

De la matrice de mélange aux spectres purs

Joris Huguenin

Université de Montpellier
Master 2 Statistiques pour les Sciences de la Vie

Encadrants : Jean-Michel Roger & Nicolas Barthes

9 septembre 2021



Expérience de pensée

- Deux produits purs à analyser.

Expérience de pensée

- Deux produits purs à analyser.
- Ici, nous disposons :

Expérience de pensée

- Deux produits purs à analyser.
- Ici, nous disposons :
 - des produits purs ;

Expérience de pensée

- Deux produits purs à analyser.
- Ici, nous disposons :
 - des produits purs ;
 - de nos nez ;

Expérience de pensée

- Deux produits purs à analyser.
- Ici, nous disposons :
 - des produits purs ;
 - de nos nez ;
 - de nos cerveaux ;

Expérience de pensée

- Deux produits purs à analyser.
 - Ici, nous disposons :
 - des produits purs ;
 - de nos nez ;
 - de nos cerveaux ;
 - et d'un mémoire de stage de M2.
- (https://jhuguenin.github.io/M2_SSV_JH/)



Expérience de pensée

- UMR 5175 Centre d'Écologie Fonctionnelle & Évolutive
- Plateforme d'Analyses Chimique en Écologie
- Financement GEPETOs :
 - PTR-ToF-MS
 - Ingénieur
 - M2 en formation continue

Expérience de pensée

- Deux produits purs à analyser.
 - Ici, nous disposons :
 - des produits purs ;
 - ~~de nos nez~~ ; d'un PTR-ToF-MS ;
 - ~~de nos cerveaux~~ ; d'un algorithme de séparation des spectres purs (MCR-ALS) ;
 - et d'un mémoire de stage de M2.
- (https://jhuguenin.github.io/M2_SSV_JH/)



Expérience de pensée

Sachant qu'un spectre pur représente un phénomène naturel complexe (composé d'un bouquet d'odeurs).

Si vous étiez un algorithme, combien de spectres purs vous introduiriez dans votre modèle afin de décomposer la matrice de mélange obtenue après avoir senti les deux flacons en même temps ?

- 1
- 2
- 3
- 4
- 5+

① PTR-ToF-MS

② MCR-ALS

③ Application

④ Conclusion

1 PTR-ToF-MS

2 MCR-ALS

3 Application

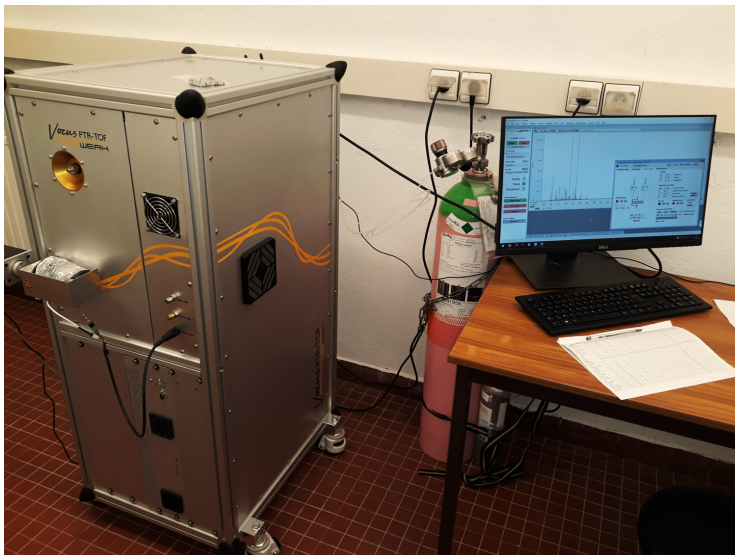
4 Conclusion

Historique

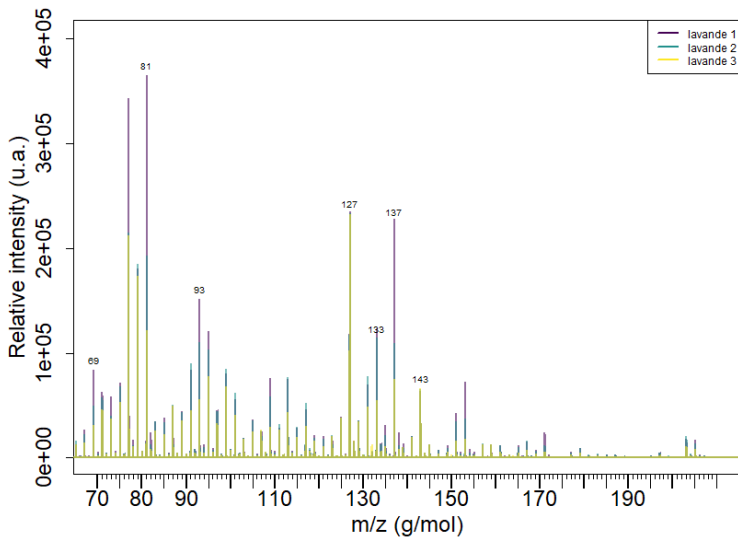
- Concept développé dans les années 1990 : PTR-MS.
- 1998 : Lindinger, Hansel et Jordan
doi : 10.1016/S0168-1176(97)00281-4
- 2009 : PTR-ToF-MS.
doi : 0.1016/j.ijms.2009.07.005

Plus d'info : https://jhuguenin.github.io/M2_SSV_JH/chap2.html

Instrument



Spectres typiques



1 PTR-ToF-MS

2 MCR-ALS

Théorie

Ambigüités

Contraintes

3 Application

4 Conclusion

1 PTR-ToF-MS

2 MCR-ALS

Théorie

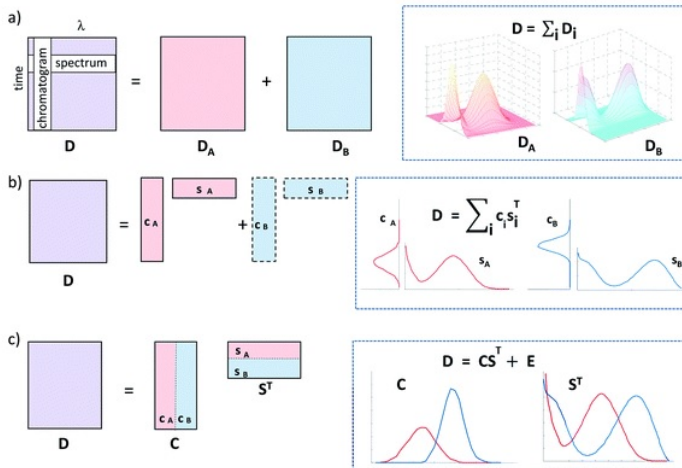
Ambigüités

Contraintes

3 Application

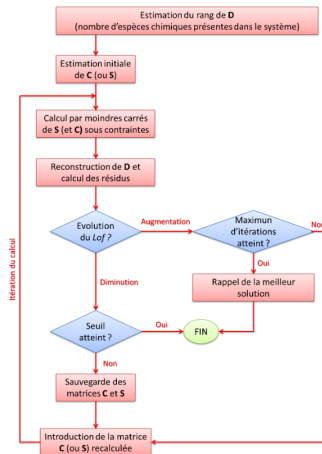
4 Conclusion

Schéma général de la MCR



doi.org/10.1039/C4AY00571F

Principe de fonctionnement de la MCR-ALS



tel-00687944

Critères d'évaluation

Il y a deux critères d'évaluation pour l'algorithme de la MCR-ALS :

- le R^2 ,

$$R^2 = 100 \times \frac{\sum_i \sum_j \hat{d}_{i,j}^2}{\sum_i \sum_j d_{i,j}^2} \quad (1)$$

- et le *Lack of fit (Lof)*,

$$Lof = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i \sum_j (d_{i,j} - \hat{d}_{i,j})^2}{\sum_i \sum_j d_{i,j}^2}} \quad (2)$$

- Dans les deux cas, l'équation à minimiser reste :

$$D = CS^T + E \quad (3)$$

1 PTR-ToF-MS

2 MCR-ALS

Théorie

Ambigüités

Contraintes

3 Application

4 Conclusion

Ambigüités

Trois ambigüités :

- l'ambigüité de rotation. On a la matrice de mélange décomposée avec les matrices de concentrations (C) et des spectres purs (S) :

$$D = CS^T + E \quad (4)$$

à laquelle on ajoute :

$$D = C(RR^{-1})S^T + E \quad (5)$$

puis on pose :

$$\begin{cases} C' = CR \\ S'^T = R^{-1}S^T \end{cases} \quad (6)$$

on obtient D décomposée avec les matrices de concentrations ($C' \neq C$) et des spectres purs ($S' \neq S$).

$$D = C'S'^T + E \quad (7)$$

Ambigüités

Trois ambigüités :

- l'ambigüité de rotation.

Ambigüités

Trois ambigüités :

- l'ambigüité de rotation.
- l'ambigüité d'intensité.

$$\begin{cases} C' = CR \\ S'^T = R^{-1}S^T \end{cases} \quad (8)$$

avec R : matrice diagonale.

Ambigüités

Trois ambigüités :

- l'ambigüité de rotation.
- l'ambigüité d'intensité.

$$\begin{cases} C' = CR \\ S'^T = R^{-1}S^T \end{cases} \quad (8)$$

avec R : matrice diagonale.

- l'ambigüité de permutation.

1 PTR-ToF-MS

2 MCR-ALS

Théorie

Ambigüités

Contraintes

3 Application

4 Conclusion

Contraintes

Plusieurs contraintes peuvent s'appliquer à l'algorithme :

- Contrainte de non-négativité ;

Contraintes

Plusieurs contraintes peuvent s'appliquer à l'algorithme :

- Contrainte de non-négativité ;
- Contrainte d'unimodalité ;

Contraintes

Plusieurs contraintes peuvent s'appliquer à l'algorithme :

- Contrainte de non-négativité ;
- Contrainte d'unimodalité ;
- Contrainte d'égalité ;

Contraintes

Plusieurs contraintes peuvent s'appliquer à l'algorithme :

- Contrainte de non-négativité ;
- Contrainte d'unimodalité ;
- Contrainte d'égalité ;
- Contrainte de sélectivité ;

Contraintes

Plusieurs contraintes peuvent s'appliquer à l'algorithme :

- Contrainte de non-négativité ;
- Contrainte d'unimodalité ;
- Contrainte d'égalité ;
- Contrainte de sélectivité ;
- Contrainte du système fermé (ou "clos") ;

Contraintes

Plusieurs contraintes peuvent s'appliquer à l'algorithme :

- Contrainte de non-négativité ;
- Contrainte d'unimodalité ;
- Contrainte d'égalité ;
- Contrainte de sélectivité ;
- Contrainte du système fermé (ou "clos") ;
- ...

1 PTR-ToF-MS

2 MCR-ALS

3 Application

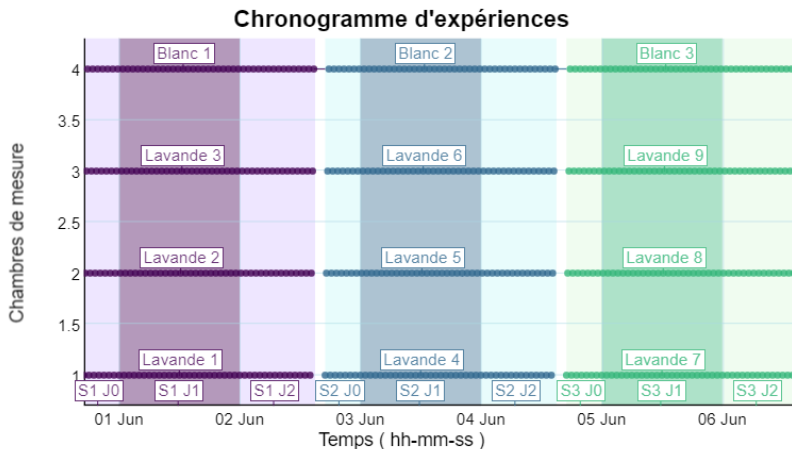
4 Conclusion

Étude de l'émission quotidienne des plants de lavandes

Nous nous intéressons aux variations journalières dans des conditions non ozonées des lavandes (plantes témoins). Ces expériences s'inscrivent dans un cadre plus vaste s'intéressant aux phénomènes de pollution à l'Ozone O_3 liés au changement climatique global.

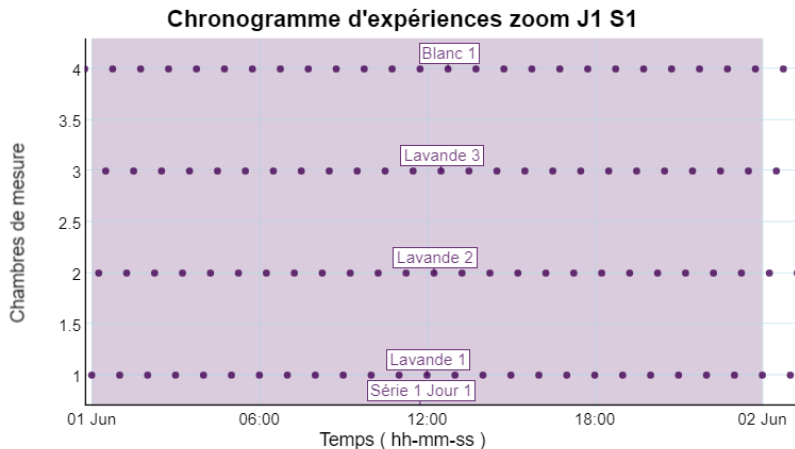
Étude réalisée avec l'équipe Interactions Biotiques
(Magali Proffit + Candice Dubuisson)

Étude de l'émission quotidienne des plants de lavandes



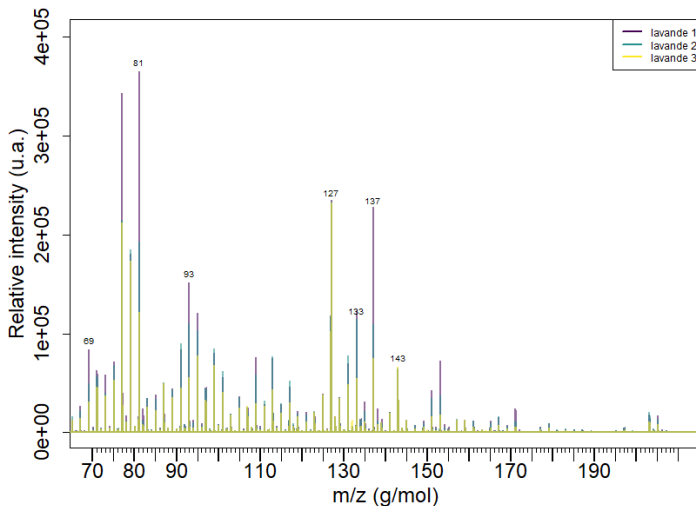
1 point = 1 acquisition de 15 minutes

Étude de l'émission quotidienne des plants de lavandes



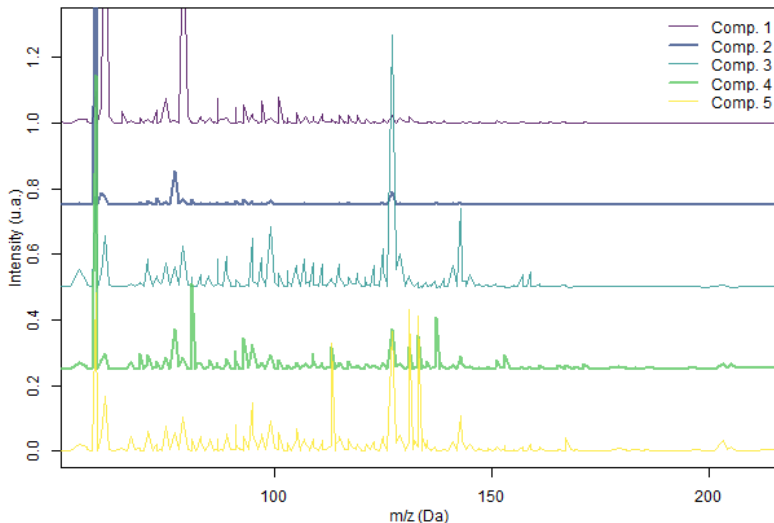
1 point = 1 acquisition de 15 minutes

Spectres de PTR-TOF-MS de trois lavandes (matrice de mélange)

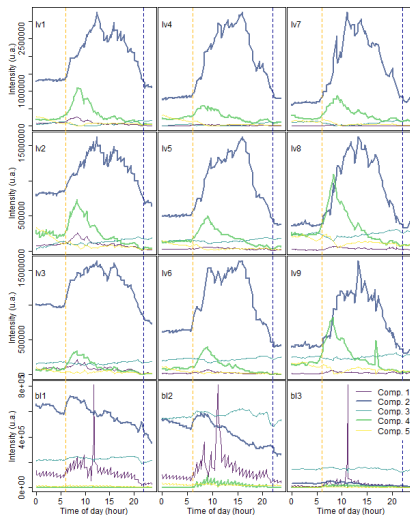


Spectres des lavandes 1, 2 et 3 respectivement à 8h00, 8h15 et 8h30. (S1 J1)

Spectres purs des lavandes



Cinétiques des concentrations des spectres purs des lavandes



1 PTR-ToF-MS

2 MCR-ALS

3 Application

4 Conclusion

Conclusion générale du stage

- Conception de plans d'expériences
- Développement de package proVOC
- Aide à la réalisation des expériences
- Analyses des données
- Mise en valeur des outils numériques (proVOC) et de l'Open Science.

Merci