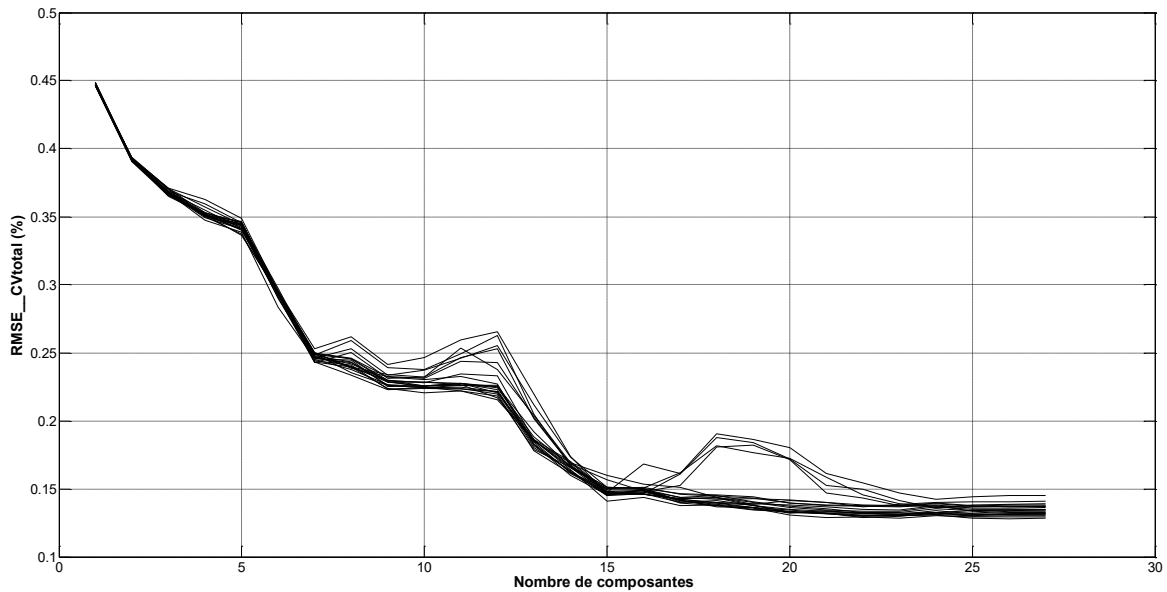


Figure IV.2 Evolution du $RMSE_CVtotal$ en fonction du nombre de composantes obtenu par des validations croisées avec $s=11$ sous-ensembles

La bonne superposition de ces 20 tracés permet de considérer que le paramètre $RMSE_CVtotal$ obtenu est « relativement » stable et indépendant de la façon dont est faite la répartition des observations dans les 11 sous-ensembles. Sur ces tracés, il y a plusieurs minima locaux en 7, 9, 15 et 17 composantes ; le choix du nombre optimal de composantes est souvent fixé au premier minimum local lorsqu'on cherche à favoriser la stabilité du modèle par rapport à la précision des prédictions (BERTRAND, 2005).

Pour évaluer la stabilité de notre modèle, nous avons analysé les dispersions des valeurs de certains coefficients de régression obtenus sur 11 sous-ensembles différents de X construits à partir des $l=396$ observations. Ces sous-ensembles de X sont construits en utilisant la technique de validation croisée k-fold. Contrairement aux études précédentes, la répartition des observations dans les 11 sous-ensembles n'est pas faite aléatoirement. Nous avons veillé à ce que chacun de ces sous-ensembles, noté $X_{\text{modèle}}$, contienne autant d'observations relatives à chacune des concentrations gazeuses, à savoir 40 observations pour chacune de 9 concentrations comprises entre 0.5 et 4.5%. L'analyse des dispersions des valeurs de chaque coefficient de régression est réalisée en calculant les écarts-types à partir des résultats obtenus pour les 11 sous-ensembles. En plus de l'analyse de ces écarts-types, nous voulons évaluer la cohérence des valeurs moyennes obtenues pour certains coefficients de régression, en les comparant aux résultats de caractérisation. Les coefficients de régression retenus dans un premier temps pour cette analyse sont ceux qui nous paraissent les plus importants, à savoir les coefficients relatifs aux capteurs TGS2620 et SP31.

Le tableau IV.3 permet d'analyser ces coefficients obtenus pour plusieurs nombres de composantes retenues :

Capteur		TGS2620			SP31		
Paramètre		Pic	G _{c-max}	G _{c-moyen}	Pic	G _{c-max}	G _{c-moyen}
7 composantes	Coefficient b _i	1.46	6.55	2.49	2.44	-0.75	2.17
	Ecart-type σ _i	0.08	0.29	0.12	0.13	0.05	0.17
9 composantes	Coefficient b _i	4.63	5.70	2.78	-1.47	-5.88	5.48
	Ecart-type σ _i	0.09	0.32	0.17	0.11	0.28	0.47
15 composantes	Coefficient b _i	75.81	-1.04	17.81	0.38	-14.96	-12.68
	Ecart-type σ _i	4.75	1.29	4.06	0.35	2.30	2.49
17 composantes	Coefficient b _i	81.73	-0.59	12.47	0.46	-22.98	-14.28
	Ecart-type σ _i	3.12	0.81	2.82	0.21	1.23	1.26

Tableau IV.3 Moyennes (b_i) et écarts-types (σ_i) des coefficients de régression pour les paramètres relatifs aux capteurs TGS2620 et SP31.

Ce tableau montre bien que les écarts-types calculés pour les différents coefficients augmentent avec le nombre de composantes choisies ; ceci confirme donc que pour limiter la dispersion des coefficients lors de la modification des observations dans la base de données servant à l'étalonnage, il est conseillé de choisir le nombre de composantes le plus faible possible. Pour 7 ou 9 composantes, tous les coefficients relatifs aux capteurs TGS2620 et SP31 ont des valeurs nettement plus importantes que leurs écarts-types. Ceci nous montre que le poids des paramètres relatifs à ces capteurs est non négligeable dans le modèle de régression, ce qui est cohérent avec les résultats de caractérisation qui plaçaient les capteurs TGS2620 et SP31 parmi les plus performants. Par contre, avec 15 ou 17 composantes, les coefficients relatifs au paramètre « G_{c-max} » du capteur TGS2620 et au paramètre « Pic » du capteur SP31 peuvent être considérés comme négligeables, car leurs valeurs sont du même ordre de grandeur que leurs écarts-types. **Le choix de 15 ou 17 composantes n'est pas le plus judicieux pour construire un modèle de régression PLS dans notre problématique.**

Pour confirmer l'intérêt du choix de 7 ou 9 composantes (plutôt que 15 ou 17), nous avons reporté dans le tableau suivant le même type d'analyse pour les coefficients de régression relatifs à d'autres capteurs : SPMW0 et TGS816. Ces 2 capteurs ont été choisis parce que, contrairement aux capteurs TGS2620 et SP31, les résultats de caractérisation montraient qu'ils ne permettaient pas une bonne discrimination des concentrations gazeuses.

Capteur		SPMW0			TGS816		
Paramètre		Pic	G _c -max	G _c -moyen	Pic	G _c -max	G _c -moyen
7 composantes	Coefficient b_i	-0.057	-0.15	-0.41	-0.54	-0.31	-0.96
	Ecart-type σ_i	0.017	0.044	0.08	0.013	0.027	0.07
9 composantes	Coefficient b_i	0.043	-0.13	0.34	0.003	-0.054	0.36
	Ecart-type σ_i	0.086	0.102	0.26	0.069	0.065	0.25
15 composantes	Coefficient b_i	-33.54	0.93	-0.95	-18.61	1.48	-4.43
	Ecart-type σ_i	4.38	0.53	1.92	2.66	0.39	1.56
17 composantes	Coefficient b_i	-35.40	0.87	-1.02	-19.97	1.04	-2.40
	Ecart-type σ_i	1.65	0.18	0.56	3.35	0.16	0.58

Tableau IV.4 Moyennes (b_i) et écarts-types (σ_i) des coefficients de régression pour les paramètres relatifs aux capteurs SPMW0 et TGS816.

Le tableau IV.4 montre bien que les coefficients liés à ces capteurs, et calculés avec 7 ou 9 composantes, sont très faibles par rapport à ceux relatifs aux capteurs TGS2620 et SP31 et peuvent être considérés comme négligeables, ce qui est cohérent avec les analyses faites lors de la caractérisation dans le chapitre 3 (AFD). Par contre avec 15 ou 17 composantes, les coefficients relatifs aux paramètres « Pic » de ces 2 capteurs présentent des valeurs trop élevées et négatives, donc le modèle est erroné. **Globalement, les résultats sont meilleurs pour 7 ou 9 composantes PLS, ce qui montre qu'il est préférable, pour assurer une meilleure stabilité du modèle, de choisir le moins de composantes possible quitte à dégrader la précision des prédictions des concentrations.**

Réduction du nombre de paramètres par suppression des données relatives aux capteurs TGS816 et SPMW0.

Les résultats du tableau IV.4 pour 7 ou 9 composantes nous laissent envisager la possibilité d'établir un modèle de régression plus performant à partir d'une base de données débarrassée des paramètres relatifs aux capteurs SPMW0 et TGS816. Nous avons donc évalué par validation croisée (k-fold validation) les performances de modèles de régression basés sur 21 paramètres provenant uniquement des 7 autres capteurs : MQ3, MQ138, SP31, SPAQ1, TGS2620, TGS822 et TGS880. La figure suivante montre l'évolution du $RMSE_{CVtotal}$, en fonction du nombre de

composantes, calculé par validation croisée, avec 20 répartitions pseudo-aléatoires des observations dans $s=11$ sous-ensembles.

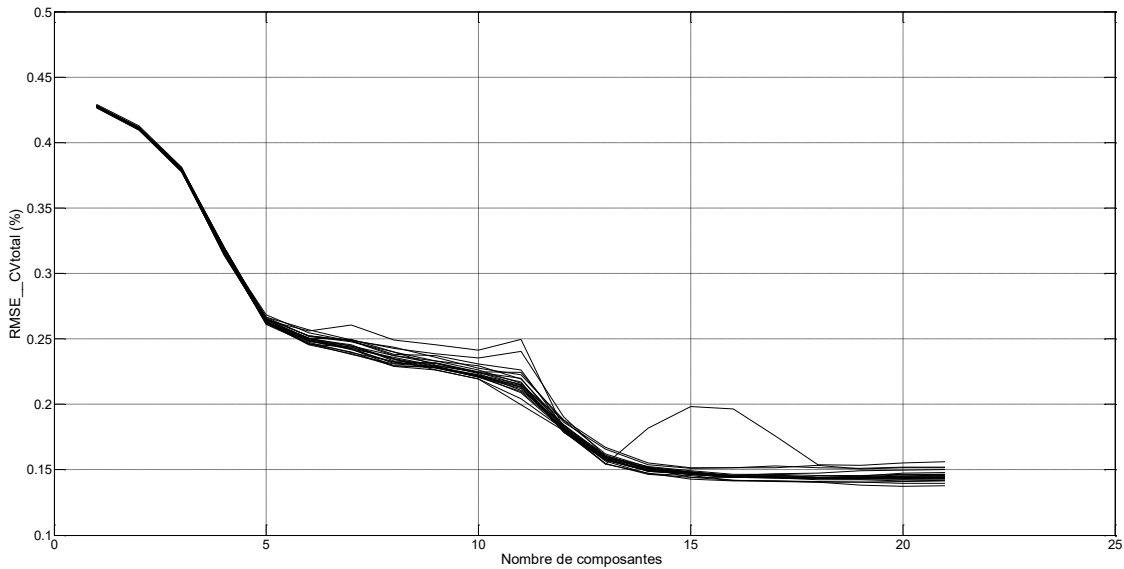


Figure IV.3 Evolution du $RMSE_CVtotal$ en fonction du nombre de composantes, obtenu par des validations croisées des différentes répartitions des observations dans $s=11$ sous-ensembles

La comparaison des Figure IV.2 et Figure IV.3 montre qu'on obtient un $RMSE_CVtotal$ proche de 0.25% avec seulement 5 composantes plutôt que 7, lorsqu'on supprime les informations des capteurs TGS816 et SPMW0. **Les paramètres représentatifs de ces deux capteurs seront donc retirés de la matrice d'apprentissage X dans la suite de nos études.** Nous avons ensuite tenté de rendre le modèle de régression encore plus stable, sans dégrader la précision des prédictions : les dérives des paramètres extraits des capteurs vont être corrigées par la méthode de correction orthogonale des signaux, avant l'application de la méthode de régression PLS.

4.3. Correction des dérives des paramètres par la méthode OSC (Orthogonal Signal Correction)

Contrairement aux méthodes de correction des dérives univariées (traitements différentiels, relatifs ou fractionnels de la conductance), utilisées dans le chapitre 3 pour transformer individuellement les réponses de chaque capteur, la méthode OSC fait partie des méthodes multivariées qui traitent globalement l'ensemble des données récoltées sur la matrice de capteurs (Di Carlo and Falasconi, 2011). La Figure IV.4 permet de visualiser la dérive des paramètres en utilisant une méthode multivariée non supervisée comme l'analyse en composantes principales (ACP) : une concentration n'est pas représentée par un seul point, mais par un nuage de points assez dispersés.

4.3 Correction des dérives des paramètres par la méthode OSC (Orthogonal Signal Correction)

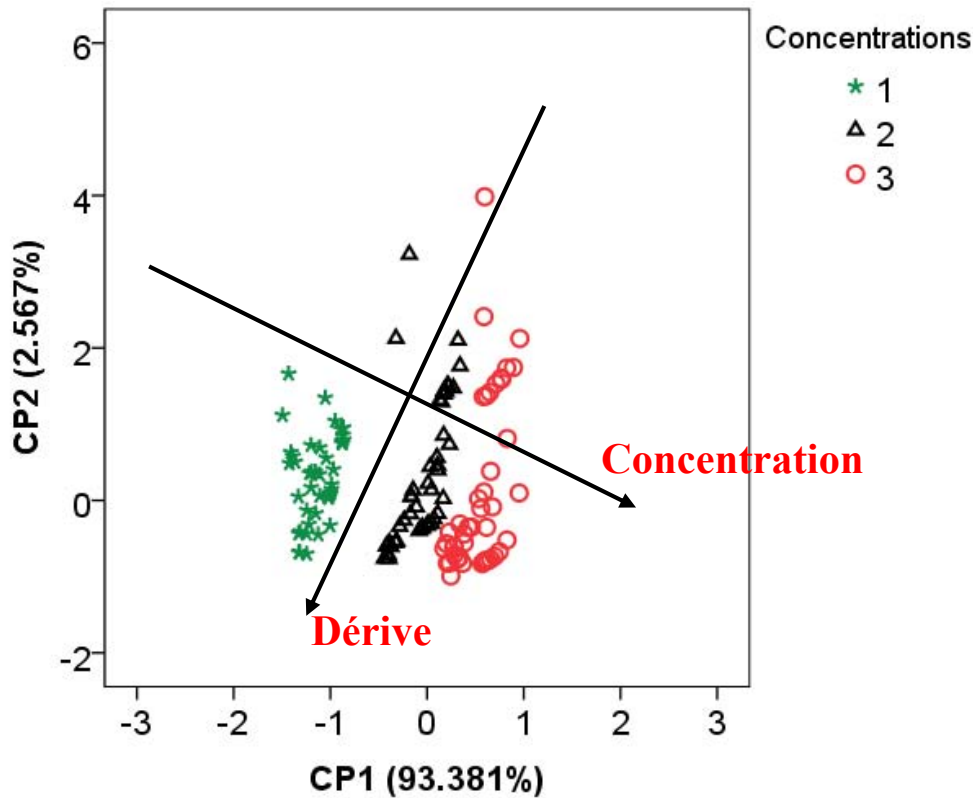


Figure IV.4 Discrimination de 3 concentrations gazeuses à partir de la projection d'observations sur les 2 premières composantes CP1 et CP2

4.3.1 Principe de la méthode OSC

La correction orthogonale des signaux a été utilisée la première fois par Wold et al. (Wold et al., 1998), pour éliminer des fluctuations systématiques présentes dans des spectres infra rouges. Padilla et al. (Padilla et al., 2010) ont ensuite appliqué la correction OSC pour compenser les dérives des capteurs de gaz. Parmi toutes les méthodes multivariées couramment utilisées pour corriger les dérives des capteurs de gaz (Correction des Composantes CC, Correction des Dérives Multiplicatives MDC, Analyse en Composantes Indépendantes ICA ...), la méthode OSC a été retenue, car simple à mettre en œuvre, et très performante pour des bases de données restreintes (Gutierrez-Osuna, 2003; Padilla et al., 2010). Le principe de cette méthode repose sur la correction de la matrice de données X provenant des capteurs : on supprime de cette matrice les informations jugées non pertinentes, car non corrélées aux concentrations gazeuses contenues dans le vecteur colonne Y. Le critère, définissant l'information non pertinente à retirer de X, est donné par la condition d'orthogonalité de celle-ci par rapport au vecteur Y. La Figure IV.5 illustre ce principe.

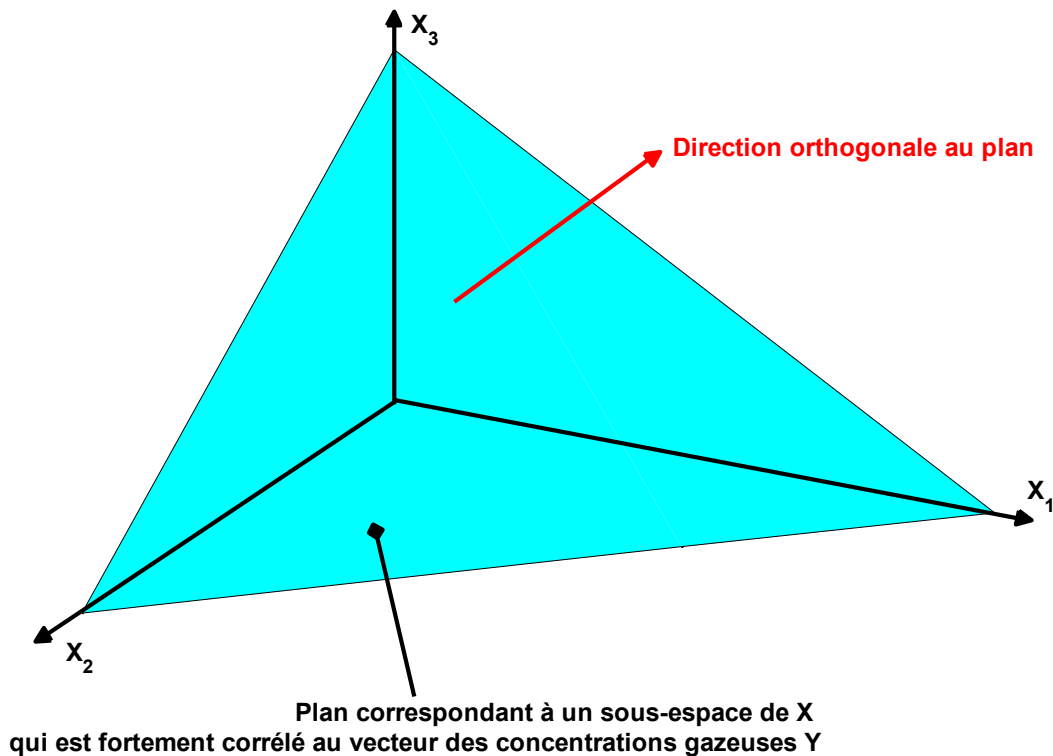


Figure IV.5 Principe de la correction OSC

En pratique, la méthode OSC va ressembler à la régression PLS, dans la mesure où des variables latentes contenues dans la matrice T vont être calculées à partir de X, en appliquant : $T=XW$ (équation IV.5), mais la matrice de poids W va être calculée différemment. En effet, contrairement à la régression PLS, où la matrice des poids W était calculée pour maximiser la covariance entre X et Y, la matrice W recherchée pour la méthode OSC est celle qui minimise cette covariance, de façon à se rapprocher le plus possible de la condition d'orthogonalité entre T et Y. La procédure de calcul des variables latentes contenues dans T diffère également, dans la mesure où les composantes (colonnes de T) sont calculées de manière itérative ; chacune de ces composantes sera notée T_i , avec i allant de 1 à n (n :le nombre de facteurs OSC contenant des informations orthogonales ou faiblement corrélées aux concentrations gazeuses), que l'on souhaite soustraire à X. Les données corrigées sont déterminées par la formule :

$$X_{osc} = X - \sum_{i=1}^n T_i P_i' \quad \text{Equation IV.10}$$

Ces facteurs OSC sont définis par le produit de T_i par une matrice contenant des poids notée P_i . Le retrait de ces facteurs OSC ne modifie nullement la taille de la matrice X (la matrice corrigée X_{osc} aura la même taille que X), la méthode OSC réalise uniquement un filtrage statistique de nos données. En pratique, plusieurs algorithmes (Fearn, 2000; Sjöblom et al., 1998; Westerhuis et al., 2001) permettent le calcul des variables latentes T_i et des poids associés P_i ; nous avons utilisé l'algorithme de Wise (Wise and Gallagher, n.d.) (annexe II). Le choix du nombre de facteurs OSC (n) à retirer de X est réalisé à partir des essais successifs, de manière à améliorer la précision des prédictions. Le but est de minimiser le $RMSE_{CVtotal}$, sans pour autant perdre trop d'informations contenues dans X.

4.3 Correction des dérives des paramètres par la méthode OSC (Orthogonal Signal Correction)

4.3.2 Application de la méthode OSC

La correction OSC permet de corriger les dérives qui apparaissent dans les paramètres extraits des réponses des capteurs, principalement dues à une régénération incomplète de ceux-ci. Nous gardons 7 capteurs, et appliquons cette correction à une matrice X ne contenant plus que 21 paramètres représentatifs, et nous cherchons à garder un $RMSE_CVtotal$ proche de 0.25% avec une régression PLS sur 5 ou 6 composantes.

Dans la Figure IV.6 nous montrons l'évolution du $RMSE_CVtotal$ en fonction du nombre de composantes choisi pour la régression PLS, avant correction OSC puis après correction (avec $n=1$ ou 2 facteurs OSC).

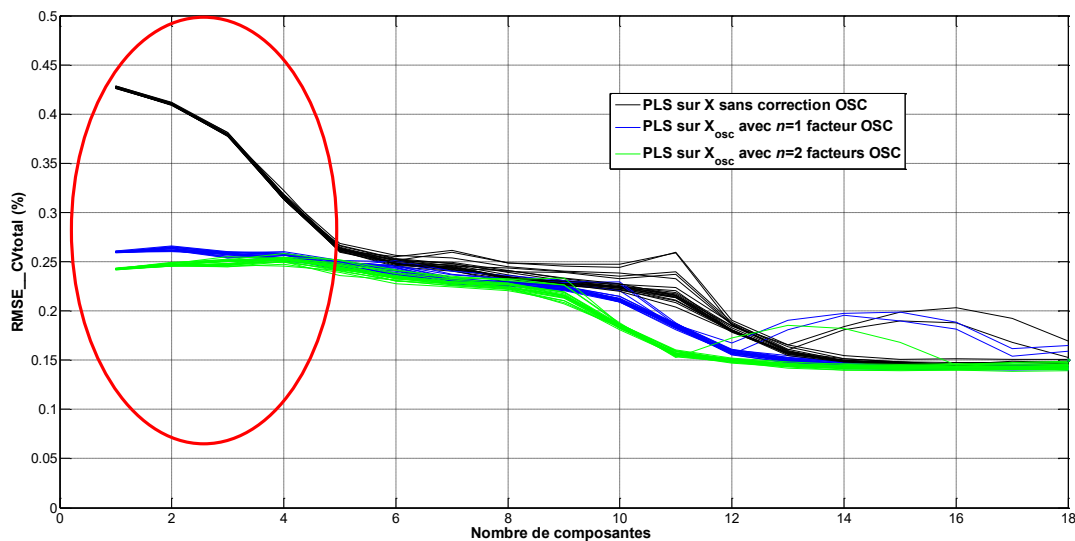


Figure IV.6 Evolution du $RMSE_CVtotal$ en fonction du nombre de composantes avec et sans correction OSC

La première information à retirer de cette figure est que la correction OSC permet une forte réduction du $RMSE_CVtotal$ pour des modèles de régression PLS basés sur 1 à 5 composantes (ellipse rouge). Nous constatons ainsi qu'il est possible d'effectuer une régression PLS sur 1 ou 2 composantes tout en gardant un $RMSE_CVtotal$ de 0.25%, ce qui nous garantit une excellente stabilité des coefficients de régression et donc la robustesse de ce modèle de régression.

La différence entre une correction OSC effectuée sur $n=1$ facteur OSC (courbes en bleu) et $n=2$ facteurs OSC (courbe en vert) est très faible. Des corrections de plus de 2 facteurs OSC n'apportent pas d'amélioration significative, nous limiterons donc à 2 le nombre de facteurs OSC soustraits à X.

Afin de visualiser l'amélioration apportée par la correction OSC sur les 2 premières composantes calculées par PLS, nous présentons sur la figure suivante les nuages de points correspondant aux projections des observations de la base de données sur ces 2 axes.

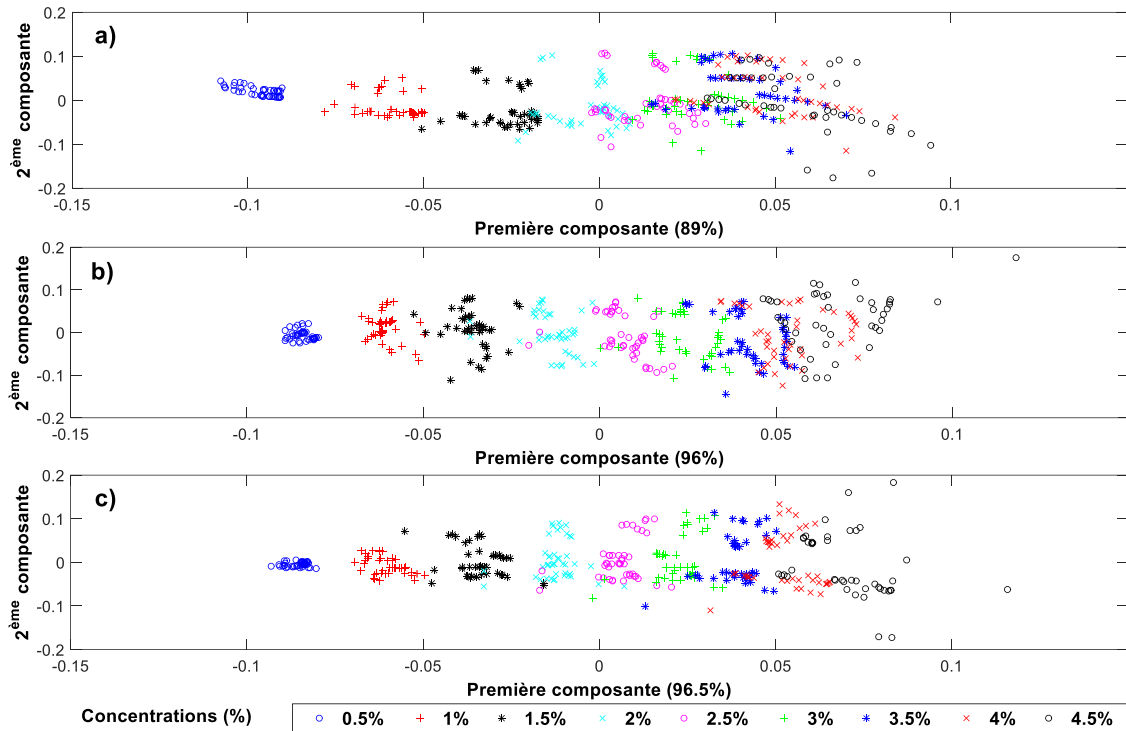


Figure IV.7 Discrimination des différentes concentrations gazeuses à partir de la projection des observations sur les 2 premières composantes PLS.

- a) sans correction OSC
- b) avec correction OSC de $n=1$ facteur
- c) avec correction OSC de $n=2$ facteurs

La Figure IV.7 montre une meilleure séparation des concentrations supérieures à 2% lorsqu'on applique la correction OSC surtout avec $n = 2$. Comme on peut le voir sur les axes horizontaux de cette figure, le pourcentage de variance expliquée de la première composante PLS passe de 89 à 96%, après correction OSC. Cette augmentation s'explique par la plus forte densité d'informations pertinentes contenues dans X au niveau de cette première composante PLS.

Pour évaluer l'impact de la correction OSC sur les paramètres représentatifs extraits des capteurs, nous avons choisi de représenter l'évolution de ces paramètres corrigés en fonction des concentrations.

4.3 Correction des dérives des paramètres par la méthode OSC (Orthogonal Signal Correction)

Evolution des paramètres représentatifs corrigés en fonction des concentrations

Dans la Figure III-14 du chapitre 3, nous avons tracé les évolutions des paramètres « G_{c-max} », « Pic » et « $G_{c-moyen}$ » du capteur TGS2620 en fonction de la concentration gazeuse. Sur la figure suivante nous reportons les mêmes paramètres avec et sans correction afin de visualiser l'apport de la méthode OSC sur ces courbes d'étalonnage.

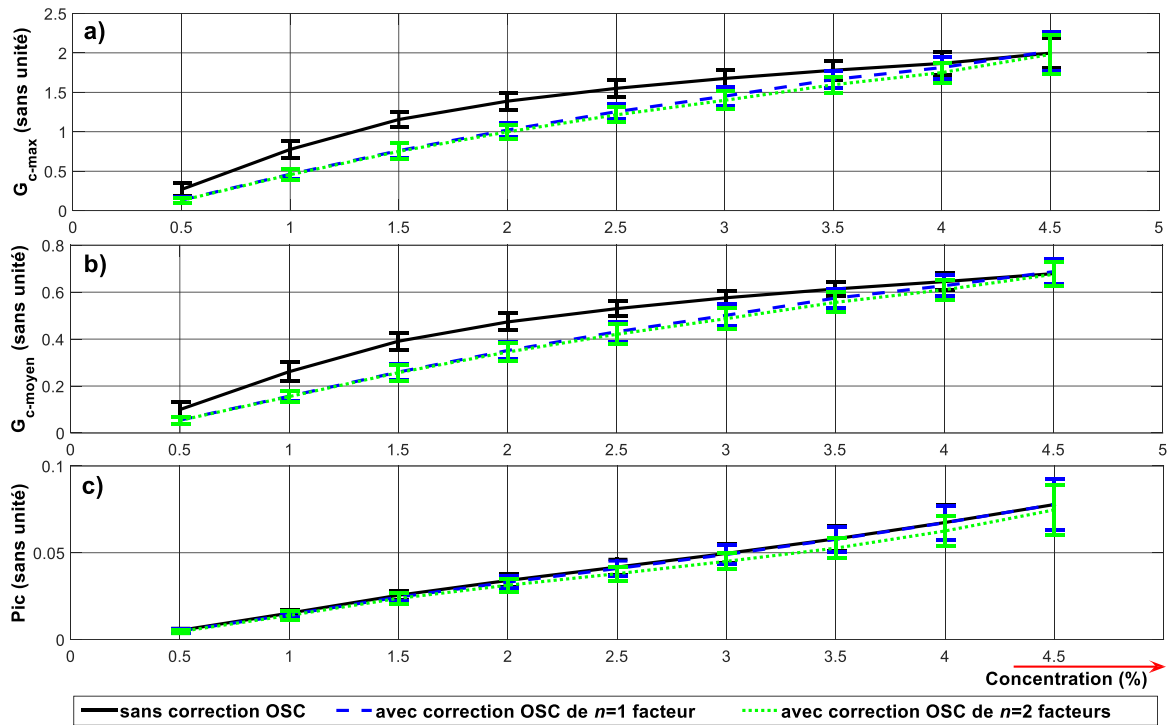


Figure IV.8 Analyse des courbes d'étalonnage pour le capteur TGS2620 avec et sans correction OSC. Evolution de chacun des trois paramètres choisis en fonction des concentrations, **a)** « G_{c-max} » ; **b)** « $G_{c-moyen}$ » ; **c)** « Pic »

La Figure IV.8 montre que la correction OSC entraîne une linéarisation des courbes d'étalonnage, ce qui a pour effet d'améliorer le pouvoir discriminant des paramètres « G_{c-max} » et « $G_{c-moyen}$ ». Au niveau du paramètre « Pic » du capteur TGS2620, la courbe d'étalonnage est très peu modifiée par la correction OSC. Le faible apport de la correction OSC pour ce paramètre représentatif provient en grande partie du calcul de la dérivée de la réponse temporelle, nécessaire à la détermination de ce paramètre « Pic ».

L'effet de la correction (linéarisation) s'observe sur les courbes d'étalonnages pour chacun des trois paramètres représentatifs de tous les capteurs ; ce que nous constatons sur la Figure IV.9 pour le capteur SP31.

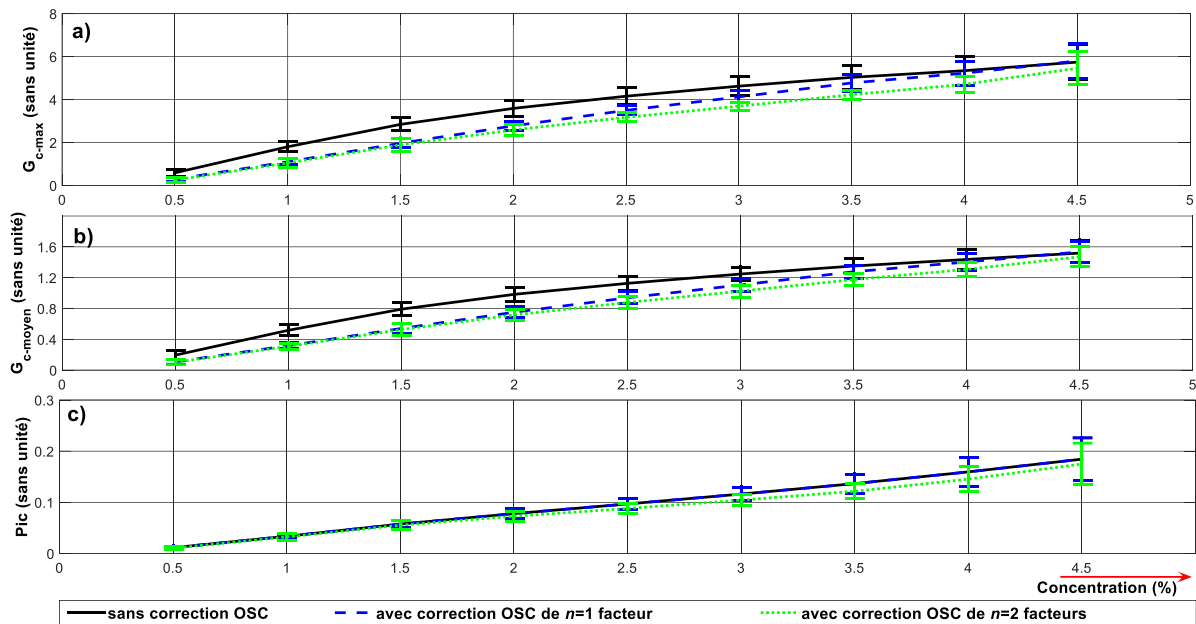


Figure IV.9 Analyse des courbes d'étalonnage pour le capteur SP31 avec et sans correction OSC. Evolution de chacun des paramètres en fonction des concentrations, **a)** « G_{c-max} » ; **b)** « $G_{c-moyen}$ » ; **c)** « Pic »

Cet effet de correction par OSC offre très peu de différences selon le choix de $n=2$ ou $n=1$. D'autre part, comme tous les paramètres représentatifs corrigés évoluent quasi-linéairement avec la concentration, il est plus facile de définir une seule composante performante PLS qui est la combinaison linéaire de l'ensemble des 21 paramètres corrigés. Ceci justifie à posteriori le choix d'un modèle linéaire de régression (PLS).

Pour juger de la stabilité du modèle de régression PLS construit sur une seule composante après correction OSC, nous allons analyser les coefficients de régression obtenus sur les paramètres des 7 capteurs retenus.

Analyse de la stabilité du modèle de régression – étude des coefficients de régression

Sachant qu'un modèle de régression PLS est d'autant plus stable que le nombre de composantes sur lequel il s'établit est faible, nous pouvons supposer que les coefficients de régression obtenus à partir d'un modèle de régression PLS, basé sur une seule composante après correction OSC, est très stable. Pour évaluer la stabilité de ces coefficients, nous avons calculé 11 séries de coefficients obtenus à partir des mêmes 11 sous-ensembles différents de X en utilisant la technique de validation croisée (k-fold). L'analyse des dispersions des valeurs de chaque coefficient de régression est réalisée en calculant les écarts-types (σ_i) à partir des résultats obtenus pour ces 11 sous-ensembles. En plus de l'analyse des écarts-types, nous évaluons la cohérence des valeurs moyennes des coefficients de régression (c_i) (tableau IV-5).

4.3 Correction des dérives des paramètres par la méthode OSC (Orthogonal Signal Correction)

Ordonnée à l'origine		Coefficient c_i	Ecart-types σ_i
Capteur	Paramètre		
TGS2620	Pic	0.004	1×10^{-4}
	G _{c-max}	0.120	1×10^{-3}
	G _{c-moyen}	0.041	4×10^{-4}
SP31	Pic	0.010	3×10^{-4}
	G _{c-max}	0.337	4×10^{-3}
	G _{c-moyen}	0.091	3×10^{-4}
SPAQ1	Pic	0.005	1×10^{-4}
	G _{c-max}	0.263	3×10^{-3}
	G _{c-moyen}	0.079	1×10^{-3}
MQ138	Pic	0.002	4×10^{-5}
	G _{c-max}	0.119	8×10^{-4}
	G _{c-moyen}	0.046	4×10^{-4}
MQ3	Pic	0.001	8×10^{-5}
	G _{c-max}	0.093	2×10^{-3}
	G _{c-moyen}	0.040	4×10^{-4}
TGS822	Pic	0.002	7×10^{-5}
	G _{c-max}	0.109	2×10^{-3}
	G _{c-moyen}	0.044	5×10^{-4}
TGS880	Pic	0.001	4×10^{-5}
	G _{c-max}	0.083	7×10^{-4}
	G _{c-moyen}	0.032	2×10^{-4}

Tableau IV.5 Moyennes (c_i) et écart-types (σ_i) des coefficients de régression calculés à partir des 11 sous-ensembles de X pour une régression PLS avec 1 seule composante après correction avec $n=2$ facteurs OSC

Les faibles valeurs des écart-types reportés dans le Tableau IV.5 prouvent la stabilité des coefficients de régression et donc la robustesse de notre modèle. Bien sûr, certains coefficients sont également très faibles, mais ils sont toujours largement supérieurs aux écart-types associés, nous pouvons donc en conclure que le poids de certains paramètres est très faible, sans pour autant être totalement négligeable. Parmi les coefficients, nous constatons que ceux relatifs au paramètre « Pic » sont toujours très faibles (inférieur ou égal à 0.01), et ceci pour tous les capteurs (même les capteurs TGS2620 et SP31). La diminution du poids des paramètres « Pic » peut s'expliquer par le fait que les courbes d'étalonnage des autres paramètres « G_{c-max} » et « G_{c-moyen} » ont été linéarisées par la correction OSC, ce qui accroît leur pouvoir discriminant, d'autant plus que les valeurs de ces paramètres sont plus élevées (voir Figure IV.8 et Figure IV.9). Les coefficients relatifs aux paramètres « G_{c-max} » sont les plus élevés (supérieurs à 0.08), ils sont particulièrement importants pour les capteurs SP31 et SPAQ1, qui sont très sensibles à l'huile essentielle de pin. Pour tous les autres capteurs (TGS2620, TGS822, TGS880, MQ138 et MQ3), les valeurs des coefficients sont très voisines de:

$c_i \approx 0.001$ à 0.004 pour « Pic »

$c_i \approx 0.08$ à 0.12 pour « G_{c-max} »

$c_i \approx 0.03$ à 0.05 pour « $G_{c-moyen}$ »

Par conséquent, nous pouvons affirmer que le filtrage opéré par la correction OSC a permis de lisser les divergences qui existaient auparavant entre les performances des différents capteurs. C'est ce qui explique les faibles différences entre les valeurs obtenues pour nos coefficients de régression. Nous pouvons aussi remarquer que tous les coefficients sont à présents positifs, ce qui est plus logique puisque toutes les courbes d'étalonnage des différents paramètres ont une pente positive.

Les résultats obtenus en appliquant la correction OSC montrent l'intérêt de cette méthode pour obtenir un modèle stable.

Par contre la précision des prédictions n'a pas pu être améliorée, nous gardons un $RMSE_CV_{total}$ de 0.25%. Cette valeur de 0.25% constitue un indicateur global qui permet de comparer les précisions de différents modèles de régression, mais ne nous permet pas de juger des intervalles de confiance que l'on peut définir autour de la prédiction d'une concentration particulière. Une manière de visualiser qualitativement la qualité des prédictions, sans avoir à définir formellement ces intervalles de confiance, consiste à reporter les valeurs des prédictions obtenues par validation croisée en fonction des concentrations réelles. Une manière de visualiser qualitativement la qualité des prédictions, sans avoir à définir formellement ces intervalles de confiance, consiste à représenter les valeurs de toutes les prédictions obtenues par validation croisée en fonction des concentrations réelles.

Visualisation de la précision des prédictions

Cette procédure de calcul a été mise en place pour répondre aux conditions réelles d'application de la correction OSC qui, bien que basée sur une base de données d'apprentissage, doit pouvoir s'appliquer à toute nouvelle mesure.

Nous allons à présent appliquer la correction OSC sur $X_{modèle}$ et reporter les facteurs OSC obtenus sur les observations servant de test : $X_{valider}$. Par concentration étudiée, sur les 44 mesures effectuées, 40 servent pour $X_{modèle}$, les 4 autres servent pour $X_{valider}$. On applique ensuite un roulement (validation croisée) de la répartition des mesures. Donc cette procédure est répétée 11 fois de façon à réaliser les prédictions pour la totalité des 11 sous-ensembles. La figure IV-10 présente toutes les prédictions ou concentrations estimées en fonction des concentrations gazeuses utilisées dans notre étude, à savoir les valeurs allant de 0.5 à 4.5% par pas de 0.5%.

4.3 Correction des dérives des paramètres par la méthode OSC (Orthogonal Signal Correction)

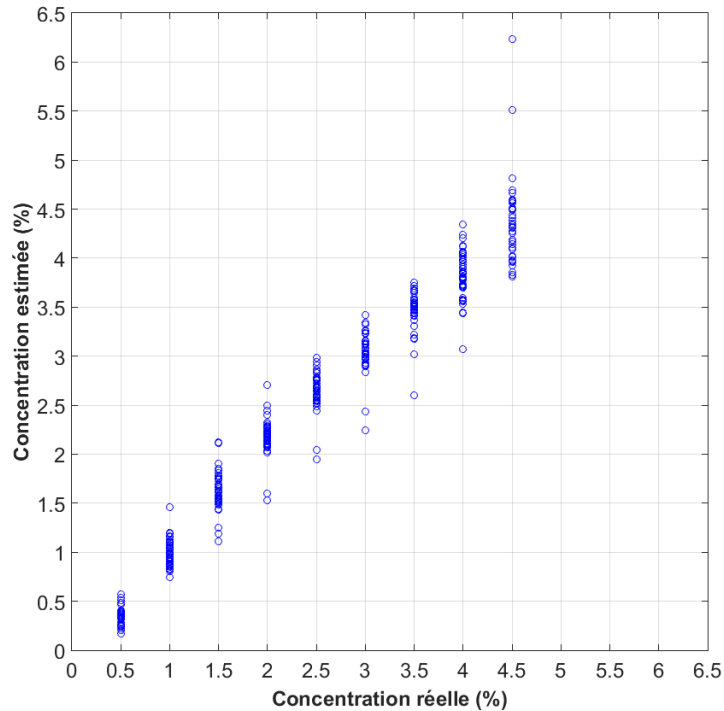


Figure IV.10 Représentation des prédictions ou concentrations estimées par notre modèle en fonction des concentrations réelles, **avec correction OSC**

On observe une dégradation de la précision des prédictions avec l'augmentation de la concentration gazeuse à partir de 2%, déjà constatée lors de la caractérisation. Au niveau statistique, ce phénomène est à rattacher à l'évolution de la première composante PLS en fonction des concentrations, qui a été représentée dans la Figure IV.7-c. Nous avons alors déjà remarqué la difficulté de différencier les concentrations supérieures à 2% sur ces nuages de points, même si la discrimination est meilleure lorsqu'on applique la correction OSC avec $n=1$ ou 2 facteurs OSC.

Pour montrer l'intérêt de la correction OSC, nous pouvons, à titre de comparaison, tracer les concentrations estimées à partir d'un modèle PLS basé sur une seule composante mais sans correction.

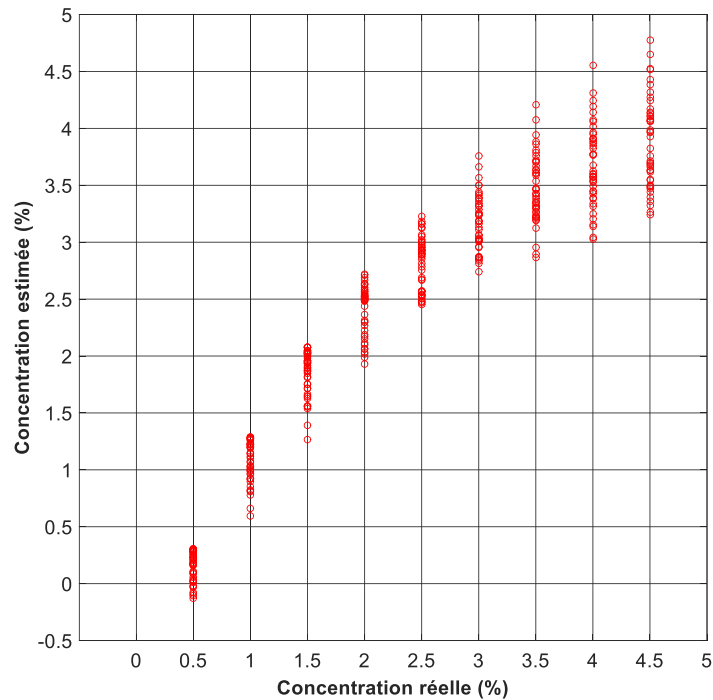


Figure IV.11 Représentation des prédictions ou concentrations estimées par un modèle de régression PLS à une composante **sans correction OSC**

La comparaison des Figure IV.10 et Figure IV.11 montre que la correction OSC apporte une meilleure discrimination des fortes concentrations, si l'on considère des modèles de régression PLS bâtis sur une seule composante : on observe une amélioration au niveau des fortes concentrations.

Il est possible également de chiffrer cette amélioration en comparant les $RMSE_{CVtotal}$ obtenus dans les 2 cas, où on obtient :

0.25% pour un modèle avec correction OSC de $n=2$ facteurs,

0.43% pour un modèle sans correction OSC.

Ces deux valeurs sont conformes à ce que l'on peut retrouver dans la Figure IV.6.

Ces résultats de comparaison valident la méthode de correction. Celle-ci est relativement robuste parce que la base de données d'apprentissage ($X_{modèle}$) est suffisamment représentative des dérives pour pouvoir s'appliquer aux observations servant au test ($X_{valider}$).

Le but de ce travail de thèse étant de mesurer des concentrations gazeuses pour pouvoir réguler une concentration souhaitée, nous avons cherché à améliorer encore la précision des prédictions, sans dégrader l'excellente stabilité de notre modèle.

Nous allons ainsi repartir sur d'autres bases de données, non plus fondées sur l'extraction de paramètres représentatifs issus des réponses temporelles des capteurs, mais sur la totalité de chacun des échantillons prélevés sur ces réponses. Nous développons cette nouvelle approche dans le paragraphe suivant.

4.4. Construction de modèles de régression à partir des réponses temporelles des capteurs

La prise en compte de l'intégralité de chaque réponse temporelle est possible car nos signaux sont de durée relativement courte (425s). Ceux-ci étant échantillonnés à une fréquence de 1Hz, le nombre de données à traiter sera donc de 425 échantillons par capteur, à la place des 3 paramètres représentatifs utilisés précédemment. Le volume de données à traiter sera donc plus important, mais reste raisonnable pour effectuer le calcul en des temps relativement courts.

La nouvelle matrice X servant à construire les modèles de régression sera constituée de $7 \times 425 = 2975$ colonnes avec les 7 capteurs suivants : TGS2620, SP31, SPAQ1, MQ138, MQ3, TGS822, TGS880. Le nombre de lignes reste inchangé et égal à 44×9 concentrations = 396 observations (ensemble des observations).

Avant d'analyser les performances en précision et stabilité des modèles de régression construits à partir de ces nouvelles données, nous allons vérifier que la méthode OSC permet de corriger les dérives des signaux avant d'appliquer la méthode PLS.

4.4.1 Apport de la correction OSC sur les premières composantes PLS

Pour juger de l'apport de la correction OSC sur les composantes PLS, nous avons représenté (Figure IV.12), l'évolution du $RMSE_CVtotal$ (avec et sans correction) en fonction du nombre de composantes choisi pour la régression PLS. Cette figure contient 3 séries de 20 tracés (20 répartitions fixées de manière pseudo-aléatoire par voie logicielle) de cet indicateur obtenus par validation croisée pour diverses répartitions des observations dans $s=11$ sous-ensembles construits à partir des $l=396$ observations initiales. Les tracés en bleu et en vert sont obtenus en appliquant la correction OSC avec $n=1$ ou 8 facteurs.

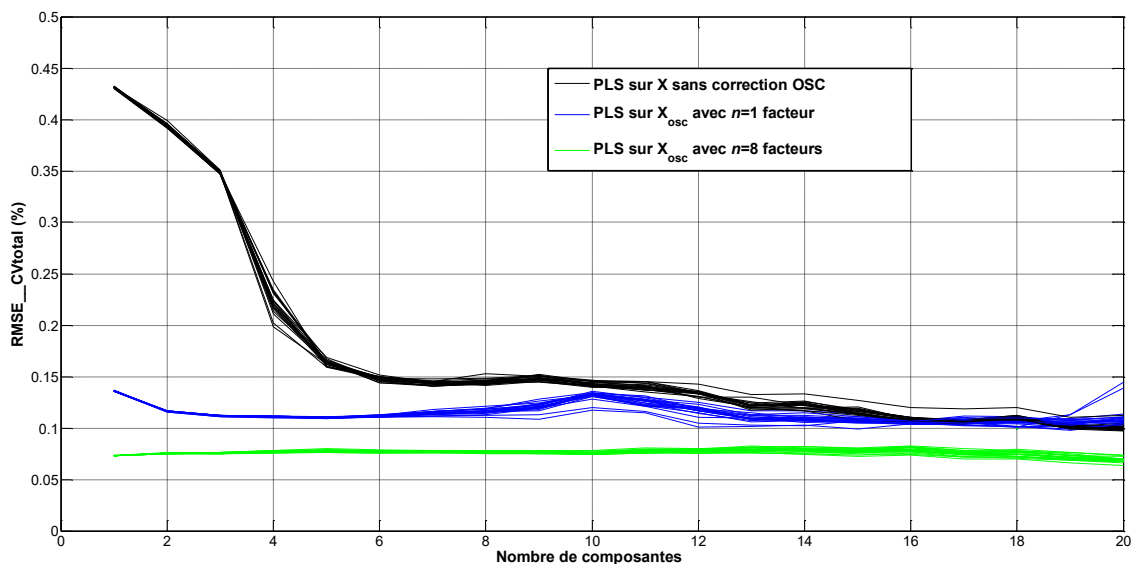


Figure IV.12 Evolution du $RMSE_CVtotal$ en fonction du nombre de composantes avec et sans correction OSC, intégralité de la réponse temporelle prise en compte

En comparant les Figure IV.12 et Figure IV.6, nous constatons des courbes beaucoup moins dispersées, ce qui démontre déjà l'intérêt d'exploiter l'intégralité des réponses des capteurs pour obtenir une meilleure stabilité des coefficients de régression. D'autre part, le $RMSE_CVtotal$ est passé de 0.25% (Figure IV.6) à 0.1% (Figure IV.12). Nous avons donc réussi à améliorer la précision des prédictions et la stabilité des modèles de régression PLS avec correction OSC.

On voit aussi, sur la Figure IV.12, qu'en augmentant le nombre de facteurs retranchés à X ($n=8$ au lieu de 1) pour calculer X_{osc} , qu'il est possible de diminuer la valeur de $RMSE_CVtotal$ à moins de 0.08%. Pour n supérieur à 8, la précision des prédictions ne peut plus être améliorée, nous considérerons par la suite que ce nombre ($n=8$) est la valeur optimale pour appliquer la correction OSC.

La Figure IV.13 permet de visualiser l'amélioration apportée par la correction OSC sur les 2 premières composantes calculées par PLS :

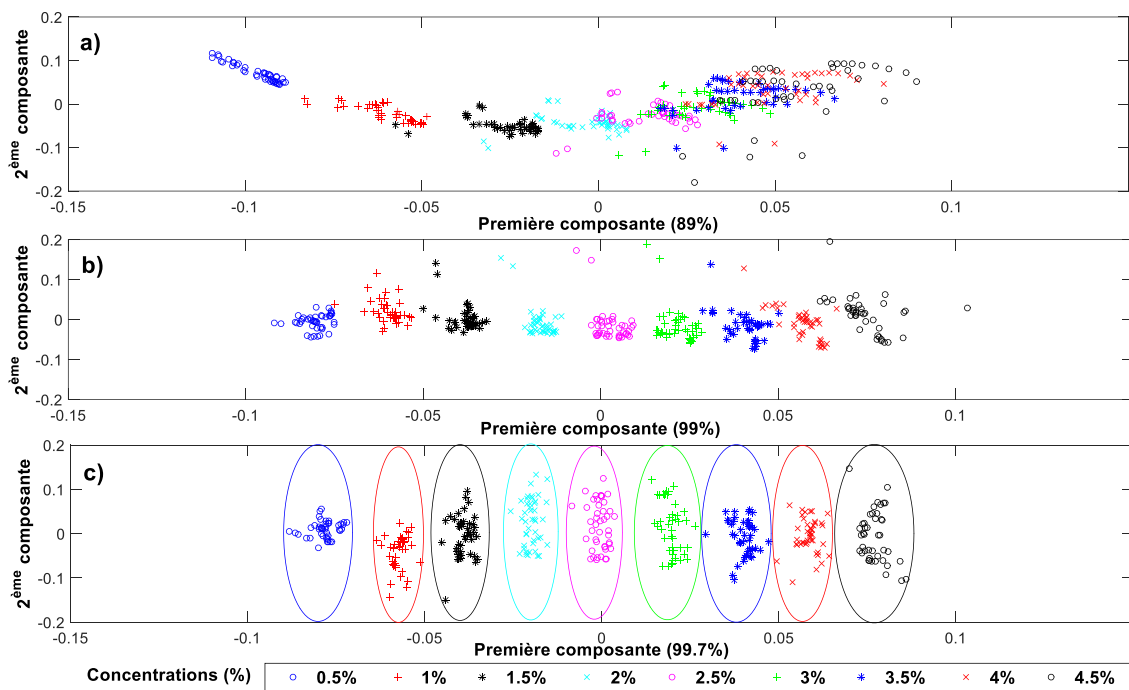


Figure IV.13: Discrimination des différentes concentrations gazeuses à partir de la projection des observations sur les 2 premières composantes PLS.

- a) sans correction OSC
- b) avec correction OSC de $n=1$ facteur
- c) avec correction OSC de $n=8$ facteurs

Elle montre la parfaite séparation des concentrations gazeuses obtenue lorsqu'on applique la correction OSC avec $n=8$ facteurs. **La correction des dérives par la méthode OSC permet de différencier parfaitement les diverses concentrations gazeuses utilisées dans notre étude (de 0.5 à 4.5% par pas de 0.5%).** La variance expliquée (en pourcent) de la première composante (axes horizontaux) atteint 99% pour $n=1$ facteur et même 99,7% pour $n=8$. **Près de 100% des informations pertinentes contenues dans X sont donc portées au niveau de la première**

4.4 Construction de modèles de régression à partir des réponses temporelles des capteurs

composante PLS. Nous avons obtenu une linéarité presque parfaite grâce à la correction OSC.

Après ces résultats très satisfaisants, nous avons voulu illustrer a posteriori l'impact de la correction OSC sur les réponses temporelles des capteurs, qui sont les signaux d'entrée du système.

4.4.2 Apport de la correction OSC sur les réponses temporelles des capteurs

On voit sur la Figure IV.14 les réponses temporelles (44 par concentration) non corrigées et corrigées avec $n=1$ et $n=8$ facteurs OSC du capteur TGS2620 pour 4 concentrations gazeuses : 1, 2, 3 et 4%. Par souci de visibilité nous n'avons retenu que 4 concentrations sur les 9 utilisées auparavant.

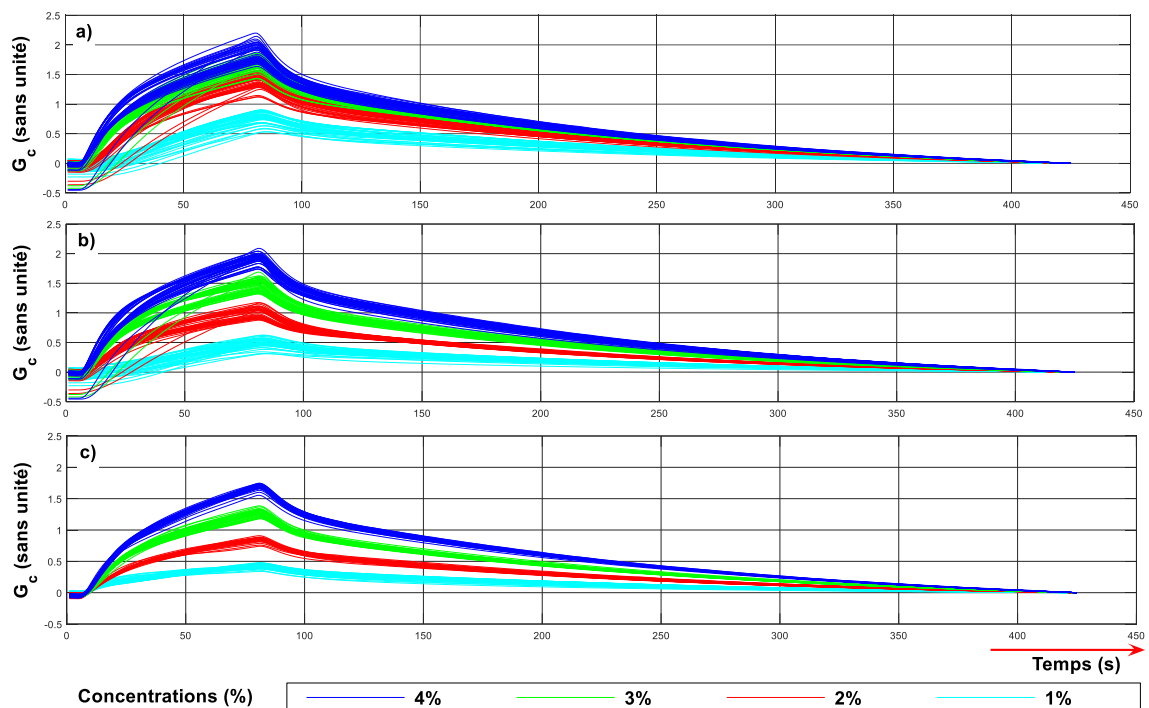


Figure IV.14: Réponses temporelles (conductance corrigée : G_c) du capteur TGS2620 pour 4 concentrations gazeuses (1, 2, 3 et 4%)

- a) sans correction OSC
- b) avec correction OSC de $n=1$ facteur
- c) avec correction OSC de $n=8$ facteurs

On observe une parfaite séparation de ces réponses temporelles dans le cas d'une correction avec $n=8$ facteurs. La correction des dérives de ces réponses est traitée avec succès. Cependant l'augmentation du nombre de facteurs OSC (n) entraîne une diminution de l'amplitude des réponses temporelles. Il faut donc trouver un compromis entre la sensibilité et la correction de la dérive des capteurs.

La Figure IV.15 permet de vérifier cette amélioration grâce à la correction OSC pour le capteur SP31 qui présente une forte sensibilité à l'huile essentielle de pin.

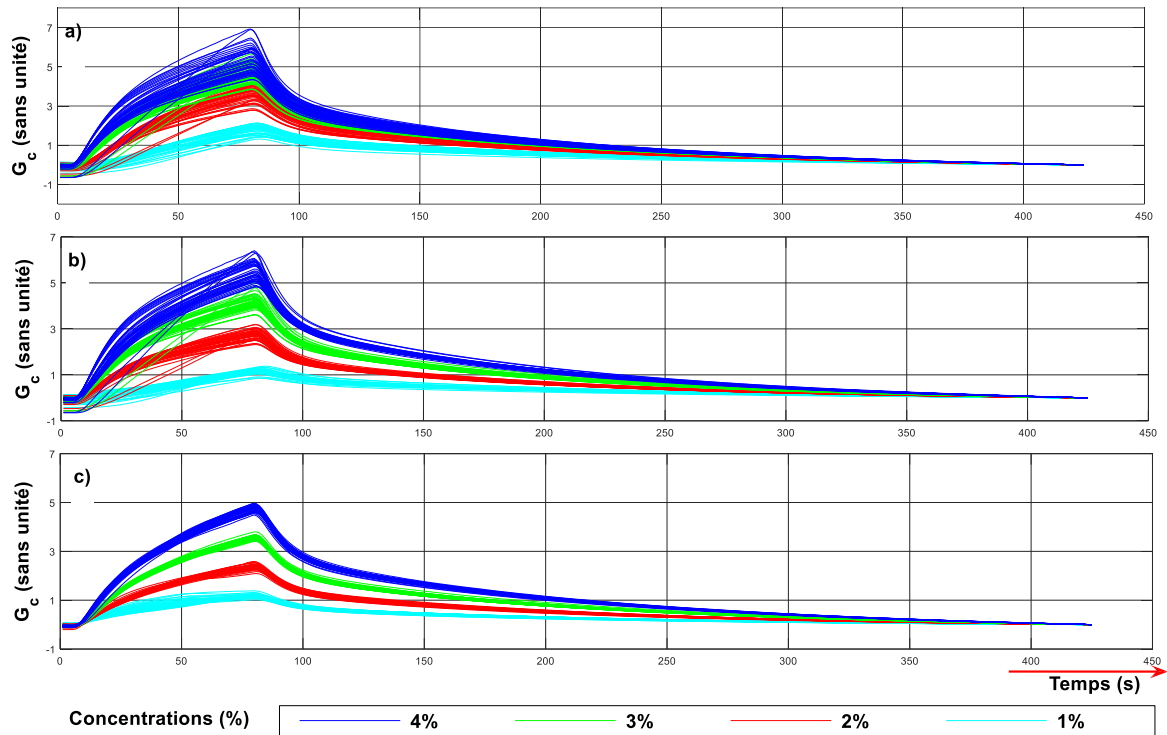


Figure IV.15: Réponses temporelles (conductance corrigée : G_c) du capteur SP31 pour 4 concentrations gazeuses (1, 2, 3 et 4%)

- a) sans correction OSC
- b) avec correction OSC de $n=1$ facteur
- c) avec correction OSC de $n=8$ facteurs

La Figure IV.15 confirme la parfaite séparation des réponses temporelles de ce capteur correspondant aux 4 concentrations retenues, même pour les plus élevées. On note une amplitude des réponses plus importante pour ce capteur que pour le TGS2620 (conforme à la caractérisation).

Devant les résultats obtenus en utilisant la totalité des points de mesures, nous allons approcher l'application pratique en utilisant des données d'apprentissage ($X_{modèle}$) et des données de test ($X_{valider}$).

4.4.3 Précision des modèles de régression PLS avec correction OSC analysée par validation croisée

Pour réaliser les prédictions avec le modèle de régression PLS basé sur 1 composante après correction OSC ($n=8$ facteurs), nous avons adopté la technique de validation croisée avec $s=11$ sous-ensembles comme précédemment. Les prédictions sont donc réalisées sur 1 sous-ensemble test à partir d'un modèle établi à partir des données des 10 autres sous-ensembles. Cette procédure est répétée 11 fois de façon à réaliser les prédictions pour l'ensemble des 11 sous-ensembles. La

4.4 Construction de modèles de régression à partir des réponses temporelles des capteurs

figure suivante présente la totalité des prédictions ou concentrations estimées en fonction des concentrations gazeuses utilisées dans notre étude, à savoir les valeurs allant de 0.5 à 4.5% par pas de 0.5%.

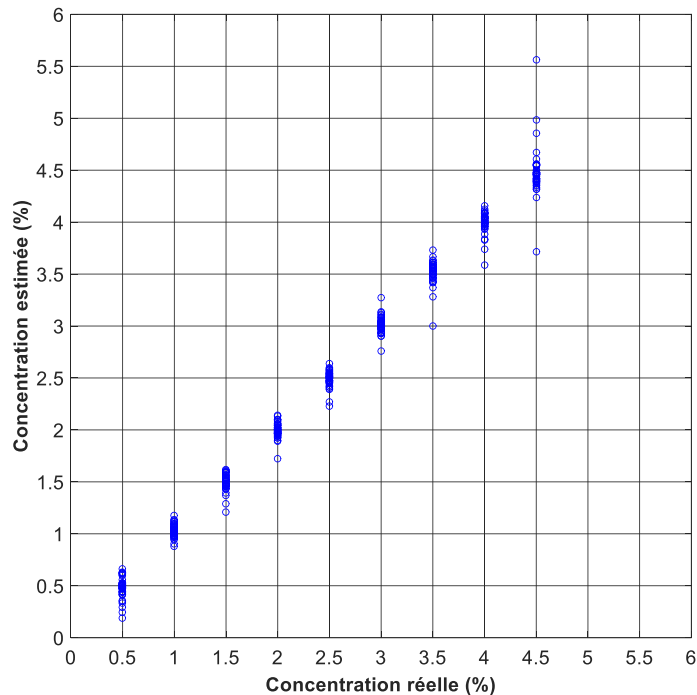


Figure IV.16: Représentation des prédictions ou concentrations estimées par notre modèle en fonction des concentrations réelles

La comparaison des Figure IV.16 et Figure IV.10 permet de visualiser l'amélioration de la précision des prédictions : les points représentatifs d'une même concentration sont nettement plus regroupés, cependant au-delà de 3% leur dispersion est toujours élevée. D'où une dégradation de la précision des prédictions lorsque les concentrations augmentent. Un calcul de $RMSE_{CVtotal}$, effectué à partir des écarts entre les concentrations estimées et les concentrations réelles, nous donne une valeur proche de 0.1% bien inférieure au 0.25% obtenu auparavant dans le cas de 3 paramètres caractéristiques avec correction de $n=2$ facteurs OSC. Par contre, cette valeur de 0.1% est légèrement supérieure à celle que l'on a pu estimer lorsque la correction OSC était appliquée à la totalité de la base de données X (Figure IV.12). Cependant cet écart peut être considéré comme négligeable et ne remet pas en cause la méthode de correction OSC.

Pour compléter l'étude des performances de notre modèle de régression PLS avec correction OSC, nous allons analyser la stabilité des coefficients de régression pour juger de la robustesse de notre modèle.

4.4.4 Stabilité des modèles de régression PLS avec correction OSC analysée par validation croisée

Dans le cas de l'étude avec trois paramètres représentatifs par capteur, il nous était possible de représenter dans un tableau les coefficients de régression obtenus, ainsi que leur écart-type.

Maintenant, en raison du nombre élevé des coefficients de notre modèle (425 échantillons pour 7 capteurs = 2975 coefficients), il nous est impossible de les reporter dans un tableau, nous avons préféré les représenter graphiquement. La Figure IV.17 montre l'évolution des 425 coefficients relatifs au capteur TGS2620 en reportant des barres d'erreur de hauteurs égales aux écarts-types multipliés par 2. La forme du signal tracé à partir de l'évolution des coefficients ressemble fortement à l'allure moyenne des réponses temporelles de ce capteur (Figure III.4). Cette ressemblance, ainsi que la faible hauteur des barres d'erreur nous permettent de considérer que les coefficients sont relativement stables, et que notre modèle de régression PLS est robuste.

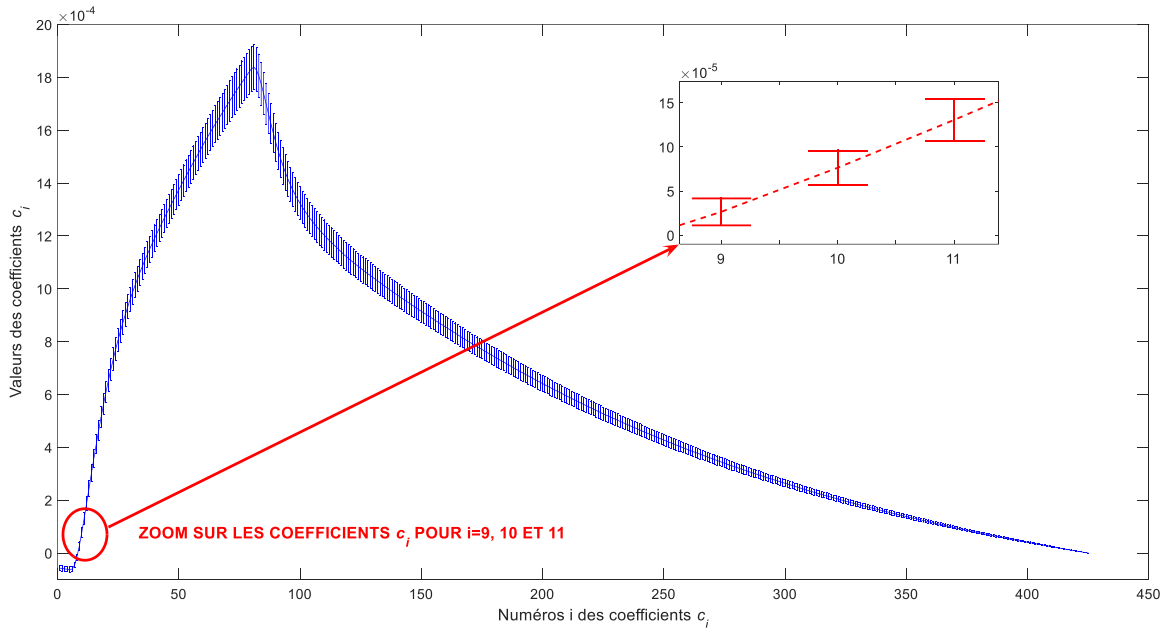


Figure IV.17 Coefficients de régression relatifs au capteur TGS2620, calculés à partir de $s=11$ sous-ensembles formés sur la base des 396 observations pour 1 seule composante PLS après correction OSC ($n=8$)

Pour confirmer nos observations faites sur les coefficients relatifs au capteur TGS2620, nous avons reporté dans la Figure IV.18 l'ensemble des coefficients pour tous les autres capteurs, ainsi que leur barre d'erreur.

4.4 Construction de modèles de régression à partir des réponses temporelles des capteurs

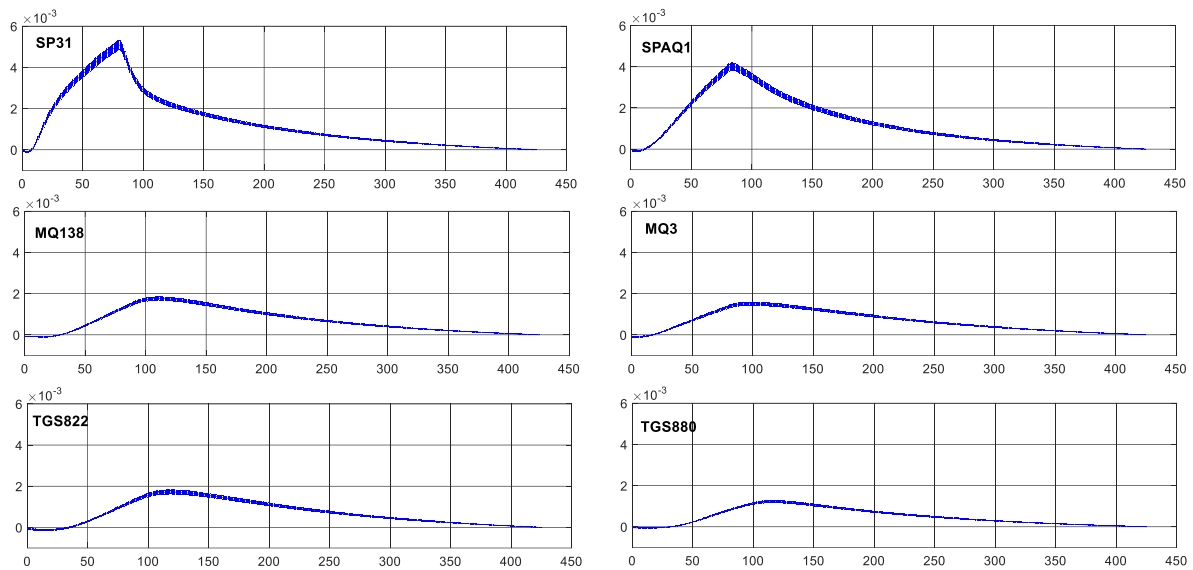


Figure IV.18 Coefficients de régression relatifs aux 6 autres capteurs : SP31, SPAQ1, MQ138, MQ3, TGS822 et TGS880 calculés à partir de $s=11$ sous-ensembles formés sur la base des 396 observations pour 1 seule composante PLS après correction OSC ($n=8$)

Pour chacun des capteurs, les courbes obtenues ont même allure que leurs réponses temporelles respectives (voir figure III-7). On retrouve aussi l'ordre des valeurs des sensibilités : capteur SP31 le plus sensible et TGS880 le moins sensible.

Validation du choix du nombre de composantes PLS

A titre de comparaison, nous avons reporté dans la Figure IV.19 les coefficients obtenus pour le capteur TGS2620 avec un modèle légèrement plus précis ($RMSE_{CVtotal}$ de 0.102 au lieu de 0.108) obtenu avec 2 composantes PLS après correction OSC ($n=10$ facteurs).

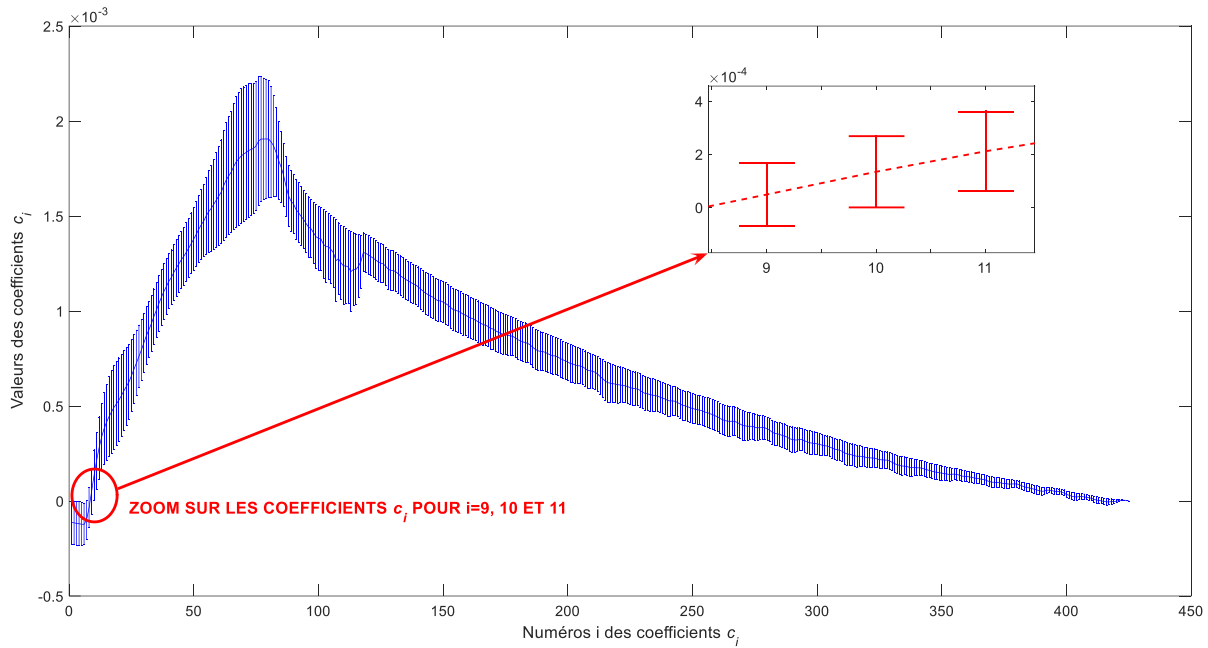


Figure IV.19 Coefficients de régression pour le capteur TGS2620, calculés à partir de $s=11$ sous-ensembles pour 2 composantes PLS après correction OSC ($n=10$)

La comparaison des Figure IV.17 et Figure IV.19 montre bien l'augmentation de l'instabilité des coefficients, lorsqu'on cherche à améliorer la précision en augmentant le nombre de composantes dans la régression PLS (2 au lieu de 1), ainsi que le nombre de facteurs dans la correction OSC (10 au lieu de 8).

Le choix du nombre de composantes pour la régression PLS, et du nombre de facteurs pour la correction OSC, tient compte d'un compromis entre l'exigence de précision des estimations et la stabilité des coefficients, afin de construire un modèle robuste et précis pour l'étalonnage du système de mesure de la concentration gazeuse.

4.5. Conclusion

Après une caractérisation très soignée des capteurs choisis pour le contrôle de concentration gazeuse, nous devons mettre au point l'analyse de l'ensemble de ces données afin d'obtenir un étalonnage précis de la mesure de concentration. La caractérisation a été menée en choisissant des concentrations fixes de 0.5% à 4.5% par pas de 0.5%. Or la concentration réelle peut prendre une valeur quelconque comprise dans cette gamme.

Les méthodes de classification de données utilisées auparavant au laboratoire ne répondent pas à cette problématique. Nous avons donc décidé d'utiliser des méthodes de régression multilinéaires et avons testé deux méthodes, MLR (Multiple Linear Regression) et PLS (Partial Least Square Regression), sur 3 paramètres représentatifs (G_{c-max} , G_{c-moy} , P_{ic}) extraits des réponses temporelles de tous les capteurs ($3 \times 9 = 27$ variables explicatives).

4.5 Conclusion

Nous savons que certains de ces paramètres sont fortement corrélés entre eux, et ce, pour plusieurs capteurs. La méthode MLR, testée dans ce cas, donne des résultats incohérents. Par contre, la méthode de régression PLS, plus adaptée aux problèmes de multicollinéarité et au nombre élevé de variables explicatives, nous a donné des résultats satisfaisants.

La recherche du meilleur compromis possible entre la stabilité et la précision du modèle prédictif a été le fil conducteur des études menées dans ce chapitre IV pour réaliser l'étalonnage de notre système multi capteurs.

En fixant un seuil de précision $RMSE_CV_{total}$ de 0.25%, nous avons ensuite cherché le nombre optimal de composantes PLS nous permettant d'obtenir un modèle stable. La stabilité du modèle a été étudiée en se basant sur la dispersion des valeurs des coefficients de régression, à partir des méthodes de validation croisée.

Cette étude nous a amenés à supprimer deux capteurs (SPMW0 et TGS816), dont l'apport était négligeable. Ceci a permis de diminuer le nombre de composantes PLS de 7 à 5, tout en gardant la même précision des prédictions.

Cependant, il faut noter que les paramètres des réponses temporelles testés par la méthode PLS subissent un effet systématique de dispersion liée à la dérive à court terme des capteurs. Nous avons donc décidé d'appliquer une méthode de correction de ces dérives, avant l'utilisation de la régression PLS. La méthode choisie est la correction orthogonale des signaux OSC, qui repose sur la suppression des informations non pertinentes contenues dans la matrice de données servant au modèle (ces informations sont orthogonales aux autres données).

L'application de la méthode de régression PLS sur la matrice d'apprentissage dont on a soustrait aux données initiales 1 ou 2 facteurs OSC, nous a permis de réduire le nombre de composantes PLS (1 à 5 composantes avec toutefois une forte représentabilité de la première composante) tout en conservant une excellente stabilité des coefficients de régression avec la précision souhaitée de 0.25%. Comme la représentation de la première composante PLS est supérieure à 96%, nous pouvons facilement utiliser une correction OSC avec 1 ou 2 facteurs suivie d'une régression PLS à une composante sans dégrader la prédiction des concentrations. Les dérives à court terme dues à une régénération incomplète des capteurs en raison des faibles durées choisies pour les cycles de mesure (exposition-régénération) ont ainsi pu être fortement réduites, et le pouvoir discriminant des paramètres extraits des réponses temporelles des capteurs a été nettement amélioré. Grâce à cette méthode OSC, le nombre de composantes PLS a pu être réduit à 1, ce qui garantit le maximum de stabilité au modèle de régression. Cette amélioration de la stabilité a été réalisée sans pour autant réduire la précision des estimations de concentrations gazeuses.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons cherché comment améliorer la précision de ces estimations de concentrations gazeuses, sans dégrader la stabilité du modèle prédictif. Nous avons décidé de remplacer les trois paramètres représentatifs des capteurs par l'intégralité des signaux. L'augmentation de la taille de cette nouvelle base de données croît la charge de calcul nécessaire, mais le temps imparti reste très faible, et n'empêche pas notre système de pouvoir donner l'estimation, à la fin de chaque cycle de mesures, dans un laps de temps relativement court (bien inférieur à une seconde). L'exploitation de cette nouvelle base de données a permis

d'améliorer la précision, en réduisant la valeur du critère $RMSE_{CVtotal}$ à 0.1%, tout en gardant une régression construite avec une seule composante PLS et 8 facteurs OSC, ceci afin de garantir le maximum de stabilité et de robustesse au modèle prédictif.

Nous obtenons ainsi une bonne évaluation de la concentration gazeuse dans toute la gamme utilisée. Ainsi nos choix successifs nous ont permis de construire un modèle robuste et précis pour l'étalonnage de notre nez électronique. Nous pourrions utiliser ce système pour réguler en temps réel une légère variation de concentration gazeuse, sans être gêné par les dérives des réponses des capteurs dues aux régénérations toujours incomplètes de ceux-ci.

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif de concevoir un système de contrôle en temps réel de la concentration d'huile essentielle (HE) diffusée dans une enceinte confinée, afin de tester les impacts neurosensoriels liés aux stimuli olfactifs sur des sujets vivants.

Les travaux fournis par la littérature présentent seulement des essais cliniques qualitatifs, surtout au niveau de la génération d'odeurs (production et concentration), et de la méthode d'administration aux patients (contrôle de l'inhalation ?), avec souvent un nombre faible d'essais. **Aussi nous avons décidé d'adapter un nez électronique, afin de concevoir un système de détection-diffusion d'HE permettant d'en réguler la concentration dans une enceinte d'expérimentation, avec des conditions expérimentales contrôlées.**

Le dispositif choisi est constitué d'une matrice de neuf capteurs de gaz commerciaux à base d'oxydes métalliques, couplée à un processeur assurant la commande, la saisie et le traitement des informations. La principale contrainte est l'estimation **rapide et précise** d'une concentration quelconque à partir d'un apprentissage basé sur des mesures faites à des concentrations fixes.

Nous avons abordé cette étude par une revue bibliographique qui a montré les liens étroits entre l'inhalation de certaines odeurs par les êtres vivants et leurs réactions. Puis nous avons détaillé la qualification des odeurs et les méthodes physico-chimiques ou empiriques correspondantes. Nous avons ensuite présenté le principe du nez électronique et ses applications, en insistant sur ses avantages et inconvénients, notamment la dérive à court terme, due à une régénération insuffisante, indispensable à prendre en compte.

Le début du deuxième chapitre a été consacré à la présentation du dispositif expérimental mis en place permettant d'étudier, de caractériser et surtout d'optimiser le système « capteur-diffuseur » à réaliser. Nous nous sommes attachés à optimiser la gestion des mesures, l'analyse des signaux temporels issus des capteurs et l'extraction des paramètres représentatifs des réponses des capteurs aux stimuli gazeux.

Dans un premier temps, une gamme de concentration d'huile essentielle de pin a été validée grâce à un jury d'odeurs. Puis nous avons opté pour des cycles de mesures successifs comprenant chacun une phase d'exposition à l'huile essentielle suivie d'une phase de régénération sous air pur; la durée de chaque phase a été déterminée afin d'obtenir la stabilité des réponses temporelles des capteurs dans chaque phase, pour les neuf capteurs choisis et la gamme de concentrations fixées (1 à 4%). L'étude de la sensibilité et de la reproductibilité des réponses des capteurs nous a permis de valider le choix des capteurs ainsi que la procédure de mesures associée par cycles « exposition-régénération ».

Les signaux de réponse ont été étudiés à l'aide de la conductance temporelle des capteurs et de la dérivée de cette grandeur par rapport au temps, pour chaque capteur et chaque concentration. Les résultats obtenus nous ont permis de classer les capteurs en termes de rapidité, sensibilité et niveau de dérive à court terme.

Comme l'atmosphère que l'on respire contient de l'humidité, l'effet de celle-ci sur les capteurs est primordial à inventorier. L'étude sous humidité a montré que, pour réduire au maximum la dérive, on doit effectuer une régénération systématique sous air sec. Nous avons défini les bonnes conditions de caractérisation en condition réelles : exposition sous huile essentielle de pin plus humidité, puis

Conclusion générale

régénération sous air sec. Le capteur MQ3, non sensible à l'humidité, pourrait être choisi seul si l'on ne peut travailler que sous air humide.

Afin de permettre un ajustement rapide d'une variation de concentration du gaz diffusé, nous avons ensuite étudié méthodiquement la réduction du temps de mesure, aussi bien du temps d'exposition gazeuse (de 5 minutes à 75 secondes) que du temps de régénération des capteurs (de 20 minutes=1200 secondes à 350 secondes), en partie grâce à une augmentation du débit total gazeux porté de 100mL/min à 200mL/min. Des mesures systématiques ont été menées afin de constituer une base de données exploitable, en faisant varier la concentration de différentes manières : par concentrations croissantes, décroissantes ou aléatoires, afin de prendre en compte toutes les formes possibles de dérives.

L'analyse statistique de l'ensemble de ces mesures a montré une assez bonne reproductibilité des réponses des capteurs, avec toutefois de légères dérives persistantes, quelle que soit la concentration concernée.

Dans le but de minimiser ces dérives, après avoir essayé plusieurs prétraitements (paramètres représentatifs) des réponses temporelles des capteurs et de leurs dérivées par rapport au temps, nous avons retenu des **paramètres représentatifs liés à la valeur finale de la conductance relevée à la fin de la phase de régénération, prétraitement qui n'a jamais été effectué auparavant**. Ce sont deux descripteurs normalisés à partir de cette conductance finale : la valeur maximale de la conductance normalisée ($G_{c-Max} = \frac{G_{Max} - G_{final}}{G_{final}}$) et la conductance moyenne ($G_{c-Moyen} = \frac{G_{Moyen} - G_{final}}{G_{final}}$). Cependant, aux concentrations élevées, les réponses de la plupart des capteurs sont très voisines, entraînant une difficulté à les différencier par notre système.

Nous avons alors décidé d'exploiter la courbe dérivée de la réponse temporelle des capteurs, après un filtrage simple utilisant une moyenne glissante. Le paramètre réponse retenu est le maximum de cette courbe dérivée appelé « Pic ». On observe une amélioration de la séparation des plus fortes concentrations (pour certains capteurs) sur les courbes d'évolution de Pic en fonction de la concentration.

Ces trois derniers paramètres représentatifs ont été soumis à des analyses statistiques de classification ACP et AFD, et nous avons obtenu une bonne différenciation des concentrations choisies de l'huile essentielle de pin, sauf pour les hautes concentrations. Une meilleure classification s'obtient en éliminant deux capteurs de notre réseau de neuf capteurs.

Devant la difficulté à différencier toutes les concentrations, nous avons tenté une nouvelle approche, **jamais encore utilisée au laboratoire**, pouvant aussi nous permettre d'évaluer des concentrations différentes de celles de l'apprentissage. Après plusieurs essais, nous avons sélectionné la méthode de régression linéaire « Partial Least Square PLS », que nous avons appliquée sur les trois paramètres définis ci-dessus. Cette méthode de régression, adaptée aux problèmes de multi-colinéarités et au nombre élevé de variables explicatives, a donné des résultats satisfaisants. Elle a également permis, comme précédemment, de supprimer les deux capteurs les moins performants, mais la discrimination des plus fortes concentrations n'était pas encore bien réalisée.

Nous avons alors décidé d'appliquer un prétraitement de correction des dérives des réponses des capteurs, la méthode de correction orthogonale des signaux OSC (Orthogonal Signal Correction), qui repose sur la suppression des informations non pertinentes contenues dans la base de données. La combinaison de ces deux méthodes (OSC puis PLS) a permis une bien meilleure discrimination des fortes concentrations, en garantissant le maximum de stabilité au modèle de régression, sans pour autant réduire la précision d'estimation des concentrations gazeuses.

Enfin, dans le but d'optimiser la discrimination des concentrations, nous avons remplacé les trois précédents paramètres représentatifs par l'intégralité des signaux de réponse des capteurs (425points/mesures). Le temps de calcul nécessaire reste modique. De cette manière, nous avons obtenu une très bonne évaluation de la concentration gazeuse dans toute la gamme utilisée, y compris les fortes concentrations de notre étude.

Nous avons ainsi obtenu un modèle robuste et précis pour l'étalonnage de notre système, grâce à des méthodes d'analyse et de prétraitement nouveaux, qui va nous permettre maintenant de réaliser le prototype diffusion-détection.

Comme ce prototype doit fonctionner en conditions réelles, il faut d'abord effectuer l'étalonnage sous humidité. Nous devons constituer une base de données conséquente sur le modèle de l'apprentissage sous air sec présenté dans ce travail. Nous avons d'ailleurs défini dans le chapitre II les conditions expérimentales de cette caractérisation sous humidité.

Ensuite, comme l'atmosphère chargée d'huile essentielle est diffusée dans une enceinte fermée, la concentration de cette atmosphère doit être régulée, donc contrôlée à l'aide d'une boucle de retour. Nous sommes en train d'aborder cette étude, à l'aide d'une enceinte de 0,25m³, adaptée à l'expérimentation animale.

ANNEXES

ANNEXE I Réduction de bruit par sur-échantillonnage

A1.1. Principe

Afin de réduire le bruit présent dans nos mesures, nous avons choisi de réaliser un système de filtrage numérique qui complète le filtrage anti-repliement analogique réalisé avant la numérisation des signaux. La figure suivante illustre ce principe utilisé dans de nombreux systèmes d'acquisition (Schilling and Harris, 2005; Tisserand et al., 2009) :

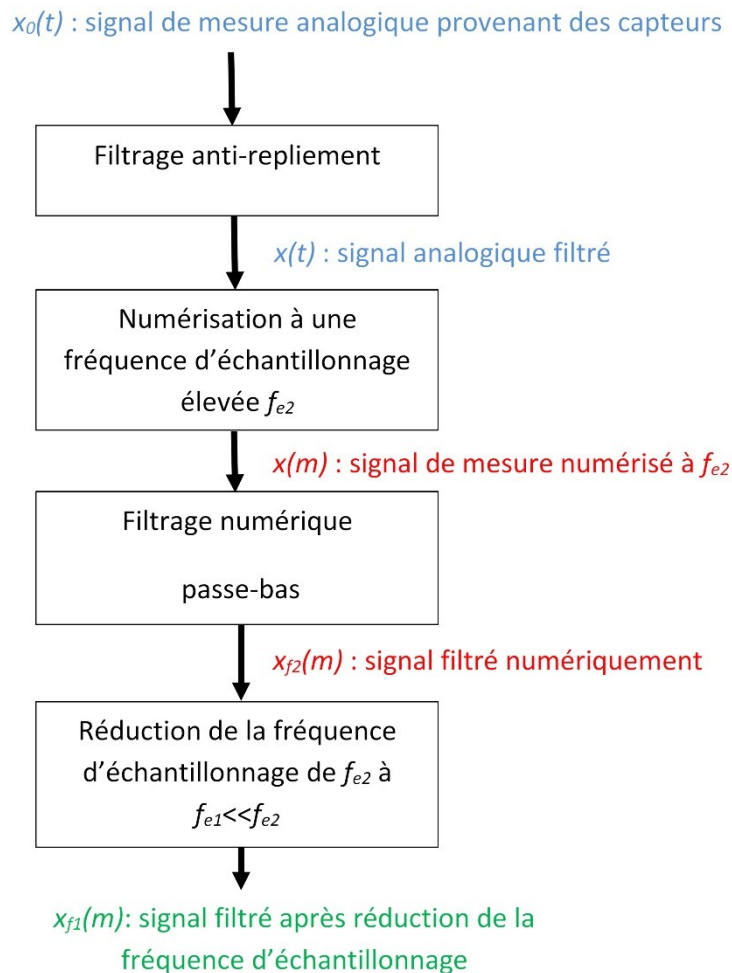


Figure AI.1 Schéma de principe de la technique de réduction de bruit.

Le principal avantage de cette technique est d'alléger les contraintes sur les spécifications du filtre anti-repliement, à tel point que celui-ci peut être supprimé dans certains systèmes d'acquisition. En effet, les filtres analogiques sont de plus en plus souvent remplacés par des systèmes numériques plus fiables, car moins sujets aux dérives des caractéristiques des composants électroniques (résistances, capacités, ...). La technique utilisée pour compléter (voire remplacer) le filtrage anti-repliement repose sur des traitements numériques multi-cadences où le signal est d'abord sur-échantillonné.

Le sur-échantillonnage consiste à fixer la fréquence d'échantillonnage du signal (f_e) à convertir à une valeur largement supérieure à celle donnée par l'équation suivante correspondant au critère de Shannon :

$$f_{e_min} = 2f_{max} \quad \text{Equation AI.1}$$

avec : f_{e_min} : fréquence d'échantillonnage minimale d'après le critère de Shannon,

f_{max} : fréquence maximale contenue dans le signal analogique à convertir.

Comme le montre la Figure AI.2, le fait de sur-échantillonner un signal permet d'étaler le spectre du bruit blanc présent dans les mesures sur une plus large bande de fréquence :

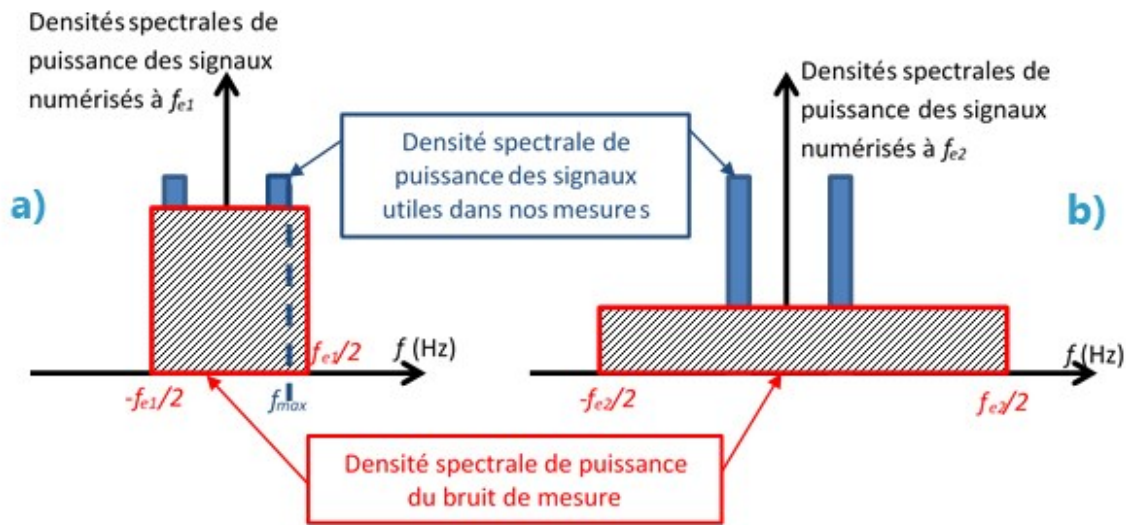


Figure AI.2 Densités spectrales de puissance des signaux numérisés pour 2 fréquences d'échantillonnage différentes : **a)** : f_{e1} et **b)** : $f_{e2} \gg f_{e1}$

La Figure AI.2 permet de comprendre l'étalement de la densité spectrale du bruit lorsqu'on augmente la fréquence d'échantillonnage. En effet, lorsque le bruit de mesure peut être considéré comme blanc (spectre non limité en fréquence), la puissance de ce bruit, se répartira uniformément entre $-f_e/2$ et $f_e/2$ après numérisation. La puissance du bruit étant indépendante de la valeur de la fréquence d'échantillonnage, la valeur de la densité spectrale de puissance du bruit sera donc inversement proportionnelle à la fréquence d'échantillonnage. Donc plus f_e sera élevée, plus sa densité spectrale de puissance sera faible.

Cette première opération de sur-échantillonnage n'a, pour l'instant, pas permis de réduire le bruit de mesure, mais explique son étalement dans le spectre des fréquences. Pour réduire le bruit, il est nécessaire de filtrer ce signal sur-échantillonné par un filtre passe bas qui permet la plus forte réduction du bruit. Le filtre numérique à réponse impulsionnelle finie (FIR) qui permet une forte réduction de bruit correspond au filtre à moyenne glissante dont les coefficients, donnés par sa réponse impulsionnelle $h(n)$, sont définis par l'équation suivante (Orfanidis, 1996) :

$$h_n = \frac{1}{N} \text{ pour } n = 0, 1, \dots, N - 1 \quad \text{Equation AI.2}$$

avec : N : le nombre de coefficients du filtre

Le signal numérisé en sortie du filtre $y(m)$ sera donc défini par l'équation suivante :

$$y(m) = \frac{1}{N}(x(m) + x(m - 1) + \dots + x(m - N - 1)) \quad \text{Equation AI.3}$$

avec $x(m)$: le signal d'entrée du filtre ($m^{\text{ème}}$ échantillon du signal).

Le taux de réduction de bruit (NRR) ? pour un filtre moyeneur, traduit le rapport entre la puissance (ou variance) du bruit en sortie du filtre et sa puissance :

$$NRR = \sum_{n=0}^{N-1} h_n^2 = \frac{1}{N} \quad \text{Equation AI.4}$$

Le choix du nombre de coefficients du filtre (N) va dépendre de la fréquence de coupure (f_c) que l'on peut imposer sans atténuer trop fortement le signal utile présent dans nos mesures. La figure suivante montre le lien entre N et la fréquence de coupure f_c :

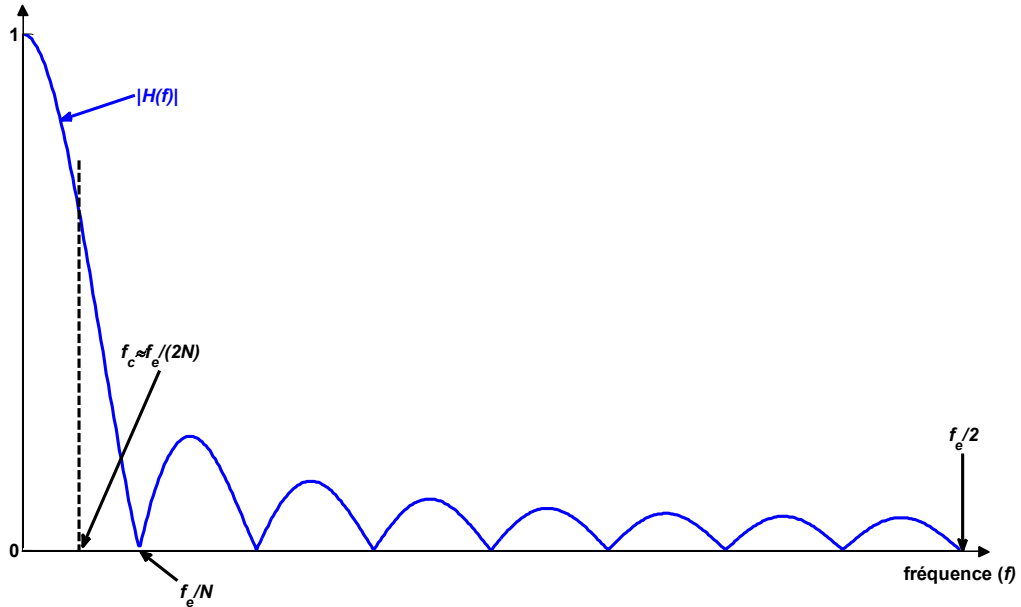


Figure AI.3 Gain du filtre à moyenne glissante avec $N=16$.

D'après la Figure AI.3, la valeur de N devra être calculée pour que $f_c \approx f_e/(2N)$ soit suffisamment supérieure à f_{max} pour que le signal utile ne soit pas trop atténué. Elle devra être validée expérimentalement.

En pratique, après le filtrage du signal sur-échantillonné, la fréquence d'échantillonnage peut être abaissée sans risquer d'augmenter le niveau de bruit. La réduction de la fréquence d'échantillonnage peut être réalisée très facilement en ne gardant qu'un échantillon sur N du signal filtré ($y(n)$). **Le filtrage peut donc être combiné à la réduction de la fréquence d'échantillonnage, pour délivrer en sortie la moyenne du signal d'entrée prise sur une fenêtre glissante de N échantillons, avec un déplacement de cette fenêtre du même nombre d'échantillons à chaque pas.** Cette procédure de calcul d'un échantillon du signal filtré impose donc que N corresponde au rapport entre :

f_{e2} : la fréquence d'échantillonnage élevée appliquée initialement lors de la numérisation et
 f_{e1} : la fréquence d'échantillonnage du signal après traitement.

Après cette présentation des principes utilisés pour permettre une très forte réduction des bruits de mesure, nous montrons dans le paragraphe suivant comment les valeurs des fréquences d'échantillonnage f_{e1} et f_{e2} ont été choisies en pratique.

A1.2. Choix des fréquences d'échantillonnage (f_{e1} et f_{e2}).

Pour réduire le bruit au minimum, il est nécessaire de choisir un rapport : $N = \frac{f_{e2}}{f_{e1}}$ le plus élevé possible. La fréquence d'échantillonnage la plus élevée possible, au niveau de la carte d'acquisition utilisée (NI PCI6250), est de 50kHz, lorsqu'on veut numériser simultanément les signaux provenant des 9 capteurs de gaz. La valeur de f_{e2} est donc fixée à 50kHz ; quant à f_{e1} , sa valeur a souvent été fixée à 1Hz dans les travaux antérieurs au laboratoire pour avoir une bonne résolution (Sambemana, 2012). Pour valider ce choix de f_{e1} , différentes mesures réalisées pour diverses valeurs de f_{e1} ont été comparées afin de déterminer le seuil en-dessous duquel les réponses des capteurs se déforment. En effet, si la valeur de f_{e1} est trop faible, des déformations vont se manifester au niveau des réponses temporelles des capteurs, en raison d'un filtrage trop marqué ; rappelons que la fréquence de coupure (f_c) de notre filtre est directement liée à f_{e1} par l'équation suivante :

$$f_c \approx f_{e2} / (2N) = f_{e1} / 2 \qquad \text{Equation A1.5}$$

Pour effectuer nos tests, nous avons choisi le signal présentant la plus forte dynamique (f_{max} la plus élevée) parmi toutes les réponses temporelles des capteurs. Notre choix s'est donc tourné vers la réponse temporelle obtenue à partir du capteur SP31 pour une concentration gazeuse de 4%.

La figure A1-4 montre le début de cette réponse obtenue pour diverses valeurs de f_{e1} :

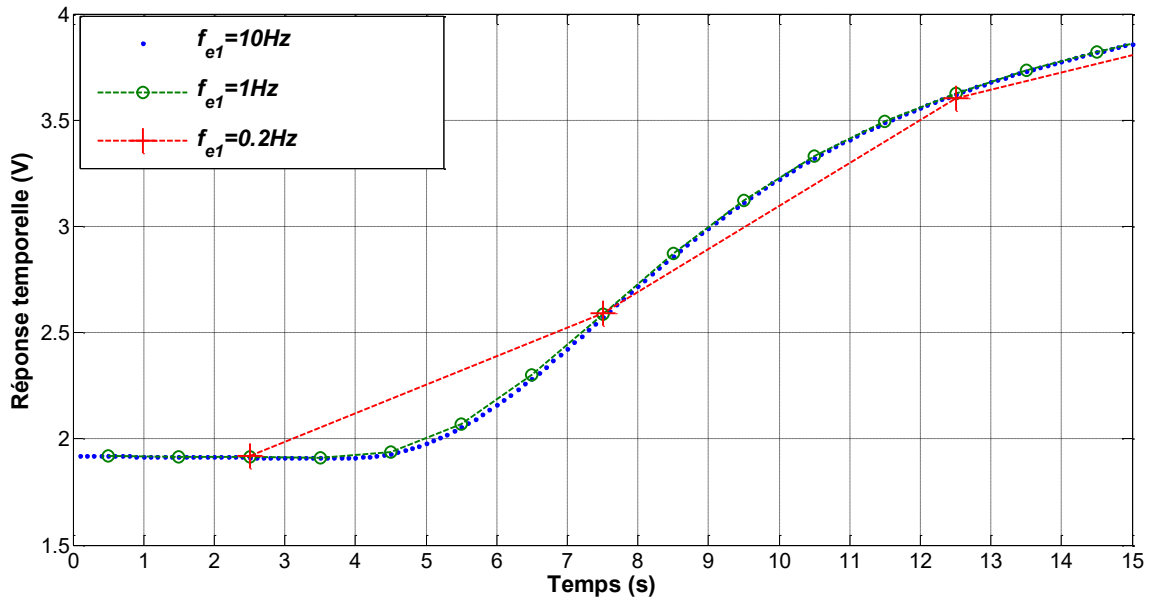


Figure AI.4 Réponses temporelles du capteur SP31 à une concentration gazeuse de 4% échantillonnées à diverses fréquences f_{e1}

On constate que la différence entre les réponses temporelles échantillonnées à $f_{e1}=10\text{Hz}$ et $f_{e1}=1\text{Hz}$ est très faible. Par contre, un échantillonnage à $f_{e1}=0.2\text{Hz}$ ne permet pas une résolution temporelle suffisamment fine (un seul échantillon toutes les 5 secondes), pour restituer fidèlement la dynamique de cette réponse. Une valeur de $f_{e1}=1\text{Hz}$ semble donc être un bon compromis, permettant une restitution fidèle de la dynamique des réponses temporelles pour un volume de données à stocker qui reste raisonnable.

Le rapport entre les deux fréquences d'échantillonnage f_{e2} et f_{e1} nous donne donc une valeur de $N=50000$ qui nous permet de réduire très fortement le bruit de mesure, puisque le filtre numérique à moyenne glissante permet de diviser la puissance du bruit de mesure par N . D'autre part, la fréquence de coupure de ce filtre, donnée par l'équation AI.5 sera égale à $f_{e1}/2=0.5\text{Hz}$; cette valeur de f_c nous permet de réduire très fortement le bruit dans nos mesures sans pour autant dégrader la qualité du signal utile d'après nos observations (Figure AI.4).

ANNEXE II Régression linéaire multiple (MLR)

A2.1. Calcul des coefficients de régression

Rappelons tout d'abord l'équation qui permet de calculer la prédiction \hat{y}_i d'une concentration correspondant à la $i^{\text{ème}}$ observation : dans notre application, une observation correspond à un cycle de mesure effectué pour une concentration donnée y_i (Bourbonnais, 2015; Dodge and Rousson, 1999):

$$\hat{y}_i = b_0 + b_1x_{i1} + b_2x_{i2} + \dots + b_kx_{ik} \quad \text{Equation AII.1}$$

Une formulation matricielle de l'équation AII.1 permet d'expliquer plus facilement le calcul des coefficients de régression ($b_0, b_1, \dots b_k$) :

$$\hat{Y} = XB \quad \text{Equation AII.2}$$

avec : \hat{Y} vecteur contenant les l estimations des concentrations à partir du modèle de régression,

B vecteur contenant les $k+1$ coefficients de régression :

$$\begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ b_k \end{bmatrix}$$

X la matrice contenant les données prédictives x_{ij} .

Pour que l'équation AII.1 soit respectée, il faut rajouter à ces données une première colonne formée de 1, associée au coefficient b_0 :

$$X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & \dots & x_{1k} \\ 1 & x_{21} & \dots & x_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_{l1} & \dots & x_{lk} \end{bmatrix} \quad \text{Equation AII.3}$$

Le vecteur B qui respecte le critère des moindres carrés est défini par :

$$B = (X'X)^{-1}X'Y \quad \text{Equation AII.4}$$

où X' désigne la matrice transposée de X, et X^{-1} la matrice inverse.

Ce calcul d'inversion est souvent à l'origine des problèmes d'instabilité des modèles de régression, en cas de variables proches de la colinéarité. Si les données sont parfaitement colinéaires, l'inversion de la matrice $X'X$ devient impossible.

A2.2. Analyse de variance (ANOVA) de la régression multiple

Cette analyse permet d'évaluer la pertinence du modèle de prédiction et de vérifier que plusieurs échantillons sont issus d'une même population (Confais and Le Guen, 2006). Une évaluation globale du modèle de régression peut être fournie par l'analyse de la variance. Cette analyse repose sur un partitionnement des carrés :

$$\sum_{i=1}^l (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^l (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^l (y_i - \hat{y}_i)^2$$

où : $SCT = SCM + SCR$ **Equation AII.5**

avec : \bar{y} : moyenne de y

SCT : somme totale des carrés

SCM : somme des carrés expliquée par le modèle

SCR : somme des carrés des résidus

Dans le meilleur des cas, les résidus sont tous nuls et il n'y a aucune erreur de prédiction, donc $SCR=0$. Dans le pire des cas, le seul estimateur pour prédire \hat{y}_i est donné par la moyenne \bar{y} , donc $SCM=0$. Un premier indicateur permet de traduire ces observations pour tester la validité du modèle, c'est le coefficient de détermination, noté R^2 , défini par l'équation suivante :

$$R^2 = \frac{SCM}{SCT} = \frac{SCM}{SCM+SCR}$$

Dans le meilleur des cas ($SCR=0$), R^2 sera égal à 1 et, dans le pire des cas, ($SCM=0$), R^2 sera égal à 0.

Le coefficient de détermination est simple à interpréter, mais ne permet pas de tester la pertinence du modèle de régression. Pour vérifier si le modèle de régression linéaire a une réelle signification, nous réalisons un test statistique basé sur l'hypothèse suivante :

H_0 : tous les coefficients de régression sont nuls.

La loi statistique utilisée pour ce test est la loi de Fisher : $F_{1-\alpha}(k, l-k-1)$ avec α : le risque de première espèce, k : le nombre de degrés de liberté du modèle, $l-k-1$: le nombre de degrés de liberté des résidus (k et l représentent respectivement le nombre de variables explicatives contenues dans la matrice X et le nombre d'observations).

α représente aussi la probabilité de l'hypothèse nulle H_0 . On définit le rapport F à partir de la somme des carrés du modèle et de la somme des carrés des résidus qui sont moyennés en tenant compte de leurs degrés de liberté (k et $l-k-1$) :

$$F = \frac{\left(\frac{SCM}{k}\right)}{\left(\frac{SCR}{l-k-1}\right)}$$
 Equation AII.6

H_0 peut être déterminée en égalant la loi de Fisher au rapport de Fisher noté F , qui permet de construire un test de signification globale du modèle. La probabilité d'avoir tous les coefficients nuls s'obtient en cherchant la valeur de α qui répond à l'égalité : $F = F_{1-\alpha}(k, l-k-1)$. Cette probabilité est souvent appelée « **p-value** » ou probabilité critique du test.

Généralement, on considère que si cette « **p-value** » est inférieure à **5%**, l'hypothèse nulle (H_0) peut être rejetée et que le modèle de régression a une réelle pertinence d'un point de vue statistique.

A2.3. Test t de Student de signification statistique des coefficients de régression

De la même façon qu'il est possible de tester la signification statistique de l'ensemble du modèle de régression par la loi de Fisher, il est possible de tester individuellement la pertinence de chaque coefficient de ce modèle. Pour appliquer ce test, il est nécessaire d'estimer les écarts-types σ_{bi} relatifs à chaque coefficient de régression b_i . Le calcul de ces écarts-types se fait à partir de la matrice de covariance du vecteur B contenant l'ensemble des coefficients :

$$cov(B) = \sigma^2(X'X)^{-1} \quad \text{Equation AII.7}$$

avec σ^2 : la variance des résidus qui peut être estimée par :

$$\sigma^2 = \frac{SCR}{(l-k-1)} \quad \text{Equation AII.8}$$

A noter que la racine carrée de cette variance des résidus correspond à la définition de la racine carrée de la moyenne des écarts ($RMSE$) défini par l'indicateur :

$$RMSE = \sigma = \sqrt{\frac{1}{l-k-1} \sum_{i=1}^l (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad \text{Equation AII.9}$$

Cette définition du $RMSE$ est particulière à la régression linéaire multiple suivant les cas envisagés. Il existe plusieurs autres estimateurs de cet indicateur.

Les variances estimées des coefficients (σ_{bi}^2) sont données par les éléments de la diagonale de la matrice obtenue pour $cov(B)$.

Pour tester l'hypothèse nulle (H_0 : le coefficient $b_i=0$), on calcule un rapport noté t_{bi} défini par :

$$t_{bi} = \frac{|b_i|}{\sigma_{bi}} \quad \text{Equation AII.10}$$

La loi statistique utilisée pour ce test est la loi de Student : $T(l-k-1 ; \alpha)$ avec α : le seuil de probabilité et $l-k-1$: le nombre de degrés de liberté des résidus.

La probabilité d'avoir le coefficient b_i nul s'obtient donc en cherchant la valeur de α qui répond à l'égalité : $t_{bi} = T(l-k-1 ; \alpha)$, cette probabilité est aussi notée « **pValue** ». De la même manière que dans le test précédent, on considère que si cette « **pValue** » est inférieure à **5%**, l'hypothèse nulle (H_0) peut être rejetée et que le coefficient b_i a une réelle pertinence d'un point de vue statistique.

A2.4. Fonctions Matlab utilisables pour obtenir facilement toutes les informations présentées dans cette annexe

La fonction **fitlm** de Matlab permet de calculer l'ensemble des informations qui viennent d'être présentées. Cette fonction permet de créer un modèle de régression linéaire (**fitlm** pour **fit linear model**). Pour appliquer cette fonction, il suffit de définir X et Y puis d'exécuter la fonction en suivant la syntaxe suivante : `mdl=fitlm(X,Y)`

ANNEXE II. REGRESSION LINEAIRE MULTIPLE (MLR)

A noter que X ne doit contenir que les variables prédictives et pas la première colonne contenant des 1 comme défini dans l'équation AII.3.

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & \dots & x_{1k} \\ x_{21} & \dots & x_{2k} \\ \dots & \dots & \dots \\ x_{l1} & \dots & x_{lk} \end{bmatrix}$$

mdl est une variable de type « Linear Model » qui affichera par exemple les résultats suivants pour notre application :

Linear regression model:

y ~ [Linear formula with 28 terms in 27 predictors] (**k=27**)

Estimated Coefficients:

	Estimate (b_i)	SE (σ_{bi})	tStat (t_{bi})	pValue
(Intercept)	0.19499	0.049712	3.9224	0.00010459
x1	7.3811	2.1764	-3.3914	0.0007707
x2	120.51	26.886	4.4822	9.8792e-06
x3	14.872	5.6517	2.6314	0.0088603
x4	3.8797	1.1509	3.3709	0.00082859
x5	105.35	19.733	5.3386	1.6427e-07
x6	-17.505	2.6633	-6.5726	1.6939e-10
x7	0.35133	0.2124	1.6541	0.098963
x8	-24.656	1.8833	-13.092	2.0414e-32
x9	-1.5983	1.1525	-1.3868	0.16635
x10	1.0855	0.15772	6.8827	2.5418e-11
x11	46.704	4.2884	10.891	3.9466e-24
x12	-6.3999	0.77741	-8.2323	3.2291e-15
x13	0.096452	0.34035	0.28339	0.77704
x14	-26.537	4.1581	-6.3821	5.259e-10
x15	1.4974	1.0956	1.3668	0.17253
x16	-0.8717	0.84598	-1.0304	0.3035
x17	99.736	4.2163	23.655	7.125e-76
x18	5.4557	3.1442	1.7351	0.083553
x19	1.9483	0.37324	5.22	2.9979e-07
x20	-48.275	10.207	-4.7297	3.2097e-06
x21	-4.131	1.3765	-3.0011	0.0028734
x22	4.5044	1.4845	3.0343	0.002582
x23	-72.206	26.289	-2.7467	0.0063165
x24	-7.7042	3.0168	-2.5537	0.01106
x25	-15.463	2.211	-6.9939	1.2672e-11
x26	-1.0538	31.667	-0.033276	0.97347
x27	44.161	5.49	8.044	1.2063e-14

ANNEXE II. REGRESSION LINEAIRE MULTIPLE (MLR)

Number of observations: 396 (*l*), Error degrees of freedom: 368 (*l-k-1*)

Root Mean Squared Error: 0.114 (**RMSE**)

R-squared: 0.993 (**R²**), Adjusted R-Squared 0.992

F-statistic vs. constant model: 1.88e+03 (**F**), **p-value** = 0

Rappelons que, si l'on veut calculer les prédictions \hat{Y} à l'aide de ces résultats, il faut rajouter la

première colonne contenant les 1 dans la matrice X :

$$X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & \dots & x_{1k} \\ 1 & x_{21} & \dots & x_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_{l1} & \dots & x_{lk} \end{bmatrix}$$

pour pouvoir calculer les prédictions $\hat{Y} = XB$, car le vecteur B contient *k*+1 coefficients :

$$B = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \vdots \\ b_k \end{bmatrix}$$

Le rajout d'une première colonne de 1 dans X se fait en tapant la ligne de commande suivante :
X=[ones(l,1),X]

Le vecteur B peut être obtenu à partir de la variable mdl par : **B=mdl.Coefficients.Estimate**

La syntaxe suivante permet alors le calcul du vecteur \hat{Y} appelé ici Ypred :

Ypred=X*B

La fonction ANOVA de Matlab permet également de faire l'analyse de variance, pour cela il suffit d'utiliser la fonction suivante :

```
anova (mdl, 'summary')
```

Les résultats suivants s'affichent pour notre application :

	SumSq	DF (<i>degré de liberté</i>)	MeanSq	F	pValue
Total	660 (<i>SCT</i>)	395 (<i>l-1</i>)	1.6709 (<i>CMT</i>)		
Model	655.25 (<i>SCM</i>)	27 (<i>k</i>)	24.269 (<i>CMM</i>)	1880.5	0
Residual	4.7492 (<i>SCR</i>)	368 (<i>l-k-1</i>)	0.012906 (<i>CMR</i>)		

ANNEXE III Régression des moindres carrés partiels (PLS)

A3.1. Définition des différents paramètres intervenants dans les modèles PLS.

Pour commencer, nous présentons le modèle utilisé en régression linéaire multiple permettant de prédire Y en fonction de X (Bastien et al., 2002; Confais and Le Guen, 2006; Tenenhaus, 1998):

$$Y=XB+\varepsilon \quad \text{Equation AIII.1}$$

avec :

X : matrice contenant les variables explicatives qui correspondent dans notre application aux données fournies par les capteurs de gaz,

B : vecteur contenant les coefficients de régression,

Y : vecteur contenant les variables à expliquer, qui correspondent dans notre application aux concentrations gazeuses appliquées durant les mesures,

ε : résidus ou erreurs du modèle.

La régression PLS repose sur une double modélisation de Y et X en fonction de paramètres (matrices et vecteurs) que nous allons définir :

$$X=TP'+E \quad \text{Equation AIII.2}$$

$$Y=UQ'+F \quad \text{Equation AIII.3}$$

avec : X : matrice à l lignes et k colonnes contenant les variables explicatives x_{ij} .

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & \dots & x_{1k} \\ x_{21} & \dots & x_{2k} \\ \dots & \dots & \dots \\ x_{l1} & \dots & x_{lk} \end{bmatrix} \text{ ne contient pas de première colonne formée de 1 comme dans l'annexe II, (équation$$

AII.3) car dans les algorithmes PLS, les matrices X et Y sont généralement centrées de sorte que le coefficient b_0 est nul.

Y : vecteur à l lignes contenant les variables à expliquer,

T : matrice à l lignes et m colonnes contenant les variables latentes ou scores, les m colonnes correspondent aux composantes ou projections de la matrice X,

P : matrice (k x m) des poids ou « loadings » pour la matrice X,

E : matrice (l x k) contenant les termes d'erreur de la modélisation de X,

F : vecteur à l lignes contenant les termes d'erreur de la modélisation de Y,

U : matrice à l lignes et m colonnes contenant les variables latentes ou scores, les m colonnes correspondent aux composantes du vecteur Y,

Q : vecteur (1 x m) des poids ou « loadings » pour Y.

Les décompositions de X et Y, données par les équations AIII.2 et AIII.3, ont une contrainte commune, qui est de maximiser la covariance des scores (éléments) de T et U contenant respectivement les composantes de X et Y. Dans la mesure où cette contrainte est respectée, **T sera alors également un bon prédicteur de X et pourra donc être utilisé pour calculer la prédiction de nouvelles concentrations \hat{Y} à l'aide du modèle de régression suivant :**

$$\hat{Y} = TQ' \quad \text{Equation AIII.4}$$

Cette équation est mentionnée dans le paragraphe 4.2.1.2 du chapitre 4 (Equation IV.6). Rappelons aussi que la matrice T permet une compression des informations contenues dans la matrice X et peut s'écrire comme une combinaison linéaire de X, selon la relation (équation IV.5) donnée dans le chapitre IV :

$$T = XW \quad \text{Equation AIII.5}$$

où W est la matrice des poids (loadings en anglais).

Enfin, en combinant les équations AIII.4 et AIII.5, il est possible d'écrire \hat{Y} en fonction des variables d'origines X :

$$\hat{Y} = XW*Q' = XC \quad \text{Equation AIII.6}$$

où $C=W*Q'$ représente le vecteur des coefficients de régression PLS.

Il existe différents algorithmes permettant le calcul de tous ces paramètres (matrices et vecteurs), les plus connus se nomment NIPALS et SIMPLS. Ces algorithmes calculent chacune des *m* composantes de T de manière itérative en partant de 1 à *m*.

A3.2. Fonctions Matlab utilisables pour obtenir facilement tous les paramètres présentés dans cette annexe

La fonction **plsregress** permet de réaliser la régression PLS à partir des matrices X et Y, ainsi que du nombre *m* de composantes retenues. Cette fonction utilise l'algorithme SIMPLS. La syntaxe suivante permet d'obtenir les principaux paramètres qui viennent d'être définis ("Partial least-squares regression - MATLAB plsregress - MathWorks France," n.d.):

$$(P,Q,T,U,C)=plsregress(X,Y,m)$$

A noter que si l'on veut calculer les prédictions \hat{Y} à l'aide de ces résultats, il faut rajouter

une première colonne contenant des 1 dans la matrice X :

$$X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & \dots & x_{1k} \\ 1 & x_{21} & \dots & x_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_{l1} & \dots & x_{lk} \end{bmatrix}$$

pour pouvoir calculer les prédictions $\hat{Y} = XC$, car le vecteur C contient *k*+1 coefficients :

$$C = \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ \vdots \\ C_k \end{bmatrix}$$

Le rajout d'une première colonne contenant des 1 dans X se fait en tapant la ligne de commande suivante : $X=[\text{ones}(1,1),X]$

La syntaxe suivante permet alors le calcul du vecteur \hat{Y} appelé ici Ypred :

$$Y_{\text{pred}}=X*C$$

En rajoutant des paramètres d'entrée à la fonction **plsregress**, il est possible d'appliquer la technique de validation croisée pour estimer la précision du modèle de régression et obtenir le $RMSE_CV_{\text{total}}$ défini dans le chapitre 4.

La ligne de commande suivante montre la syntaxe à utiliser ("Partial least-squares regression - MATLAB plsregress - MathWorks France," n.d.):

$$(P,Q,T,U,C,PCTVAR,MSE)=\text{plsregress}(X,Y,m,'CV',s)$$

avec : s : nombre de sous-ensembles, choisi pour partitionner les lignes ou observations de X et appliquer la validation croisée.

PCTVAR : matrice ($2 \times m$) donnant le pourcentage de variance expliquée par les modèles (pour des modèles construits sur un nombre de composantes PLS allant de 1 à m). La première ligne contient les pourcentages de variance expliquée de X par les composantes PLS. La seconde ligne contient les pourcentages de variance de Y.

MSE : matrice ($2 \times m+1$) contenant les moyennes des écarts quadratiques pour des modèles construits sur un nombre de composantes PLS allant de 0 à m . La première ligne donne les MSE calculées sur les prédictions de X. La seconde ligne donne les MSE calculées sur les prédictions de Y.

Le calcul du $RMSE_CV_{\text{total}}$ se fait à partir de la seconde ligne de la matrice MSE :

$$RMSE_CV_{\text{total}} = \sqrt{2^{\text{ème}} \text{ ligne de MSE}}$$

ANNEXE IV Correction orthogonale des signaux (OSC)

A4.1. Définitions

Le principe de la correction orthogonale des signaux repose sur un filtrage de la matrice X contenant les variables explicatives en y retirant les composantes qui sont orthogonales au vecteur Y qui contient les diverses concentrations gazeuses. L'approche est similaire à celle présentée dans l'annexe III sur la régression PLS, l'algorithme calcule également de manière itérative chaque composante T_i relative à la matrice X, mais les composantes recherchées sont celles qui sont orthogonales à Y. T_i correspond donc ici à une colonne (composante) de la matrice T définie dans l'annexe III par les équations AIII.2 et AIII.5. L'indice i pourra varier de 1 à n , n représentant le nombre de facteurs qu'on souhaite retirer à X en appliquant la formule (équation IV .10) présentée dans le chapitre 4 et rappelée ci-dessous :

$$X_{osc} = X - \sum_{i=1}^n T_i P_i' \quad \text{Equation AIV.1}$$

où P_i représente les poids associés aux variables latentes T_i , et X_{osc} : la matrice X corrigée.

A4.2. Algorithme

L'algorithme utilisé est celui de Wise (Wise and Gallagher, n.d.), présenté dans les grandes lignes par les étapes suivantes :

1^{ère} étape : calcul de la composante t : première composante obtenue par ACP sur X

2^{ème} étape : calcul du vecteur t^* orthogonal à Y à partir de t :

$$t^* = \left(1 - Y(Y'Y)^{-1}Y'\right) t \quad \text{Equation AIV.2}$$

3^{ème} étape : calcul par itération successive des poids w définis en régression PLS pour que t^* converge vers Xw

Les poids w correspondent aux coefficients de régression PLS d'un modèle linéaire donnant t^* en fonction de X. Le nombre de variables latentes du modèle PLS est incrémenté jusqu'à convergence de Xw vers t^* . Le critère de convergence est fixé par le pourcentage de la variance de X représenté par ce modèle.

4^{ème} étape : nouvelle orthogonalisation par rapport à Y à partir du résultat précédent ($t=Xw$) :

$$t^{**} = \left(1 - Y(Y'Y)^{-1}Y'\right) t \quad \text{Equation AIV.3}$$

5^{ème} étape : calcul d'un vecteur poids p en appliquant la formule :

$$p = X't^{**}/(t^{**}'t^{**}) \quad \text{Equation AIV.4}$$

6^{ème} étape : actualisation de X par retrait d'une composante à partir de la formule :

$$X = X - t^{**}p' \quad \text{Equation AIV.5}$$

Ces étapes résument les calculs nécessaires pour obtenir les termes $T_i=t^{**}$ et $P_i=p$. Pour calculer les termes T_i et P_i avec $i>1$, il faut reprendre l'ensemble de ces étapes avec la matrice actualisée de X .

A la fin de ces 6 étapes, il est aussi nécessaire de sauvegarder les poids $w=w_i$ par exemple, car ces poids vont servir à appliquer la correction OSC, obtenue sur une base d'apprentissage X , à de nouvelles données X_{new} , en appliquant la procédure suivante pour la correction d'une composante de rang i : $t^{**}=X_{new}'W_i$

$$X_{new}=X_{new}-t^{**}P_i'$$

Equation AIV.6

A4.3. Listing de la fonction `osc_calc_perso`

Le listing ci-dessous a été repris du site (Wise and Gallagher, n.d.):

```
function [x,nw,np,nt] = osccalc(x,y,nocomp,iter,tol)
%OSCCALC Calculates orthogonal signal correction
% The inputs are the matrix of predictor variables (x)
% and predicted variable(s) (y), scaled as desired, and
% the number of OSC components to calculate (nocomp).
% Optional input variables are the maximum number of
% iterations used in attempting to maximize the variance
% captured by orthogonal component (iter, default = 0),
% and the tolerance on percent of x variance to consider
% in formation of the final w vector (tol, default = 99.9).
% The outputs are the OSC corrected x matrix (nx) and
% the weights (nw), loads (np) and scores(nt) that were
% used in making the correction. Once the calibration is
% done, new (scaled) x data can be corrected by
% newx = x - x*nw*inv(np'*nw)*np';
%
%I/O: [nx,nw,np,nt] = osccalc(x,y,nocomp,iter,tol);
%See also: CROSSVAL
%Copyright Eigenvector Research, Inc. 1998
%Barry M. Wise, January 23, 1998

[m,n] = size(x);
nw = zeros(n,nocomp);
np = zeros(n,nocomp);
nt = zeros(m,nocomp);
if nargin < 4 | isempty(iter)
    iter = 0;
end
if nargin < 5 | isempty(tol)
    tol = 99.9;
end
for i = 1:nocomp
    % Calculate the first score vector
    [u,s,v] = svds(x,1);
    p = v(:,1);
    p = p*sign(sum(p));
```

```
told = u(:,1)*s(1);
dif = 1;
k = 0;
while dif > 1e-12
    k = k+1;
    % Calculate scores from loads
    t = x*p/(p'*p);
    % Othogonalize t to y
    tnew = t - y*inv(y'*y)*y'*t;
    % Compute a new loading
    pnew = x'*tnew/(tnew'*tnew);
    % Check for convergence
    dif = norm(tnew-told)/norm(tnew);
    % Assign pnew to p
    told = tnew;
    p = pnew;
    if k > iter
        dif = 0;
    end
end
% Build PLS model relating x to t
nc = rank(x);
[w,ssq] = pls(x,tnew,nc,0);
% Include components as specified by tol on x variance
z = size(find(ssq(:,3)<tol));
nc = z(1)+1;
w = w(nc,:)' ;
w = w/norm(w);
% Calculate new scores vector
t = x*w;
% Othogonalize t to y
t = t - y*inv(y'*y)*y'*t;
% Compute new p
p = x'*t/(t'*t);
% Remove orthogonal signal from x
x = x - t*p';
np(:,i) = p;
nw(:,i) = w;
nt(:,i) = t;
end
```

GLOSSAIRE

B : vecteur contenant les $k+1$ coefficients de régression : $[b_0 \ b_1 \ \dots \ b_k]$ obtenus pour un modèle MLR

b_i : coefficient de régression défini en régression MLR et relatif à un paramètre x_i

C : vecteur contenant les $k+1$ coefficients de régression : $[c_0 \ c_1 \ \dots \ c_k]$ obtenus pour un modèle PLS

c_i : coefficient de régression défini en régression PLS et relatif à un paramètre x_i

C_i : concentration d'une odeur i

$cov(B)$: matrice de covariance du vecteur **B**

E : matrice ($l \times k$) contenant les termes d'erreur de la modélisation de **X** en régression PLS

e_i : écart entre la prédiction \hat{y}_i et la concentration réel y_i

F : rapport de Fisher

F : vecteur à l lignes contenant les termes d'erreur de la modélisation de **Y** en régression PLS

$F_{1-\alpha}(k, l-k-1)$ loi de Fisher avec α : risque de premier espèce, k : nombre de degrés de liberté du numérateur (*SCM* dans notre cas), $l-k-1$: nombre de degrés de liberté du dénominateur (*SCR* dans notre cas)

f_c : fréquence de coupure d'un filtre

f_e : fréquence d'échantillonnage

f_{e_min} : fréquence d'échantillonnage minimale d'après le critère de Shannon

f_{e1} : fréquence d'échantillonnage des réponses temporelles des capteurs de gaz (en Hz)

f_{e2} : fréquence d'échantillonnage de l'acquisition des signaux avant réduction à f_{e1}

f_{max} : fréquence maximale contenue dans le signal analogique à convertir

F_i : facteur de mérite permettant de juger du pouvoir discriminant d'un paramètre à partir des courbes d'étalonnage au voisinage d'une concentration gazeuse C_i

F_{i_moyen} : moyenne du facteur F_i calculée pour des concentrations C_i allant de 3 à 4%

f_{max} : fréquence maximale contenue dans les mesures analogiques à convertir

FM : facteur de mérite (notation à modifier ...)

G(t) : évolution temporelle de la conductance d'un capteur durant la phase d'exposition gazeuse

G_0 : conductance d'un capteur de gaz au repos

G_c : conductance calculée après correction fractionnelle

G_{c-max} : valeur maximale de la conductance après correction fractionnelle sur un cycle exposition-régénération

$G_{c-moyen}$: valeur moyenne de la conductance après correction fractionnelle sur un cycle exposition-régénération

G_{final} : conductance d'un capteur de gaz à la fin d'un cycle exposition-régénération

G_i : conductance initiale d'un capteur durant la phase d'exposition gazeuse

G_{imax} : valeur maximale de G_i

G_{imin} : valeur minimale de G_i

G_s : valeur stabilisée de la conductance d'un capteur sous gaz

h_n : coefficients d'un filtre à réponse impulsionnelle finie

k : nombres de colonnes de la matrice X, chaque colonne contient un paramètre ou un échantillon de la réponse temporelle délivrée par un capteur

k_i : coefficient dépendant de la cinétique des réactions chimiques dans un capteur de gaz

l : nombre de lignes ou observations de la matrices X, chaque ligne correspond à un cycle de mesure enregistré pour une concentration gazeuse

m : nombre de composantes (colonnes de T) retenues pour effectuer la régression PLS

n : nombre de facteurs OSC que l'on souhaite soustraire à la base de données d'origine X

N : nombre de coefficients du filtre à moyenne glissante

P : matrice ($k \times m$) des poids ou « loadings » pour la matrice X définie en régression PLS

p_value : probabilité d'avoir tous les coefficients de régression nuls

P_i : matrice des poids associés aux variables latentes de T_i pour calculer les facteurs OSC

Pic : valeur maximale de la dérivée de la conductance après correction fractionnelle sur un cycle exposition-régénération

$pValue$: probabilité d'avoir un coefficient de régression nul

Q : vecteur contenant les coefficients de régression qui lient le vecteur de prédiction \hat{Y} à la matrice des scores T en régression PLS

r : coefficient qui est fonction du type d'oxyde et de la température dans le capteur, ainsi que du type d'odeur (la valeur de r est généralement de 0.8)

R_0 : résistance d'un capteur de gaz au repos

R^2 : coefficient de détermination

$RMSE$: Racine Carrée de la Moyenne des Ecarts

RMSE_CV : racine carrée de la moyenne des écarts calculée par validation croisée sur un seul sous-ensemble

RMSE_CVtotal: racine carrée de la moyenne des écarts calculée par validation croisée sur la totalité des sous-ensembles (*s*)

R_s : valeur stabilisée de la résistance d'un capteur sous gaz

s : nombre de sous-ensembles définis à partir de *X* pour effectuer la validation croisée

SCM : somme des carrés expliqués par le modèle

SCR : somme des carrés des résidus

SCT : somme totale des carrés

*sigma*² : estimation de la variance des résidus

T : matrice des variables latentes ou scores définie en régression PLS

T(l-k-1 ; α) : loi *t* de Student avec *α* : le seuil de probabilité et *l-k-1* : nombre de degrés de liberté des résidus

*t** et *t*** : vecteur de variables latentes orthogonal à *Y* défini dans l'algorithme de la méthode de correction OSC

t_{bi} : rapport ou valeur critique du test de Student pour test « l'hypothèse nulle *H₀ : (b_i=0 ?)* »

T_i : temps qui correspond à l'apparition du point d'inflexion sur la réponse temporelle d'un capteur durant la phase d'exposition

T_i : vecteur de variables latentes ou scores définies pour la correction OSC

U : matrice à *l* lignes et *m* colonnes contenant les variables latentes ou scores, les *m* colonnes correspondent aux composantes du vecteur *Y*

W : matrice de poids utilisés pour exprimer *T* en fonction de *X* en régression PLS

X : matrice contenant les variables explicatives qui sont dans notre cas les données provenant des capteurs de gaz

X' : matrice transposée de *X*

X⁻¹ : matrice inverse de *X* telle que *X*⁻¹*X*=*I* : matrice identité

x_i : paramètre ou échantillon provenant de la réponse temporelle d'un capteur et permettant la prédiction d'une concentration *ŷ*

x_{ij} : variable explicative correspondant à un élément de la matrice *X*.

x₀(t) : signal de mesure provenant des capteurs

x(t) : signal analogique filtré

x(m) : signal en entrée du filtre numérique

$x_{f2}(m)$: signal en sortie du filtre numérique échantillonné à f_{e2}

$x_{f1}(m)$: signal filtré numériquement après réduction de la fréquence d'échantillonnage à $f_{e1} \ll f_{e2}$

$X_{\text{modèle}}$: sous-ensemble de X utilisé pour établir un modèle de régression

X_{new} : matrice X contenant de nouvelles données et définie dans l'algorithme de la méthode de correction OSC

X_{osc} : matrice X corrigée par la méthode OSC

X_{valider} : sous-ensemble de X utilisé pour tester ou valider le modèle de régression établi avec $X_{\text{modèle}}$

\hat{Y} : vecteur contenant les estimations ou prédictions des concentrations obtenues à partir du modèle de régression

\hat{y} : prédiction d'une concentration gazeuse obtenue par un modèle de régression. Aussi noté \hat{y}_i dans certains cas

y : concentration gazeuse. Aussi noté y_i dans certains cas

$y(m)$: signal en sortie du filtre numérique

Y : vecteur contenant plusieurs concentrations gazeuses qui vont servir à l'étalonnage

ΔG_i : différence entre $G_{i\text{max}}$ et $G_{i\text{min}}$

ε : terme d'erreur ou résidu

ε_{Gi} : erreur relative de la conductance initiale (exprimée en pourcent)

σ^2 : variance des résidus

$\sigma_{b_i}^2$: estimation de la variance du coefficient b_i

τ : temps de retard entre le moment où les molécules gazeuses commencent à être diffusées vers les capteurs et le début de l'augmentation des tensions provenant des circuits de mesure des capteurs

Abréviations

ACP : Analyse en Composantes Principales

AFD : Analyse Factorielle Discriminante

CC : Correction de Composantes

FIR : filtre à Réponse Impulsionnelle Finie

ICA : Analyse en Composantes Indépendantes

MLR : Régression Linéaire Multiple

MDC : Correction des Dérives Multiplicatives

NIPALS : algorithme de calcul d'une régression PLS (Non Linear PArtial Least Squares)

NRR : taux de réduction de bruit d'un filtre numérique

OSC : Correction Orthogonale des Signaux

PLS : régression des moindres carrés partiels

RCP : Régression sur Composantes Principales

SIMPLS : algorithme de calcul d'une régression PLS

Références bibliographiques

- Ahmadou, D., Losson, E., Siadat, M., Lumbreras, M., 2014. Sensors and Features Selection for Robust Gas Concentration Evaluation:, in: Proceedings of the 3rd International Conference on Sensor Networks. Presented at the Proceedings of the 3rd International Conference on Sensor Networks, SCITEPRESS - Science and and Technology Publications, Lisbon, pp. 237–243. doi:10.5220/0004670002370243
- Ahmadou, D., Losson, E., Siadat, M., Lumbreras, M., 2014. Optimization of an electronic nose for rapid quantitative recognition, in: IEEE International Conference on Control, Decision and Information Technologies (CoDIT). Presented at the IEEE International Conference on Control, Decision and Information Technologies (CoDIT), Metz, pp. 736–741. doi:10.1109/CoDIT.2014.6996988
- Akpınar, B., Özdaş, F., Yıldırım, B., Batdı, V., 2013. The Analysis of the Effects of Olfactive Stimulus in Learning in Context of Educational Technology. *Procedia - Soc. Behav. Sci.*, 13th International Educational Technology Conference 103, 954–962. doi:10.1016/j.sbspro.2013.10.418
- Amari, A., Barbri, N.E., Llobet, E., Bari, N.E., Correig, X., Bouchikhi, B., 2006. Monitoring the Freshness of Moroccan Sardines with a Neural-Network Based Electronic Nose. *Sensors* 6, 1209–1223.
- Artursson, T., Eklöv, T., Lundström, I., Mårtensson, P., Sjöström, M., Holmberg, M., 2000. Drift correction for gas sensors using multivariate methods. *J. Chemom.* 14, 711–723. doi:10.1002/1099-128X(200009/12)14:5/6<711::AID-CEM607>3.0.CO;2-4
- Badia, P., 1991. Olfaction sensitivity in sleep : the effects of fragrances on the quality of sleep : a summary of research conducted for the fragrance research fund. *Perfum. Flavorist* 16, 33–34.
- Badia, P., Wesensten, N., Lammers, W., Culpepper, J., Harsh, J., 1990. Responsiveness to olfactory stimuli presented in sleep. *Physiol. Behav.* 48, 87–90.
- Barakeh, Z.A., Delbart, V., Bonnet, F., 2014. Multiple Gas Sensors System for Environmental and Air Quality Assessments - A Way to Perform Environmental Monitoring in Smart Cities. Presented at the International Conference on Sensor Networks, pp. 360–364.
- Barocelli, E., Calcina, F., Chiavarini, M., Impicciatore, M., Bruni, R., Bianchi, A., Ballabeni, V., 2004. Antinociceptive and gastroprotective effects of inhaled and orally administered *Lavandula hybrida* Reverchon “Grosso” essential oil. *Life Sci.* 76, 213–223. doi:10.1016/j.lfs.2004.08.008
- Bastien, P., Esposito Vinzi, V., Tenenhaus, M., 2002. Régression linéaire généralisée PLS (Research Report No. CEDRIC-02-1068). CEDRIC Lab/CNAM.
- Berna, A.Z., Lammertyn, J., Saevens, S., Natale, C.D., Nicolaï, B.M., 2004. Electronic nose systems to study shelf life and cultivar effect on tomato aroma profile. *Sens. Actuators B Chem.* 97, 324–333. doi:10.1016/j.snb.2003.09.020
- BERTRAND, D., 2005. Etalonnage multidimensionnel: application aux données spectrales. Ed. Techniques Ingénieur.
- Boeker, P., 2014. On “Electronic Nose” methodology. *Sens. Actuators B Chem.* 204, 2–17. doi:10.1016/j.snb.2014.07.087
- Boeker, P., Haas, T., Diekmann, B., Lammer, P.S., 2009. Continuous Odour Measurement with Chemosensor Systems. Presented at the American Institute of Physics Conference Series, pp. 97–100. doi:10.1063/1.3156635
- Bourbonnais, R., 2015. *Économétrie: cours et exercices corrigés*. Dunod, [Paris].
- Brasser, S.M., Spear, N.E., 1998. A sensory-enhanced context facilitates learning and multiple measures of unconditioned stimulus processing in the preweanling rat. *Behav. Neurosci.* 112, 126–140.

- Brezmes, J., Ferreras, B., Llobet, E., Vilanova, X., Correig, X., 1997. Neural network based electronic nose for the classification of aromatic species. *Anal. Chim. Acta* 348, 503–509. doi:10.1016/S0003-2670(97)00202-X
- Brezmes, J., Llobet, E., Vilanova, X., Orts, J., Saiz, G., Correig, X., 2001. Correlation between electronic nose signals and fruit quality indicators on shelf-life measurements with pink lady apples. *Sens. Actuators B Chem.* 80, 41–50. doi:10.1016/S0925-4005(01)00867-X
- Brezmes, J., Llobet, E., Vilanova, X., Saiz, G., Correig, X., 2000. Fruit ripeness monitoring using an Electronic Nose. *Sens. Actuators B Chem., Proceedings of the International Symposium on Electronic Noses* 69, 223–229. doi:10.1016/S0925-4005(00)00494-9
- Calvo, D., Durán, A., del Valle, M., 2008. Use of pulse transient response as input information for an automated SIA electronic tongue. *Sens. Actuators B Chem., Special Issue: Selected Papers from the 12th International Symposium on Olfaction and Electronic Noses* ISOEN 2007 International Symposium on Olfaction and Electronic Noses 131, 77–84. doi:10.1016/j.snb.2007.12.018
- Capone, S., Siciliano, P., Quaranta, F., Rella, R., Epifani, M., Vasaneli, L., 2000. Analysis of vapours and foods by means of an electronic nose based on a sol–gel metal oxide sensors array. *Sens. Actuators B Chem., Proceedings of the International Symposium on Electronic Noses* 69, 230–235. doi:10.1016/S0925-4005(00)00496-2
- Chaabouni, F., Abaab, M., Rezig, B., 2004. Metrological characteristics of ZNO oxygen sensor at room temperature. *Sens. Actuators B Chem., New materials and Technologies in Sensor Applications, Proceedings of the European Materials Research Society 2003 - Symposium N 100*, 200–204. doi:10.1016/j.snb.2003.12.059
- Chastrette, M., Thomas-Danguin, T., Rallet, E., 1998. Modelling the human olfactory stimulus-response function. *Chem. Senses* 23, 181–196.
- Chen, X., Cao, M., Li, Y., Hu, W., Wang, P., Ying, K., Pan, H., 2005. A study of an electronic nose for detection of lung cancer based on a virtual SAW gas sensors array and imaging recognition method. *Meas. Sci. Technol.* 16, 1535. doi:10.1088/0957-0233/16/8/001
- Cho, J.H., Kurup, P.U., 2011. Decision tree approach for classification and dimensionality reduction of electronic nose data. *Sens. Actuators B Chem.* 160, 542–548. doi:10.1016/j.snb.2011.08.027
- Chu, S., 2008. Olfactory Conditioning of Positive Performance in Humans. *Chem. Senses* 33, 65–71. doi:10.1093/chemse/bjm063
- Cioanca, O., Hritcu, L., Mihasan, M., Trifan, A., Hancianu, M., 2014. Inhalation of coriander volatile oil increased anxiolytic–antidepressant-like behaviors and decreased oxidative status in beta-amyloid (1–42) rat model of Alzheimer’s disease. *Physiol. Behav.* 131, 68–74. doi:10.1016/j.physbeh.2014.04.021
- Confais, J., Le Guen, M., 2006. Premiers pas en régression linéaire avec SAS®. *Rev. Modul.* 220–363.
- Cooke, B., Ernst, E., 2000. Aromatherapy: a systematic review. *Br. J. Gen. Pract. J. R. Coll. Gen. Pract.* 50, 493–496.
- Dade, L.A., Zatorre, R.J., Jones-Gotman, M., 2002. Olfactory learning: convergent findings from lesion and brain imaging studies in humans. *Brain J. Neurol.* 125, 86–101.
- D’Amico, A., Di Natale, C., Macagnano, A., Davide, F., Mantini, A., Tarizzo, E., Paolesse, R., Boschi, T., 1998. Technologies and tools for mimicking olfaction: status of the Rome “Tor Vergata” electronic nose. *Biosens. Bioelectron.* 13, 711–721. doi:10.1016/S0956-5663(98)00026-8
- D’Amico, A., Di Natale, C., Paolesse, R., Macagnano, A., Martinelli, E., Pennazza, G., Santonico, M., Bernabei, M., Roscioni, C., Galluccio, G., Bono, R., Agrò, E.F., Rullo, S., 2008. Olfactory systems for medical applications. *Sens. Actuators B Chem., Proceedings of the Eleventh*

- International Meeting on Chemical Sensors IMCS-11/IMCS 2006/IMCS 11 130, 458–465. doi:10.1016/j.snb.2007.09.044
- Danuser, B., Moser, D., Vitale-Sethre, T., Hirsig, R., Krueger, H., 2003. Performance in a Complex Task and Breathing under Odor Exposure. *Hum. Factors J. Hum. Factors Ergon. Soc.* 45, 549–562. doi:10.1518/hfes.45.4.549.27093
- Delpha, C., 2000. Contribution au développement d'un système multiplicateurs de gaz: application à la détection de gaz réfrigérant Forane 134a et de gaz carbonique dans une atmosphère conditionnée humide (Thèse de doctorat). Université de METZ, France.
- Delpha, C., Siadat, M., Lumbreras, M., 1998. Humidity effects on a commercially available refrigerant gas sensor (TGS 832), in: *Proc. SPIE 3539, Chemical Microsensors and Applications*. pp. 172–179. doi:10.1117/12.333746
- Di Carlo, S., Falasconi, M., 2011. Drift Correction Methods for Gas Chemical Sensors in Artificial Olfaction Systems: Techniques and Challenges. *Interchopen 32*, 1594–1603.
- Diego, M.A., Jones, N.A., Field, T., Hernandez-Reif, M., Schanberg, S., Kuhn, C., McAdam, V., Galamaga, R., Galamaga, M., 1998. Aromatherapy positively affects mood, EEG patterns of alertness and math computations. *Int. J. Neurosci.* 96, 217–224.
- Di Natale, C., Paolesse, R., D'Arcangelo, G., Comandini, P., Pennazza, G., Martinelli, E., Rullo, S., Roscioni, M.C., Roscioni, C., Finazzi-Agrò, A., D'Amico, A., 2005. Identification of schizophrenic patients by examination of body odor using gas chromatography-mass spectrometry and a cross-selective gas sensor array. *Med. Sci. Monit. Int. Med. J. Exp. Clin. Res.* 11, CR366–375.
- Dodge, Y., Rousson, V., 1999. *Analyse de régression appliquée*. Dunod, Paris, France.
- Dunn, C., Sleep, J., Collett, D., 1995. Sensing an improvement: an experimental study to evaluate the use of aromatherapy, massage and periods of rest in an intensive care unit. *J. Adv. Nurs.* 21, 34–40.
- Dutta, R., Morgan, D., Baker, N., Gardner, J.W., Hines, E.L., 2005. Identification of *Staphylococcus aureus* infections in hospital environment: electronic nose based approach. *Sens. Actuators B Chem.* 109, 355–362. doi:10.1016/j.snb.2005.01.013
- Ehrlichman, H., Brown, S., Zhu, J., Warrenburg, S., 1995. Startle reflex modulation during exposure to pleasant and unpleasant odors. *Psychophysiology* 32, 150–154.
- Eklöv, T., Mårtensson, P., Lundström, I., 1997. Enhanced selectivity of MOSFET gas sensors by systematical analysis of transient parameters. *Anal. Chim. Acta* 353, 291–300. doi:10.1016/S0003-2670(97)87788-4
- Epple, G., Herz, R.S., 1999. Ambient odors associated to failure influence cognitive performance in children. *Dev. Psychobiol.* 35, 103–107.
- Falasconi, M., Pardo, M., Sberveglieri, G., Riccò, I., Bresciani, A., 2005. The novel EOS835 electronic nose and data analysis for evaluating coffee ripening. *Sens. Actuators B Chem.* 110, 73–80. doi:10.1016/j.snb.2005.01.019
- Fearn, T., 2000. On orthogonal signal correction. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 50, 47–52. doi:10.1016/S0169-7439(99)00045-3
- Fend, R., Bessant, C., Williams, A.J., Woodman, A.C., 2004. Monitoring haemodialysis using electronic nose and chemometrics. *Biosens. Bioelectron.* 19, 1581–1590. doi:10.1016/j.bios.2003.12.010
- Field, T., Diego, M., Hernandez-Reif, M., Cisneros, W., Feijo, L., Vera, Y., Gil, K., Grina, D., Claire He, Q., 2005. Lavender fragrance cleansing gel effects on relaxation. *Int. J. Neurosci.* 115, 207–222. doi:10.1080/00207450590519175
- Fuchs, S., 2008. Conception et réalisation de méthodes de détection de polluants gazeux atmosphériques à l'aide d'un nez électronique portable (Thèse de doctorat). Université de Metz.

- Fuchs, S., Strobel, P., Siadat, M., Lumbreras, M., 2008. Evaluation of unpleasant odor with a portable electronic nose. *Mater. Sci. Eng. C, MADICA 2006 Conference, Fifth Maghreb-Europe Meeting on Materials and their Applications for Devices and Physical, Chemical and Biological Sensors* MADICA 2006 Conference, Fifth Maghreb-Europe Meeting on Materials and their Applications for Devices and Physical, Chemical and Biological Sensors 28, 949–953. doi:10.1016/j.msec.2007.10.066
- Gardner, J.W., 1991. Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern recognition Part 1. Principal component and cluster analysis. *Sens. Actuators B Chem.* 4, 109–115. doi:10.1016/0925-4005(91)80185-M
- Gardner, J.W., Bartlett, P.N., 1999a. *Electronic noses: principles and applications*. Oxford, Royaume-Uni.
- Gardner, J.W., Bartlett, P.N., 1999b. *Electronic noses: principles and applications*. Oxford, Royaume-Uni de Grande-Bretagne et d'Irlande du Nord.
- Gardner, J.W., Bartlett, P.N., 1994. A brief history of electronic noses. *Sens. Actuators B Chem.* 18, 210–211. doi:10.1016/0925-4005(94)87085-3
- Gartner-Schmidt, J.L., Rosen, C.A., Radhakrishnan, N., Ferguson, B.J., 2008. Odor provocation test for laryngeal hypersensitivity. *J. Voice Off. J. Voice Found.* 22, 333–338. doi:10.1016/j.jvoice.2006.10.008
- Geloven, P.V., 1992. Tin oxide gas sensors for the simultaneous determination of gas concentrations in mixtures [WWW Document].
- Gérault, G., Sommerard, J.-C., Béhar, C., Mary, R., 2011. *Le guide de l'olfactothérapie : Les huiles essentielles pour soigner notre corps et accompagner nos émotions*. Editions Albin Michel, Paris.
- Ghasemi-Varnamkhasti, M., Mohtasebi, S.S., Siadat, M., Balasubramanian, S., 2009. Meat Quality Assessment by Electronic Nose (Machine Olfaction Technology). *Sensors* 9, 6058–6083. doi:10.3390/s90806058
- Gómez, A.H., Wang, J., Hu, G., Pereira, A.G., 2006. Electronic nose technique potential monitoring mandarin maturity. *Sens. Actuators B Chem.* 113, 347–353. doi:10.1016/j.snb.2005.03.090
- Gopel, W., Weiss, T., 1998. Design for smelling. *IEEE Spectr.* 35, 32–34. doi:10.1109/6.715181
- Gould, A., Martin, G.N., 2001. "A good odour to breathe?" The effect of pleasant ambient odour on human visual vigilance. *Appl. Cogn. Psychol.* 15, 225–232. doi:10.1002/1099-0720(200103/04)15:2<225::AID-ACP722>3.0.CO;2-Z
- Graeve, J.D., Berthou, F., Prost, M., 1986. *Méthodes chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse: technologie et applications dans les domaines de l'environnement, la pharmacologie et la biochimie*. Masson.
- Gualdrón, O., Brezmes, J., Llobet, E., Amari, A., Vilanova, X., Bouchikhi, B., Correig, X., 2007. Variable selection for support vector machine based multisensor systems. *Sens. Actuators B Chem.* 122, 259–268. doi:10.1016/j.snb.2006.05.029
- Gutierrez-Osuna, R., 2003. Signal processing methods for drift compensation, in: 2nd NOSE II Workshop, Linköping.
- Habel, U., Koch, K., Pauly, K., Kellermann, T., Reske, M., Backes, V., Seiferth, N.Y., Stöcker, T., Kircher, T., Amunts, K., Jon Shah, N., Schneider, F., 2007. The influence of olfactory-induced negative emotion on verbal working memory: individual differences in neurobehavioral findings. *Brain Res.* 1152, 158–170. doi:10.1016/j.brainres.2007.03.048
- Hai, Z., Wang, J., 2006. Electronic nose and data analysis for detection of maize oil adulteration in sesame oil. *Sens. Actuators B Chem.* 119, 449–455. doi:10.1016/j.snb.2006.01.001
- Hardy, M., Kirk-Smith, M.D., Stretch, D.D., 1995. Replacement of drug treatment for insomnia by ambient odour. *Lancet Lond. Engl.* 346, 701.
- Haze, S., Sakai, K., Gozu, Y., 2002. Effects of fragrance inhalation on sympathetic activity in normal adults. *Jpn. J. Pharmacol.* 90, 247–253.

- Helli, O., 2003. Multicapteurs de gaz pour la conception d'un nez électronique de surveillance de la pollution atmosphérique : application à la détection de NO₂ et H₂S dans une atmosphère humide chargée de CO₂ (Thèse de doctorat). Université de Metz.
- Herz, R.S., Cupchik, G.C., 1995. The emotional distinctiveness of odor-evoked memories. *Chem. Senses* 20, 517–528.
- Heuberger, E., Hongratanaworakit, T., Böhm, C., Weber, R., Buchbauer, G., 2001. Effects of chiral fragrances on human autonomic nervous system parameters and self-evaluation. *Chem. Senses* 26, 281–292.
- Heuberger, E., Redhammer, S., Buchbauer, G., 2004. Transdermal absorption of (-)-linalool induces autonomic deactivation but has no impact on ratings of well-being in humans. *Neuropsychopharmacol. Off. Publ. Am. Coll. Neuropsychopharmacol.* 29, 1925–1932. doi:10.1038/sj.npp.1300521
- Ho, C., Spence, C., 2005. Olfactory facilitation of dual-task performance. *Neurosci. Lett.* 389, 35–40. doi:10.1016/j.neulet.2005.07.003
- Hudson, R., 1994. Lavender oil aids relaxation in older patients. *Nurs. Times* 90, 12.
- Hui, D., Jun-hua, L., Zhong-ru, S., 2003. Drift reduction of gas sensor by wavelet and principal component analysis. *Sens. Actuators B Chem.* 96, 354–363. doi:10.1016/S0925-4005(03)00569-0
- Ihokura, K., Watson, J., 1994. The stannic oxide gas sensor: principles and applications. CRC Press, Boca Raton, Etats-Unis d'Amérique.
- Ilmberger, J., Heuberger, E., Mahrhofer, C., Dessovic, H., Kowarik, D., Buchbauer, G., 2001. The Influence of Essential Oils on Human Attention. I: Alertness. *Chem. Senses* 26, 239–245. doi:10.1093/chemse/26.3.239
- Janszky, J., Szücs, A., Rasonyi, G., Schulz, R., Hoppe, M., Hollo, A., Barcs, G., Kelemen, A., Halasz, P., Ebner, A., 2004. Intentional seizure interruption may decrease the seizure frequency in drug-resistant temporal lobe epilepsy. *Seizure* 13, 156–160. doi:10.1016/S1059-1311(03)00162-6
- Jaseja, H., 2008. Scientific basis behind traditional practice of application of “shoe-smell” in controlling epileptic seizures in the eastern countries. *Clin. Neurol. Neurosurg.* 110, 535–538. doi:10.1016/j.clineuro.2008.02.006
- Jurs, P.C., Bakken, G.A., McClelland, H.E., 2000. Computational Methods for the Analysis of Chemical Sensor Array Data from Volatile Analytes. *Chem. Rev.* 100, 2649–2678. doi:10.1021/cr9800964
- Kagawa, D., Jokura, H., Ochiai, R., Tokimitsu, I., Tsubone, H., 2003. The sedative effects and mechanism of action of cedrol inhalation with behavioral pharmacological evaluation. *Planta Med.* 69, 637–641. doi:10.1055/s-2003-41114
- Kawakami, K., Takai-Kawakami, K., Okazaki, Y., Kurihara, H., Shimizu, Y., Yanaihara, T., 1997. The effect of odors on human newborn infants under stress. *Infant Behav. Dev.* 20, 531–535. doi:10.1016/S0163-6383(97)90041-2
- Kirk-Smith, M.D., Van Toller, C., Dodd, G.H., 1983. Unconscious odour conditioning in human subjects. *Biol. Psychol.* 17, 221–231.
- Kline, J.P., Blackhart, G.C., Woodward, K.M., Williams, S.R., Schwartz, G.E., 2000. Anterior electroencephalographic asymmetry changes in elderly women in response to a pleasant and an unpleasant odor. *Biol. Psychol.* 52, 241–250.
- Knasko, S.C., 1995. Pleasant odors and congruency: effects on approach behavior. *Chem. Senses* 20, 479–487.
- Knasko, S.C., 1993. Performance, mood, and health during exposure to intermittent odors. *Arch. Environ. Health* 48, 305–308. doi:10.1080/00039896.1993.9936718
- Komori, T., Fujiwara, R., Tanida, M., Nomura, J., Yokoyama, M.M., 1995. Effects of citrus fragrance on immune function and depressive states. *Neuroimmunomodulation* 2, 174–180.

- Kong, X., Li, Y., 2005. High sensitivity of CuO modified SnO₂ nanoribbons to H₂S at room temperature. *Sens. Actuators B Chem.* 105, 449–453. doi:10.1016/j.snb.2004.07.001
- Koo, B.-S., Park, K.-S., Ha, J.-H., Park, J.H., Lim, J.-C., Lee, D.-U., 2003. Inhibitory effects of the fragrance inhalation of essential oil from *Acorus gramineus* on central nervous system. *Biol. Pharm. Bull.* 26, 978–982.
- Korotcenkov, G., 2011. *Chemical Sensors: Comprehensive Sensor Technologies Volume 6: Chemical Sensors Applications*. Momentum Press.
- Kupcinskiene, E., Stikliene, A., Judzentiene, A., 2008. The essential oil qualitative and quantitative composition in the needles of *Pinus sylvestris* L. growing along industrial transects. *Environ. Pollut.* 155, 481–491. doi:10.1016/j.envpol.2008.02.001
- Lehrner, J., Eckersberger, C., Walla, P., Pötsch, G., Deecke, L., 2000. Ambient odor of orange in a dental office reduces anxiety and improves mood in female patients. *Physiol. Behav.* 71, 83–86. doi:10.1016/S0031-9384(00)00308-5
- Lfakir, A., 2006. Identification et quantification d'une atmosphère gazeuse complexe à l'aide d'un système multi-capteurs intelligent. Application à la détection de mélanges composés de H₂S, NO₂, SO₂ en atmosphère humide variable (Thèse de doctorat). Université de Metz.
- Lis-Balchin, M., Hart, S., Deans, S.G., Eaglesham, E., 1996. Comparison of the Pharmacological and Antimicrobial Action of Commercial Plant Essential Oils. *J. Herbs Spices Med. Plants* 4, 69–86. doi:10.1300/J044v04n02_11
- Llobet, E., Brezmes, J., Ionescu, R., Vilanova, X., Al-Khalifa, S., Gardner, J.W., Bàrsan, N., Correig, X., 2002. Wavelet transform and fuzzy ARTMAP-based pattern recognition for fast gas identification using a micro-hotplate gas sensor. *Sens. Actuators B Chem., Selected Papers from TRANSDUCERS '01 EUROSENSORS XV* 83, 238–244. doi:10.1016/S0925-4005(01)01047-4
- Llobet, E., Brezmes, J., Vilanova, X., Sueiras, J.E., Correig, X., 1997. Qualitative and quantitative analysis of volatile organic compounds using transient and steady-state responses of a thick-film tin oxide gas sensor array. *Sens. Actuators B Chem.* 41, 13–21. doi:10.1016/S0925-4005(97)80272-9
- Lozano, J., Santos, J.P., Horrillo, M.C., 2005. Classification of white wine aromas with an electronic nose. *Talanta, Nanoscience and Nanotechnology* 67, 610–616. doi:10.1016/j.talanta.2005.03.015
- Ludvigson, H.W., Rottman, T., 1989. Effects of ambient odor of lavender and cloves on cognition, memory, affect and mood. *Chem. Senses* 14, 525–536. doi:10.1093/chemse/14.4.525
- Martin, G., Laffort, P., 1991a. Propriétés physico-chimiques des produits odorants, in: *Odeurs et Désodorisation Dans L'environnement*. Tex & Doc - Lavoisier, pp. 79–96.
- Martin, G., Laffort, P., 1991b. Méthodes d'évaluation psychologique dans l'étude de l'environnement, in: *Odeurs et Désodorisation Dans L'environnement*. Tex & Doc - Lavoisier, pp. 2–60.
- Matei Ghimbeu, C., 2007. Préparation et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques semiconducteurs pour la détection de gaz polluants atmosphériques (Thèse de doctorat). Université de METZ, France.
- Meixner, H., Lampe, U., 1996. Metal oxide sensors. *Sens. Actuators B Chem., Eurosensory IX* 33, 198–202. doi:10.1016/0925-4005(96)80098-0
- Meunier, A., 2006. Chromatographie. *ITBM-RBM News* 27, 51–59. doi:10.1016/S1297-9570(06)80032-4
- Mielle, P., 1996. Managing dynamic thermal exchanges in commercial semiconducting gas sensors. *Sens. Actuators B Chem.* 34, 533–538. doi:10.1016/S0925-4005(97)80023-8
- Millot, J.-L., Brand, G., Morand, N., 2002. Effects of ambient odors on reaction time in humans. *Neurosci. Lett.* 322, 79–82.
- Moncrieff, R.W., 1967. *The chemical senses.*, Third Edition. ed. Hill, London.

- Morvan, M., Talou, T., Gaset, A., Beziau, J.F., 2000. Electronic-nose systems for control quality applications in automotive industry. *Sens. Actuators B Chem., Proceedings of the International Symposium on Electronic Noses* 69, 384–388. doi:10.1016/S0925-4005(00)00495-0
- Moseley, P.T., 1997. Solid state gas sensors. *Meas. Sci. Technol.* 8, 223–237.
- Moss, M., Cook, J., Wesnes, K., Duckett, P., 2003. Aromas of rosemary and lavender essential oils differentially affect cognition and mood in healthy adults. *Int. J. Neurosci.* 113, 15–38.
- Muezzinoglu, M.K., Vergara, A., Huerta, R., Rulkov, N., Rabinovich, M.I., Selverston, A., Abarbanel, H.D.I., 2009. Acceleration of chemo-sensory information processing using transient features. *Sens. Actuators B Chem.* 137, 507–512. doi:10.1016/j.snb.2008.10.065
- Naudin, M., Mondon, K., El-Hage, W., Desmidt, T., Jaafari, N., Belzung, C., Gaillard, P., Hommet, C., Atanasova, B., 2014. Long-term odor recognition memory in unipolar major depression and Alzheimer's disease. *Psychiatry Res.* 220, 861–866. doi:10.1016/j.psychres.2014.08.050
- Nicolas, J., Craffe, F., Romain, A.C., 2006. Estimation of odor emission rate from landfill areas using the sniffing team method. *Waste Manag.* 26, 1259–1269. doi:10.1016/j.wasman.2005.10.013
- Nicolas, J., Romain, A.-C., 2004. Establishing the limit of detection and the resolution limits of odorous sources in the environment for an array of metal oxide gas sensors. *Sens. Actuators B Chem.* 99, 384–392. doi:10.1016/j.snb.2003.11.036
- Odor Thresholds for Chemicals with Established Occupational Health Standards, 1989. . AIHA.
- Oh, E.H., Song, H.S., Park, T.H., 2011. Recent advances in electronic and bioelectronic noses and their biomedical applications. *Enzyme Microb. Technol.* 48, 427–437. doi:10.1016/j.enzmictec.2011.04.003
- Orfanidis, S.J., 1996. *Introduction to Signal Processing*. Prentice Hall.
- Padilla, M., Perera, A., Montoliu, I., Chaudry, A., Persaud, K., Marco, S., 2010. Drift compensation of gas sensor array data by orthogonal signal correction. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 100, 28–35.
- Pardo, M., Sberveglieri, G., 2005. Classification of electronic nose data with support vector machines. *Sens. Actuators B Chem.* 107, 730–737. doi:10.1016/j.snb.2004.12.005
- Parret, F., Ménini, P., Martinez, A., Soulantica, K., Maisonnat, A., Chaudret, B., 2006. Improvement of micromachined SnO₂ gas sensors selectivity by optimised dynamic temperature operating mode. *Sens. Actuators B Chem., Eurosensors XIX Eurosensors XIX - The 19th European Conference on Solid-State Transducers* 118, 276–282. doi:10.1016/j.snb.2006.04.055
- Parthibavarman, M., Renganathan, B., Sastikumar, D., 2013. Development of high sensitivity ethanol gas sensor based on Co-doped SnO₂ nanoparticles by microwave irradiation technique. *Curr. Appl. Phys.* 13, 1537–1544. doi:10.1016/j.cap.2013.05.016
- Partial least-squares regression - MATLAB plsregress - MathWorks France [WWW Document], n.d. URL <http://fr.mathworks.com/help/stats/plsregress.html>
- Pavlou, A.K., Magan, N., McNulty, C., Jones, J., Sharp, D., Brown, J., Turner, A.P.F., 2002. Use of an electronic nose system for diagnoses of urinary tract infections. *Biosens. Bioelectron.* 17, 893–899.
- Persaud, K.C., Khaffaf, S.M., Payne, J.S., Pisanelli, A.M., Lee, D.-H., Byun, H.-G., 1996. Sensor array techniques for mimicking the mammalian olfactory system. *Sens. Actuators B Chem., Proceedings of the Sixth International Meeting on Chemical Sensors* 36, 267–273. doi:10.1016/S0925-4005(97)80080-9
- Ponzoni, A., Depari, A., Falasconi, M., Comini, E., Flammini, A., Marioli, D., Taroni, A., Sberveglieri, G., 2008. Bread baking aromas detection by low-cost electronic nose. *Sens. Actuators B Chem., Proceedings of the Eleventh International Meeting on Chemical Sensors IMCS-11IMCS 2006IMCS 11* 130, 100–104. doi:10.1016/j.snb.2007.07.099
- Röck, F., Barsan, N., Weimar, U., 2008. Electronic nose: current status and future trends. *Chem. Rev.* 108, 705–725. doi:10.1021/cr068121q

- Romain, A.-C., André, P., Nicolas, J., 2002. Three years experiment with the same tin oxide sensor arrays for the identification of malodorous sources in the environment. *Sens. Actuators B Chem.* 84, 271–277. doi:10.1016/S0925-4005(02)00036-9
- Romain, A.C., Godefroid, D., Kuske, M., Nicolas, J., 2005. Monitoring the exhaust air of a compost pile as a process variable with an e-nose. *Sens. Actuators B Chem.*, ISOEN 2003 - Selected Papers from the 10th International Symposium on Olfaction and Electronic Noses. 106, 29–35. doi:10.1016/j.snb.2004.05.033
- Romain, A.C., Nicolas, J., 2010. Long term stability of metal oxide-based gas sensors for e-nose environmental applications: An overview. *Sens. Actuators B Chem.*, Selected Papers from the 13th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose ISOEN 2009 146, 502–506. doi:10.1016/j.snb.2009.12.027
- Romain, A.-C., Nicolas, J., Wiertz, V., Maternova, J., André, P., 2000. Use of a simple tin oxide sensor array to identify five malodours collected in the field. *Sens. Actuators B Chem.* 62, 73–79. doi:10.1016/S0925-4005(99)00375-5
- Roussel, S., Forsberg, G., Steinmetz, V., Grenier, P., Bellon-Maurel, V., 1998. Optimisation of electronic nose measurements. Part I: Methodology of output feature selection. *J. Food Eng.* 37, 207–222. doi:10.1016/S0260-8774(98)00081-8
- Ryan, D., Prenzler, P.D., Saliba, A.J., Scollary, G.R., 2008. The significance of low impact odorants in global odour perception. *Trends Food Sci. Technol.* 19, 383–389. doi:10.1016/j.tifs.2008.01.007
- Saevels, S., Lammertyn, J., Berna, A.Z., Veraverbeke, E.A., Di Natale, C., Nicolai, B.M., 2003. Electronic nose as a non-destructive tool to evaluate the optimal harvest date of apples. *Postharvest Biol. Technol.* 30, 3–14. doi:10.1016/S0925-5214(03)00059-0
- Sambemana, H., 2012. Adaptation d'un nez électronique pour le contrôle de la concentration et de l'humidité d'une atmosphère chargée en huile essentielle destinée à un effet thérapeutique médical (Thèse de doctorat). Université Paul Verlaine - METZ, France.
- Sano, A., Sei, H., Seno, H., Morita, Y., Moritoki, H., 1998. Influence of cedar essence on spontaneous activity and sleep of rats and human daytime nap. *Psychiatry Clin. Neurosci.* 52, 133–135. doi:10.1111/j.1440-1819.1998.tb00991.x
- Sarry, F., 1998. Contribution à la caractérisation de capteurs à base d'oxyde d'étain: application à l'analyse d'une atmosphère gazeuse conditionnée (Thèse de doctorat). Université de METZ, France.
- Satoh, T., Sugawara, Y., 2003. Effects on humans elicited by inhaling the fragrance of essential oils: sensory test, multi-channel thermometric study and forehead surface potential wave measurement on basil and peppermint. *Anal. Sci. Int. J. Jpn. Soc. Anal. Chem.* 19, 139–146.
- Schiffman, S., Nagle, H.T., Gutierrez, R., Ho, H., 1998. Development of a testing protocol using an electronic nose to evaluate methods for odor remediation. *Tech Talk* 3.
- Schiffman, S.S., 1998. Livestock odors: implications for human health and well-being. *J. Anim. Sci.* 76, 1343–1355.
- Schilling, R.J., Harris, S.L., 2005. *Fundamentals of digital signal processing using MATLAB*. Toronto, Canada.
- Seifi, Z., Beikmoradi, A., Oshvandi, K., Poorolajal, J., Araghchian, M., Safiaryan, R., 2014. The effect of lavender essential oil on anxiety level in patients undergoing coronary artery bypass graft surgery: A double-blinded randomized clinical trial. *Iran. J. Nurs. Midwifery Res.* 19, 574–580.
- Seyama, M., Nakamura, M., Tate, A., 2004. Odor-sensor Technology Based on an Array of Quartz Crystal Resonators Coated with Plasma-deposited Organic Film. *NTT Tech. Rev.* 2.
- Shaw, D., Annett, J.M., Doherty, B., Leslie, J.C., 2007. Anxiolytic effects of lavender oil inhalation on open-field behaviour in rats. *Phytomedicine* 14, 613–620. doi:10.1016/j.phymed.2007.03.007

- Siadat, M., Losson, E., Ahmadou, D., Lumbreras, M., 2014. Detection Optimization Using a Transient Feature from a Metal Oxide Gas Sensor Array. *Sens. Transducers* 27, 340–346.
- Simon, I., Bârsan, N., Bauer, M., Weimar, U., 2001. Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance. *Sens. Actuators B Chem.* 73, 1–26. doi:10.1016/S0925-4005(00)00639-0
- Sironi, S., Eusebio, L., Capelli, L., Remondini, M., Del Rosso, R., 2014. Use of an Electronic Nose for Indoor Air Quality Monitoring. *Chem. Eng. Trans.* 40, 73–78. doi:10.3303/CET140013
- Sjöblom, J., Svensson, O., Josefson, M., Kullberg, H., Wold, S., 1998. An evaluation of orthogonal signal correction applied to calibration transfer of near infrared spectra. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 44, 229–244. doi:10.1016/S0169-7439(98)00112-9
- Snachez, A., 2000. Objectivations des effets de l'odeur sur l'état d'éveil, l'attention et l'humeur: approches psychophysiologiques (Rapport de DESS), DESS en Ingénierie documentaire. ENSSIB Lyon France.
- Soudry, Y., Lemogne, C., Malinvaud, D., Laccourreye, O., Consoli, S.-M., Bonfils, P., 2011. Les bases communes du système olfactif et des émotions. *Ann. Fr. Oto-Rhino-Laryngol. Pathol. Cervico-Faciale* 128, 20–26. doi:10.1016/j.aforl.2010.11.004
- Sprinkle, R., 1999. The Power of Aroma and the Olfactory Experience in the Classroom. *Teach. Engl. Two-Year Coll.* 27, 188–93.
- Strobel, P., 2006. Conception et réalisation d'un système multicapteurs portable intelligent en vue de la détection des gaz polluants N02, H2S et S02 en mélange de faible concentration (Thèse de doctorat). Université de Metz, France.
- Stuetz, R.M., Fenner, R.A., Engin, G., 1999. Assessment of odours from sewage treatment works by an electronic nose, H2S analysis and olfactometry. *Water Res.* 33, 453–461. doi:10.1016/S0043-1354(98)00246-2
- Styles, J.L., 1997. The use of aromatherapy in hospitalized children with HIV disease. *Complement. Ther. Nurs. Midwifery* 3, 16–20.
- Sugawara, Y., Hara, C., Aoki, T., Sugimoto, N., Masujima, T., 2000. Odor distinctiveness between enantiomers of linalool: difference in perception and responses elicited by sensory test and forehead surface potential wave measurement. *Chem. Senses* 25, 77–84.
- Sullivan, T.E., Warm, J.S., Schefft, B.K., Dember, W.N., O'Dell, M.W., Peterson, S.J., 1998. Effects of olfactory stimulation on the vigilance performance of individuals with brain injury. *J. Clin. Exp. Neuropsychol.* 20, 227–236. doi:10.1076/jcen.20.2.227.1175
- Szczurek, A., Maciejewsk, M., 2012. Gas Sensor Array with Broad Applicability, in: Yang, W. (Ed.), *Sensor Array*. InTech.
- Szczurek, A., Szcówka, P.M., Licznarski, B.W., 1999. Application of sensor array and neural networks for quantification of organic solvent vapours in air. *Sens. Actuators B Chem.* 58, 427–432. doi:10.1016/S0925-4005(99)00105-7
- Tenenhaus, M., 1998. *La régression PLS: Théorie et pratique*. Éd. Technip, 1998, Paris, France.
- Tisserand, E., Pautex, J.-F., Schweitzer, P., 2009. *Analyse et traitement des signaux - 2ème édition - Méthodes et applications au son et à l'image*. Dunod.
- Toivonen, P.M.A., Kappel, F., Stan, S., McKenzie, D.-L., Hocking, R., 2006. Factors affecting the quality of a novel fresh-cut sweet cherry product. *LWT - Food Sci. Technol.* 39, 240–246. doi:10.1016/j.lwt.2005.02.014
- Tomic, O., Eklöv, T., Kvaal, K., Haugen, J.-E., 2004. Recalibration of a gas-sensor array system related to sensor replacement. *Anal. Chim. Acta* 512, 199–206. doi:10.1016/j.aca.2004.03.001
- Trirongjitmoah, S., Suriya, A., Jantacamut, K., Kuankru, M., 2006. Pineapple Ripeness Assessment System Using an Electronic Nose and Neural Networks. *EECON-29*.
- Turek, C., Stintzing, F.C., 2012. Impact of different storage conditions on the quality of selected essential oils. *Food Res. Int.* 46, 341–353. doi:10.1016/j.foodres.2011.12.028

- Turk, A., Johnston, J.W., Moulton, D.G., 1974. Psychophysical scaling of odors, in: *Human Responses to Environmental Odors*. Academic Press, pp. 1–32.
- Ulivieri, N., Distante, C., Luca, T., Rocchi, S., Siciliano, P., 2006. IEEE1451.4: A way to standardize gas sensor. *Sens. Actuators B Chem.* 114, 141–151. doi:10.1016/j.snb.2005.04.044
- Validation croisée, 2014. . Wikipédia.
- Vergara, A., Llobet, E., Brezmes, J., Ivanov, P., Cané, C., Gràcia, I., Vilanova, X., Correig, X., 2007. Quantitative gas mixture analysis using temperature-modulated micro-hotplate gas sensors: Selection and validation of the optimal modulating frequencies. *Sens. Actuators B Chem.* 123, 1002–1016. doi:10.1016/j.snb.2006.11.010
- Vergara, A., Llobet, E., Martinelli, E., Di Natale, C., D’Amico, A., Correig, X., 2007a. Feature extraction of metal oxide gas sensors using dynamic moments. *Sens. Actuators B Chem.* 122, 219–226. doi:10.1016/j.snb.2006.05.028
- Vergara, A., Martinelli, E., Llobet, E., Amico, A., Di Natale, C., Vergara, A., 2009. Optimized Feature Extraction for Temperature-Modulated Gas Sensors. *J. Sens.* 2009. doi:10.1155/2009/716316, 10.1155/2009/716316
- Vergara, A., Martinelli, E., Llobet, E., Giannini, F., D’Amico, A., Di Natale, C., 2007b. An alternative global feature extraction of temperature modulated micro-hotplate gas sensors array using an energy vector approach. *Sens. Actuators B Chem.* 124, 352–359. doi:10.1016/j.snb.2006.12.050
- Vigneron, S., Hermia, J., Chaouki, J., 1994. Aspects of the olfactory information, in: *Characterization and Control of Odours and VOC in the Process Industries*. Elsevier, pp. 61–75.
- Vilanova, X., Llobet, E., Alcubilla, R., Sueiras, J.E., Correig, X., 1996. Analysis of the conductance transient in thick-film tin oxide gas sensors. *Sens. Actuators B Chem.* 31, 175–180. doi:10.1016/0925-4005(96)80063-3
- Vlachos, D.S., Skafidas, P.D., Avaritsiotis, J.N., 1995. The effect of humidity on tin-oxide thick-film gas sensors in the presence of reducing and combustible gases. *Sens. Actuators B Chem., Proceedings of the Fifth International Meeting on Chemical Sensors 25*, 491–494. doi:10.1016/0925-4005(95)85105-4
- Walla, P., Hufnagl, B., Lehrner, J., Mayer, D., Lindinger, G., Imhof, H., Deecke, L., Lang, W., 2003a. Olfaction and depth of word processing: a magnetoencephalographic study. *NeuroImage* 18, 104–116.
- Walla, P., Hufnagl, B., Lehrner, J., Mayer, D., Lindinger, G., Imhof, H., Deecke, L., Lang, W., 2003b. Olfaction and face encoding in humans: a magnetoencephalographic study. *Brain Res. Cogn. Brain Res.* 15, 105–115.
- Warren, C., Warrenburg, S., 1993. Mood benefits of fragrance. *Perfum. Flavorist* 18, 9–16.
- Westerhuis, J.A., de Jong, S., Smilde, A.K., 2001. Direct orthogonal signal correction. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 56, 13–25. doi:10.1016/S0169-7439(01)00102-2
- Willander, J., Larsson, M., 2007. Olfaction and emotion: the case of autobiographical memory. *Mem. Cognit.* 35, 1659–1663.
- Wilson, A.D., Baietto, M., 2009. Applications and Advances in Electronic-Nose Technologies. *Sensors* 9, 5099–5148. doi:10.3390/s90705099
- Wise, B.M., Gallagher, N.B., n.d. Orthogonal Signal Correction [WWW Document]. URL <http://www.eigenvector.com/MATLAB/OSC.html>
- Wold, S., Antti, H., Lindgren, F., Öhman, J., 1998. Orthogonal signal correction of near-infrared spectra. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 44, 175–185. doi:10.1016/S0169-7439(98)00109-9
- Wolfe, N., Herzberg, J., 1996. Can Aromatherapy Oils Promote Sleep in Severely Demented Patients? *Int. J. Geriatr. Psychiatry* 11, 926–927. doi:10.1002/(SICI)1099-1166(199610)11:10<926::AID-GPS473>3.0.CO;2-1

- Yamazoe, N., Fuchigami, J., Kishikawa, M., Seiyama, T., 1979. Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O AND H₂. Surf. Sci., Proceedings of the International Conference on Solid Films and Surfaces Tokyo, Japan, 5-8 July 1978 86, 335–344. doi:10.1016/0039-6028(79)90411-4
- Yea, B., Osaki, T., Sugahara, K., Konishi, R., 1997. The concentration-estimation of inflammable gases with a semiconductor gas sensor utilizing neural networks and fuzzy inference. Sens. Actuators B Chem. 41, 121–129. doi:10.1016/S0925-4005(97)80284-5
- Zhang, H., Wang, J., Tian, X., Yu, H., Yu, Y., 2007. Optimization of sensor array and detection of stored duration of wheat by electronic nose. J. Food Eng. 82, 403–408. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.02.005
- Zhang, Z., Tong, J., Chen, D., Lan, Y., 2008. Electronic Nose with an Air Sensor Matrix for Detecting Beef Freshness. J. Bionic Eng. 5, 67–73. doi:10.1016/S1672-6529(08)60008-6
- Zuppa, M., Distante, C., Persaud, K.C., Siciliano, P., 2007. Recovery of drifting sensor responses by means of DWT analysis. Sens. Actuators B Chem. 120, 411–416. doi:10.1016/j.snb.2006.02.049

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 Evolution de l'intensité odorante perçue en fonction du temps d'exposition	12
Figure I.2 Courbe typique de l'intensité odorante perçue en fonction de la concentration (Chastrette et al., 1998)	12
Figure I.3 Schéma de principe de la chromatographe en phase gazeuse	13
Figure I.4 Un jury de nez en train d'effectuer un test d'olfactométrie (Nicolas et al., 2006).	15
Figure I.5 Schéma de principe du nez électronique	16
Figure I.6 Réponses des capteurs d'un nez électronique formant une empreinte caractéristique de l'odeur mesurée	17
Figure I.7 Résultats de l'analyse combinée (GC-MC et nez électronique) de l'odeur de la peau	23
Figure I.8 Classification des groupes d'âge par analyse en composantes principales (Zhang et al., 2007).....	24
Figure I.9 Réponses des capteurs TGS sur la détection de la fraîcheur de la viande de bœuf (Zhang et al., 2008)	24
Figure I.10 L'ensemble du système de détection-nez électronique et classification de composés aromatiques (Lozano et al., 2005).....	25
Figure I.11 Classification des mandarines en fonction du temps de stockage par Analyse Linéaire Discriminante (Gómez et al., 2006).....	25
Figure I.12 Réponses des capteurs TGS-8xx (radar plot) à cinq épices aromatiques (Brezmes et al., 1997).....	26

Chapitre II

Figure II.1 Constitution du capteur de gaz MOX	30
Figure II.2 Schéma électrique du circuit de conditionnement d'un capteur de gaz MOX	35
Figure II.3 Flacon d'huile essentielle utilisé pour la génération de vapeurs d'HE par bullage d'air synthétique.....	36
Figure II.4 Schéma de la rampe de gaz.....	39
Figure II.5 Schéma de la cellule de mesures contenant les capteurs de gaz et leur circuit de conditionnement.....	39
Figure II.6 Schéma de principe du générateur d'humidité	40
Figure II.7 Courbe d'étalonnage de l'humidificateur	41
Figure II.8 Interface utilisateur du dispositif « capteur-diffuseur » expérimental.....	43

Figure II.9 Dispositif de mesure du laboratoire	44
Figure II.10 Réponse temporelle d'un capteur de gaz type MOX sous vapeurs d'HE de pin	45
Figure II.11 Comparaison des réponses en tension, conductance et résistance pour les capteurs TGS822 (Figaro), SP31 (FIS) et MQ3 (Hanwei)	46
Figure II.12 Réponses temporelles (en conductance) des 9 capteurs pour les 4 concentrations étudiées lors d'une exposition de 5 minutes à l'HE de pin suivie d'une régénération de 20 minutes	47
Figure II.13 Courbes dérivées des réponses temporelles des capteurs durant la phase d'exposition aux différentes concentrations de l'HE de pin	49
Figure II.14 Cycle d'exposition à 3% HE pin et de régénération sous air sec et sous deux différents taux d'humidité (capteur TGS2620)	50
Figure II.15 Cycles consécutifs exposition-régénération sous air humide	51
Figure II.16 Comparaison de réponses d'un capteur suite à une régénération sous air humide (rouge) ou air sec (bleu)	51
Figure II.17 Variation des maxima des réponses temporelles selon la présence ou non de l'humidité dans les phases d'exposition/régénération.....	52
Figure II.18 Cycles de mesures (3% d'HE de pin sous air sec) présentant la dérive à court et long termes des réponses du capteur TGS2620	53

Chapitre III

Figure III.1 a) Evolution temporelle de la conductance d'un capteur $G(t)$ durant la phase d'exposition gazeuse b) Dérivée de la conductance d'un capteur : $dG(t)/dt$	57
Figure III.2 Cycles de réponses temporelles du capteur SP31 à une succession de cycles exposition-régénération sur une durée d'environ une heure	59
Figure III.3 Réponses des capteurs à des concentrations de 1 à 4% pour 9 successions de cycles exposition-régénération à même concentration (1h de fonctionnement)	61
Figure III.4 Evolution des maxima des conductances des 9 capteurs en fonction des concentrations gazeuses	62
Figure III.5 Réponses des capteurs pour 40 cycles exposition-régénération à des concentrations de 1 à 4% par pas de 1%.	63
Figure III.6 Conductances corrigées des capteurs pour 40 cycles exposition-régénération à des concentrations de 1 à 4% par pas de 1%.	65
Figure III.7 Conductances corrigées en utilisant G_i au lieu de G_{final} dans le calcul de $G_c(t)$..	66

Figure III.8 Evolution des maxima des conductances en fonction des concentrations pour le capteur TGS2620 ; a) sans correction, b) avec correction.....	66
Figure III.9 Evolution des maxima (a) et des moyennes (b) des réponses en conductances corrigées en fonction de la concentration pour le capteur TGS2620.	67
Figure III.10 Etapes de calcul de la dérivée des réponses des capteurs.	69
Figure III.11 Courbes dérivées du capteur TGS2620 au voisinage des « Pics » en phase d'exposition gazeuse	70
Figure III.12 Evolution (capteur TGS2620) en fonction de la concentration a) des maxima des conductances normalisées b) des « Pics » des dérivées des conductances normalisées	71
Figure III.13 Analyse des courbes d'étalonnage pour le capteur TGS2620 : a) paramètre « G_{c-max} » ; b) paramètre « $G_{c-moyen}$ » ; c) paramètre « Pic ».....	72
Figure III.14 Représentation graphique des 2 grandeurs intervenant dans la définition du facteur F_i calculé pour le paramètre « G_{c-max} » à une concentration $C_i=2\%$	73
Figure III.15 Projections des mesures sur les deux premières composantes (CP1 et CP2) de l'ACP (95,948% de représentabilité)	76
Figure III.16 Diagramme de score obtenu par l'AFD	77

Chapitre IV

Figure IV.1 Etapes de calcul en validation croisée (k-fold) sur s sous-ensembles.	86
Figure IV.2 Evolution du $RMSE_{CVtotal}$ en fonction du nombre de composantes obtenu par des validations croisées avec $s=11$ sous-ensembles.....	90
Figure IV.3 Evolution du $RMSE_{CVtotal}$ en fonction du nombre de composantes, obtenu par des validations croisées des différentes répartitions des observations dans $s=11$ sous-ensembles	93
Figure IV.4 Discrimination de 3 concentrations gazeuses à partir de la projection d'observations sur les 2 premières composantes CP1 et CP2.....	94
Figure IV.5 Principe de la correction OSC	95
Figure IV.6 Evolution du $RMSE_{CVtotal}$ en fonction du nombre de composantes avec et sans correction OSC.....	96
Figure IV.7 Discrimination des différentes concentrations gazeuses à partir de la projection des observations sur les 2 premières composantes PLS.	97
Figure IV.8 Analyse des courbes d'étalonnage pour le capteur TGS2620 avec et sans correction OSC. Evolution de chacun des trois paramètres choisis en fonction des concentrations, a) « G_{c-max} » ; b) « $G_{c-moyen}$ » ; c) « Pic ».....	98

Figure IV.9 Analyse des courbes d'étalonnage pour le capteur SP31 avec et sans correction OSC. Evolution de chacun des paramètres en fonction des concentrations, **a)** « G_{c-max} » ; **b)** « $G_{c-moyen}$ » ; **c)** « Pic »..... 99

Figure IV.10 Représentation des prédictions ou concentrations estimées par notre modèle en fonction des concentrations réelles, **avec correction OSC** 102

Figure IV.11 Représentation des prédictions ou concentrations estimées par un modèle de régression PLS à une composante **sans correction OSC**..... 103

Figure IV.12 Evolution du $RMSE_{CVtotal}$ en fonction du nombre de composantes avec et sans correction OSC, intégralité de la réponse temporelle prise en compte 104

Figure IV.13: Discrimination des différentes concentrations gazeuses à partir de la projection des observations sur les 2 premières composantes PLS..... 105

Figure IV.14: Réponses temporelles (conductance corrigée : G_c) du capteur TGS2620 pour 4 concentrations gazeuses (1, 2, 3 et 4%) 106

Figure IV.15: Réponses temporelles (conductance corrigée : G_c) du capteur SP31 pour 4 concentrations gazeuses (1, 2, 3 et 4%) 107

Figure IV.16: Représentation des prédictions ou concentrations estimées par notre modèle en fonction des concentrations réelles 108

Figure IV.17 Coefficients de régression relatifs au capteur TGS2620, calculés à partir de $s=11$ sous-ensembles formés sur la base des 396 observations pour 1 seule composante PLS après correction OSC ($n=8$)..... 109

Figure IV.18 Coefficients de régression relatifs aux 6 autres capteurs : SP31, SPAQ1, MQ138, MQ3, TGS822 et TGS880 calculés à partir de $s=11$ sous-ensembles formés sur la base des 396 observations pour 1 seule composante PLS après correction OSC ($n=8$)..... 110

Figure IV.19 Coefficients de régression pour le capteur TGS2620, calculés à partir de $s=11$ sous-ensembles pour 2 composantes PLS après correction OSC ($n=10$)..... 111

Travaux de recherche

- **Revue scientifique dans des revues internationales avec comité de lecture**

M. SIADAT, E. LOSSON, **D. AHMADOU**, M. LUMBRERAS
Detection optimization using a transient feature from a metal oxide gas sensor array.
Sensors & Transducers, Vol. 27, Special Issue, May 2014, pp. 340-346

- **Communications dans des conférences internationales avec actes et comité de lecture**

D. AHMADOU, E. LOSSON, M. SIADAT, M. LUMBRERAS
Sensors and Features Selection for Robust Gas Concentration Evaluation.
Proceedings of the 3rd International Conference on Sensor Networks; Lisbon, Portugal 7-9 January 2014, pp. 237-243

D. AHMADOU, E. LOSSON, M. SIADAT, M. LUMBRERAS
Real-time system design for medical odor monitoring;
Conference on Empowering Young Researchers in Europe, EyE-Lab Surfing; Milan – Italy
20-21 May 2014.

D. AHMADOU, E. LOSSON, M. SIADAT, M. LUMBRERAS
Optimization of an Electronic Nose for Rapid Quantitative Recognition
IEEE Proceedings of 2nd International Conference on Control Decision and Information Technologies, CoDIT' Metz, France, 3-5 November (2014), pp. 736-741.

- **Colloques internationaux en langue française avec comité de lecture et actes**

D. AHMADOU, M. SIADAT, E. LOSSON, M. LUMBRERAS
Parfumerie de luxe : détection de fraude ?
MADICA 2014, 9^{ème} Journées Maghreb-Europe ; Mahdia, Tunisia, 5-7 Novembre 2014

- **Communications dans des conférences nationales sans actes**

M. LUMBRERAS, M. SIADAT, E. LOSSON, **D. AHMADOU**
Apport des nez électroniques dans l'expertise en olfaction.
Congrès national de IRFATH à Paris Mai 2013.

D. AHMADOU, M. SIADAT, E. LOSSON, M. LUMBRERAS ; Optimisation d'un système de contrôle de diffusion d'odeur ; Doctoriales, Nancy - Avril 2013.

D. AHMADOU, M. SIADAT, E. LOSSON, M. LUMBRERAS ; Conception d'un nez électronique dédié – méthode de sélection de capteurs de gaz ; Journée d'automne de l'école doctorale IAEM - Nancy- Octobre 2013.

D. AHMADOU, M. SIADAT, E. LOSSON, M. LUMBRERAS ; Etude d'un dispositif automatisé pour le contrôle de la diffusion des huiles essentielles dans une chambre d'expérimentation en aromathérapie ; Journée LCOMS - STIC pour l'Homme et la Santé ; Metz, décembre 2013.

Résumé

Ce travail contribue à la conception d'un système de détection-diffusion contrôlant en temps réel la concentration en huile essentielle dans un espace confiné. L'objectif est d'assurer la reproductibilité des conditions d'exposition aux stimuli olfactifs de sujets vivants, afin de tester les impacts neurosensoriels provoqués. La principale contrainte est de pouvoir mesurer, avec de bonnes qualités de rapidité et précision, la concentration odorante d'une atmosphère. Pour la détection gazeuse, le choix s'est porté sur un dispositif basé sur des capteurs de gaz commerciaux à base d'oxyde métalliques (nez électronique), couplé à un étalonnage préalable sous concentrations fixes d'huile essentielle de pin. Un équipement expérimental a été mis au point afin d'étudier, de caractériser et surtout d'optimiser les performances de ce dispositif.

De premières études ont permis de classer les capteurs selon la rapidité, la sensibilité et le niveau de dérives, et d'optimiser la procédure de mesures : cycle d'exposition gazeuse de 75sec suivie de 350sec de régénération des capteurs sous air pur. Une caractérisation a été menée à partir de mesures systématiques réalisées sous diverses variations (croissantes, décroissantes, aléatoires) de concentration, prenant ainsi en compte toutes les formes possibles de dérive. Afin de réduire les erreurs dues à ces dérives, un prétraitement original a été initié en normalisant les signaux de réponse, grâce à la réponse de chaque capteur prise en fin de régénération. Deux descripteurs normalisés (conductance moyenne et maximale) ainsi que la valeur maximale de la courbe dérivée de chaque réponse temporelle ont été définis pour chaque capteur. L'exploitation de la base de données constituée à l'aide de ces trois paramètres par des méthodes de classification ACP et AFD montrent la difficulté de différencier les hautes concentrations, même en éliminant les deux capteurs les moins performants.

Une toute nouvelle approche est alors proposée en combinant la technique de correction orthogonale des signaux (OSC), conduisant à la suppression des informations non pertinentes de la base de données, suivie d'une régression des moindres carrés partiels (PLS) adaptée aux problèmes de multi-colinéarité et au nombre élevé de variables. L'association de ces méthodes permet une meilleure discrimination des fortes concentrations, tout en garantissant le maximum de stabilité au modèle de régression et la précision d'estimation requise des concentrations gazeuses. Enfin, cette discrimination a été optimisée en remplaçant les trois paramètres représentatifs précédents par l'intégralité des signaux de réponse, le temps de calcul nécessaire restant modique. Une très bonne évaluation de la concentration gazeuse dans toute la gamme utilisée a alors été obtenue.

Nous avons ainsi élaboré un modèle robuste et précis pour l'étalonnage de notre système, grâce à des méthodes d'analyse et de prétraitement judicieux, qui permet d'entreprendre la réalisation du prototype.

Mots-clés : Nez électronique, Quantification gazeuse, Correction et traitement de signaux, Analyse multivariée.

Abstract

This work contributes to the design of a gas diffusion-sensing system controlling in real time the essential oil concentration in a confined atmosphere. The objective is to create reproducible exposure conditions of olfactory stimuli on living beings to test their neurosensory impacts. The main constraint is to measure with good accuracy and rapidity the odor concentration of a global atmosphere. We decided to use a gaseous detection device (electronic nose) based on commercial resistive metal oxide sensors coupled to a prior learning at fixed concentrations of pine essential oil. Experimental equipment was first developed in order to study, characterize and especially optimize the device performances to be achieved.

Initially, the study of time gas sensor responses was used to optimize working measurement conditions: cycle of 75s gas exposure phase, followed by 350s pure air regeneration phase. First results allowed the classification of our sensors in terms of rapidity, sensitivity and drift levels. A systematic characterization measurement was made under various concentration variations: increasing, decreasing or random ones taking account of all possible forms of response drifts. To reduce errors due to the drifts, an original pretreatment was initiated by normalizing each sensor response value in relation with its corresponding conductance value at the end of regeneration phase. Two normalized features and also the maximum value of the derivative curve were defined for each time sensor response. The analysis by ACP and AFD classification methods of the database created using these three features show the difficulty in differentiating high concentrations, even by eliminating the two least efficient sensors.

So, a completely new approach was proposed by combining the orthogonal signal correction technique (OSC) allowing to remove irrelevant information, and the Partial Linear Square regression method PLS, adapted in case of multi-collinearity and a large number of parameters. Using these two methods yields a much better discrimination of the high concentrations, maintaining the concentration prediction accuracy with a maximum stability of the regression model. Finally, the concentration prediction has been optimized by substituting representative parameters with the full response signal, the calculation time remaining low. A very good assessment of the gas concentration in all the used range was obtained.

So we have developed a robust and accurate model for the calibration of our system thanks to a combination of original processing and analysis methods, allowing to achieve a reliable detection-diffusion prototype

Keywords: Electronic nose, Gaseous quantification, Signal treatment and correction, Multi-data processing