

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Faculté des sciences appliquées

Département de génie chimique

RÉSEAUX DE NEURONES COUPLÉS À LA  
SPECTROPHOTOMÉTRIE ULTRAVIOLETTE  
POUR LE CONTRÔLE AUTOMATIQUE  
DE LA QUALITÉ DES EAUX

Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées  
Spécialité: génie chimique

Frédérique RENARD

Sherbrooke (Québec), CANADA

Août 1995

10718



National Library  
of Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Acquisitions et  
services bibliographiques

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file* *Votre référence*

*Our file* *Notre référence*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-21823-6

## RÉSUMÉ

L'étude de faisabilité d'une nouvelle technique d'analyse de la qualité des eaux est exposée dans ce mémoire.

L'objectif à atteindre est la conception d'une technique qui permette l'analyse automatique, in-situ et en temps réel d'une eau de n'importe quelle origine: eau naturelle (de surface ou souterraine), eau résiduaire (industrielle ou domestique) et eau potable.

La nouvelle méthode proposée est fondée sur l'exploitation de l'information contenue dans le spectre d'absorbance ultraviolette de l'échantillon aqueux, par un réseau de neurones.

Ces outils ont été choisis, d'une part, pour leur aptitude potentielle à détecter la pollution de l'eau et, d'autre part, car ils répondent aux contraintes de l'automatisation et de la rapidité d'exécution.

Cette méthode a été testée dans le cas spécifique d'eaux résiduaires municipales. Elle a été simulée par présentation des spectres UV de ces eaux à l'entrée d'un réseau de neurones, dont l'étape d'apprentissage est réalisée selon la méthode de minimisation du gradient conjugué.

La mise au point de la technique d'analyse a consisté essentiellement à ajuster le réseau de neurones, soit définir son architecture et adapter un critère d'arrêt, en fonction des résultats obtenus lors de l'étape de validation du réseau de neurones.

## REMERCIEMENTS

Je remercie très sincèrement mes co-directeurs de recherche, les professeurs Bernard Marcos et Jean Lapointe, pour leur encadrement et leur soutien. Travailler avec eux a été une expérience particulièrement enrichissante.

Les professeurs Christine Moresoli et Olivier Thomas se sont toujours montrés disponibles pour répondre à mes questions, et ont accepté de corriger ce mémoire; qu'ils soient assurés de ma reconnaissance.

Je remercie les entreprises Secomam et Clean Earth pour leur support technique et l'intérêt qu'elles ont porté à cette recherche.

Je remercie également les membres du GRACO (Groupe de Recherche sur les Applications Cognitives de l'Ordinateur), qui ont tous contribué à la réalisation de ce travail.

Cette étude n'aurait pu être réalisée sans la coopération de l'ARPE (Agence Régionale Pour l'Environnement) d'une part et de la station d'épuration de la ville de Magog d'autre part, qui ont toutes deux accepté de mettre à notre disposition une série d'échantillons et leurs caractéristiques.

Le cadre de travail a été particulièrement important pour moi au cours de cette maîtrise. Je remercie tous les membres du département de Génie Chimique et tous mes nombreux amis et amis qui ont contribué à cet environnement chaleureux.

Le soutien moral a traversé l'océan: merci à mes parents et à ma famille. Et surtout merci à Christophe, à qui je dédie ce mémoire en hommage à ses encouragements et à sa patience.

## SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	1
2. ANALYSE SPECTRALE UV POUR LE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ DES EAUX	4
2.1. L'absorptiométrie UV	4
2.2. Description des spectres d'absorbance d'eaux polluées	9
2.3. Méthodes d'exploitation directe du spectre d'absorbance	11
2.3.1. Correction de Allen	11
2.3.2. Spectrophotométrie dérivée	11
2.3.3. Méthode multilongueur d'onde	12
3. LES RÉSEAUX DE NEURONES ET LEUR APPLICATION À L'ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE	14
3.1. Les réseaux de neurones	14
3.2. Analyse par spectroscopie et réseaux de neurones	23
3.2.1. Analyse qualitative	24
3.2.2. Analyse quantitative	26
3.2.3. Couplage spectroscopie-réseau de neurones	29
4. PROPOSITION D'UNE TECHNIQUE D'ANALYSE DES EAUX	31
4.1. Description des échantillons	31
4.2. Description du réseau de neurones	32
4.3. Procédure expérimentale	33

5. MISE AU POINT DE LA TECHNIQUE D'ANALYSE	36
5.1. Approche globale	36
5.2. Organisation de l'apprentissage	42
5.2.1. Regroupement selon le facteur de dilution	42
5.2.2. Regroupement selon l'origine du prélèvement	49
5.3. Élaboration d'un critère d'arrêt automatique	50
5.3.1. Développement d'un critère automatique	50
5.3.2. Résultats	53
5.4. Sélection de l'information fournie au réseau de neurones	62
CONCLUSION	73
Bibliographie	75
Annexes	80

## 1. INTRODUCTION

Le contrôle de la qualité des eaux naturelles, résiduaires ou industrielles est maintenant inévitable, afin que les rejets répondent aux normes, que la qualité des prises d'eau soit préservée et que l'intervention soit rapide en cas de pollution accidentelle. Ainsi, notre bassin hydrologique restera exploitable à un coût raisonnable.

Ce contrôle peut être effectué selon deux procédures. La méthode la plus couramment utilisée consiste à prélever les échantillons sur le site, et à les rapporter au laboratoire pour y effectuer les analyses. Cependant, la deuxième méthode qui consiste à placer l'appareil d'analyse sur le site est préférable pour un contrôle en continu et en temps réel.

C'est ce type d'appareil destiné au contrôle in-situ que nous avons pour objectif de réaliser. La mise au point d'un tel appareillage se justifie par la diversité de ses applications:

- La surveillance des variations de la qualité des eaux naturelles (lacs, rivières, eaux souterraines) est très utile, d'une part, pour la connaissance de base des caractéristiques physico-chimiques de l'eau et, d'autre part, pour la surveillance de l'impact des perturbations potentielles, comme l'existence de points de rejet, de pompage ou de décharge d'ordures (lixiviation et percolation). Dans ce cas, la mise en place d'un réseau d'appareils de mesure peut être d'une grande utilité. La comparaison entre les résultats des stations amont et aval ou à des valeurs de référence permet de connaître rapidement les points sensibles ou pollués du système hydrologique.
- L'utilisation d'un appareil de contrôle automatique dans les usines d'eau potable permet de transmettre l'alerte d'une pollution accidentelle et de commander les différentes parties de la station de traitement (décantation, filtration, oxydation, ...). De plus, placé en différents points du réseau de distribution, il devient un système de surveillance efficace.
- L'utilisation d'un instrument de mesure automatique dans une station d'épuration aide à la gestion des rejets industriels et au contrôle de l'ensemble du réseau de collecte, notamment pour la prévention de choc de charge polluante accidentelle. La station

d'épuration est ainsi protégée et son fonctionnement peut être commandé et optimisé. La qualité de l'eau traitée peut également être surveillée avant son rejet dans le milieu récepteur, afin de vérifier le respect des normes.

- Enfin, deux applications essentielles sont envisagées pour les eaux industrielles: la première concerne la surveillance de la prise d'eau et la commande des circuits d'utilisation de cette eau; la seconde est le contrôle des eaux résiduaires avant ou après traitement.

À travers ces applications diverses se dessinent les avantages liés à un système automatique de surveillance et d'alerte:

- la surveillance en continu des eaux naturelles entraînera une meilleure connaissance du réseau hydrologique, donc une utilisation rationalisée de ce réseau,
- dans le cas des eaux potables, résiduaires et industrielles, le système de surveillance donnera lieu à une gestion rationalisée des secteurs de traitement,
- mais c'est surtout dans le cas de l'alerte que ce système va montrer de nombreux avantages tant environnementaux qu'économiques: la réaction en cas de pollution accidentelle sera plus efficace puisque très rapide, l'alerte étant donnée immédiatement, que ce soit pour protéger une eau naturelle, ou prévenir le pompage d'une eau polluée. De plus, l'alerte pourra révéler un dysfonctionnement sur la ligne de production ou dans l'usine d'eau potable ou d'épuration.

Le bilan des applications nous permet également d'établir les principales difficultés à surmonter pour atteindre notre objectif:

- complexité des échantillons à doser: les eaux étudiées sont généralement turbides, dans certains cas colorées, et contiennent de nombreux composés dissous et en suspension,
- diversité de la nature des polluants présents,
- difficultés propres à l'automatisation au niveau de la technique d'analyse elle-même, et également au niveau de l'échantillonnage et de la circulation de l'échantillon.

C'est en fait la technique d'analyse, si elle est choisie judicieusement, qui va répondre à la plupart de ces problèmes. La mise au point de cette technique, qui devra s'intégrer facilement à une station de contrôle, est l'objectif du travail présenté ici. Nous avons retenu une technique simple, la spectrophotométrie ultraviolette, couramment utilisée au laboratoire pour l'analyse des eaux, à laquelle nous avons joint un outil de traitement de données: les réseaux de neurones, afin de traiter automatiquement l'information contenue dans le spectre d'absorbance mesuré.

Ce mémoire débute avec la présentation des deux outils exploités -spectrophotométrie ultraviolette et réseaux de neurones-, et de leurs applications: analyse des eaux par spectroscopie d'une part et étude spectrale par réseaux de neurones d'autre part.

La partie expérimentale est ensuite exposée; elle a été limitée à la détermination de certains paramètres globaux (Demande Chimique en Oxygène (DCO) et Matières En Suspension Totales (MEST)) pour des eaux résiduaires municipales. Les résultats obtenus nous permettent de conclure sur la faisabilité de l'analyse des eaux par le couplage spectrophotométrie ultraviolette-réseau de neurones.

## 2. ANALYSE SPECTRALE UV POUR LE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ DES EAUX

L'analyse des eaux fait très souvent appel à des mesures calorimétriques, particulièrement à la spectrophotométrie UV, pour l'analyse et le dosage de la matière organique, et même de certains constituants minéraux. Pourtant, les méthodes absorptiométriques se trouvent limitées par la complexité du milieu étudié (turbidité, couleur, grand nombre de constituants en solution ou en suspension, ...).

Ces limites seront mises en évidence au cours de ce chapitre, dans lequel l'absorptiométrie ultraviolette et son application au domaine de l'eau seront successivement présentées.

### 2.1. L'absorptiométrie UV [SILVERSTEIN et coll., 1991]

La spectrophotométrie UV consiste à envoyer un faisceau lumineux d'intensité ( $I_0$ ) sur un composé absorbant en solution contenu dans une cuve de quartz, et à mesurer l'intensité ( $I$ ) transmise selon le chemin optique représenté ici:

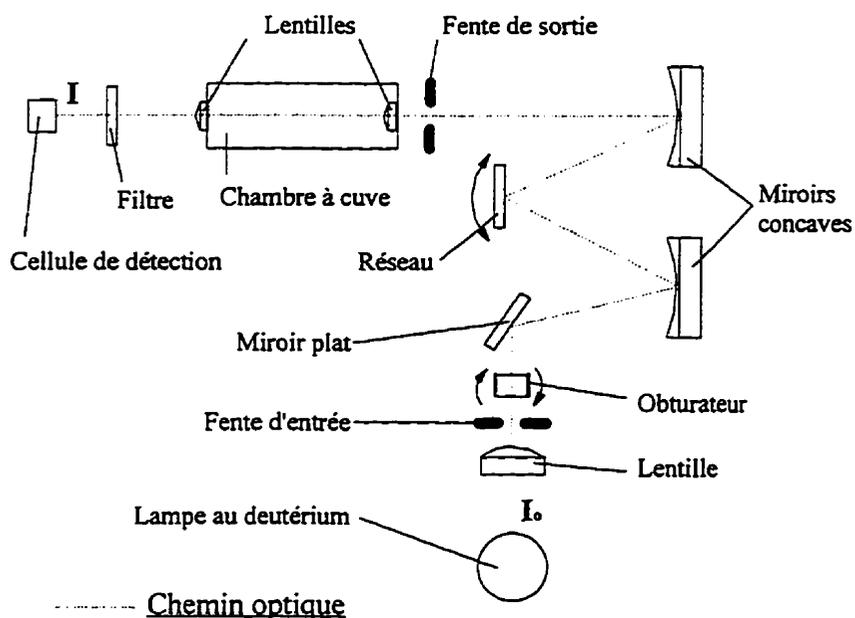


Figure 2.1 Schéma d'un spectrophotomètre

On calcule alors l'intensité d'absorption ou transmittance (T), selon l'équation suivante:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.1)$$

L'énergie absorbée est en fait exploitée par les molécules pour la transition d'un ou plusieurs de leurs électrons de valence de l'état fondamental vers un état excité, c'est-à-dire une orbitale moléculaire d'énergie supérieure, dite antiliante (le groupement fonctionnel auquel appartient l'électron qui transite est appelé chromophore). Ainsi, l'intensité d'absorption est fonction de la probabilité d'interaction entre l'énergie de radiation et l'environnement électronique des molécules et dépend de la structure électronique des molécules. En pratique, la spectrophotométrie ultraviolette permet essentiellement l'étude des systèmes conjugués (exemples: noyau aromatique, liaisons C=C, C=O, ...).

La source lumineuse du spectrophotomètre, généralement une lampe au deutérium, couvre la région du proche UV, soit, sur le spectre électromagnétique, l'intervalle de longueurs d'onde [200, 380] nm. Aussi, un spectrophotomètre à balayage permet d'obtenir un spectre d'absorbance UV, c'est-à-dire le graphe de la transmittance (T) ou l'absorbance (A), définie en fonction des longueurs d'onde par:

$$A(\lambda) = \log \frac{1}{T(\lambda)} \quad (2.2)$$

Bien que l'énergie ultraviolette soit quantifiée, une transition électronique se présente, sur le spectre d'absorbance, non pas comme un pic discret, mais plutôt sous la forme d'une bande. Ceci est dû à la multiplicité et à la proximité des sous-niveaux de chaque état électronique, liées aux énergies vibrationnelle et rotationnelle de toute molécule, et également à l'influence du solvant (plus ou moins polaire) sur l'environnement électronique du chromophore. L'étude du spectre d'absorbance, qui consiste à déterminer la position  $\lambda_{\max}$  et l'intensité correspondante  $A(\lambda_{\max})$  des bandes présentes, permet la caractérisation et le dosage du composé contenu dans la cellule de mesure.

En effet, pour une longueur d'onde donnée  $\lambda_i$ , l'absorbance  $A(\lambda_i)$  est liée à la concentration du composé responsable de l'absorption, selon la loi de Beer-Lambert:

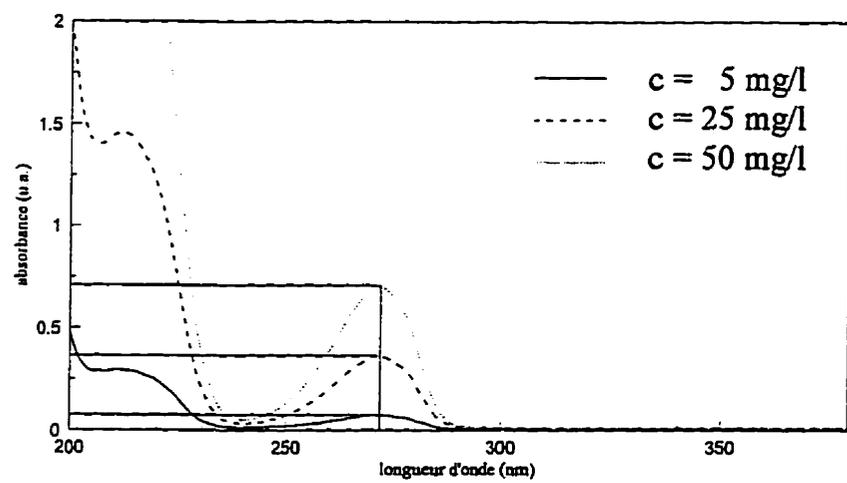
$$A(\lambda_i) = C \times \varepsilon(\lambda_i) \times l \quad (2.3)$$

où:  $A(\lambda_i)$  : absorbance à la longueur d'onde  $\lambda_i$   
C : concentration du composé ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )  
 $\varepsilon(\lambda_i)$  : absorptivité molaire ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )  
l : longueur du trajet optique (cm)

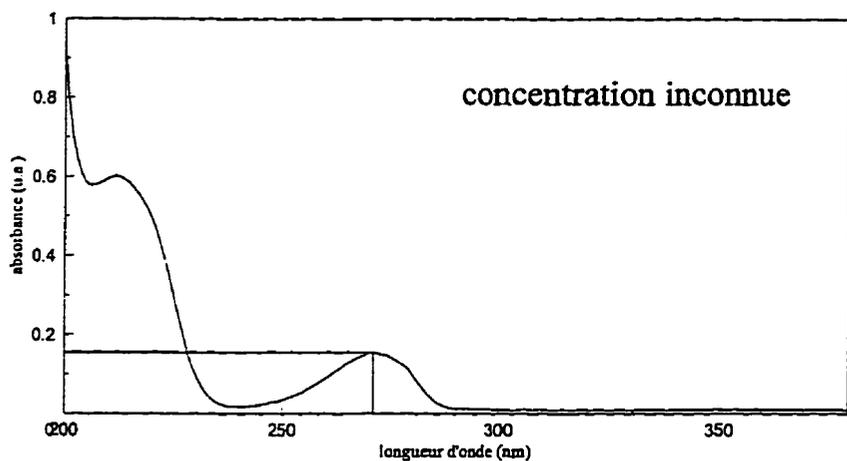
De plus, les caractéristiques spectrales  $\lambda_{\text{max}}$  et  $\varepsilon_{\text{max}}$  d'un chromophore varient avec son environnement électronique, et donc, sont spécifiques à une molécule. Il est alors possible de reconnaître la nature du composé responsable de l'absorption, et de le doser après étalonnage, en appliquant la loi de Beer-Lambert (2.3); il suffit de s'assurer que le composé est seul en solution, en concentration telle qu'il ne provoque pas de phénomène de saturation, qu'il ne donne lieu à des réactions photochimiques ou de fluorescence et qu'il ne se complexe pas avec le solvant. Un exemple d'application de la spectrométrie au dosage est présenté sur la figure 2.2 de la page suivante.

On observe, sur le spectre d'absorbance du phénol (figure 2.2a et b), deux transitions électroniques: 212, 271 nm. Il s'agit des transitions (204, 256 nm) de type p-p\* du chromophore: le benzène, qui ont subi un déplacement dit bathochrome (+8 et +15 nm), dû à la présence du groupement hydroxyle.

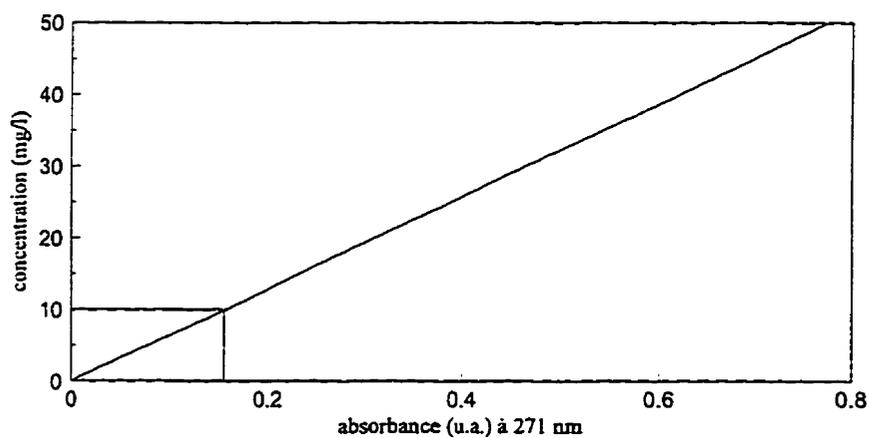
La courbe d'étalonnage (figure 2.2c) est tracée à partir de la mesure de l'absorbance maximale à 271 nm (tableau 2.1) du phénol à différentes concentrations (figure 2.2a), ce qui permet la détermination de la concentration de la solution inconnue dont le spectre apparaît sur la figure 2.2b.



(a)



(b)



(c)

Figure 2.2 Dosage du phénol par spectrophotométrie UV

- (a) Spectres d'absorbance du phénol à différentes concentrations (pH = 6,1)
- (b) Spectre d'absorbance du phénol à une concentration inconnue (pH = 6,1)
- (c) Courbe d'étalonnage selon l'absorbance à 271 nm

	Absorbance (u.a.) à 271 nm	Concentration (mg/l)
Étalonnage	0.075	5
	0.365	25
	0.709	50
Mesure	0.155	10

Tableau 2.1 Dosage du phénol par spectrophotométrie UV

Les valeurs d'absorbance pour chacune des concentrations sont la moyenne de trois mesures expérimentales. La concentration inconnue est calculée à partir de la régression linéaire faite sur les données de l'étalonnage. Dans le cas où, comme ici, un seul composé est présent, la valeur d'absorbance à une seule longueur d'onde est suffisante au dosage (l'ensemble du spectre n'est pas nécessaire).

Dans le cas où plusieurs ( $p$ ) composés qui absorbent les radiations UV sont présents en solution, il y a additivité des absorbances de chaque composé, si les conditions d'application de la loi de Beer-Lambert sont respectées. Le dosage peut alors être effectué à partir de la connaissance de l'absorptivité  $\epsilon_j$  de chaque composé  $j$  et de la mesure de l'absorbance à  $p$  longueurs d'onde. Il suffit ensuite de résoudre le système d'équations suivant:

$$\begin{aligned}
 A(\lambda_1) &= C_1 \times \epsilon_1(\lambda_1) \times l + C_2 \times \epsilon_2(\lambda_1) \times l + \dots + C_p \times \epsilon_p(\lambda_1) \times l \\
 &\quad \vdots \\
 A(\lambda_i) &= C_1 \times \epsilon_1(\lambda_i) \times l + C_2 \times \epsilon_2(\lambda_i) \times l + \dots + C_p \times \epsilon_p(\lambda_i) \times l \quad (2.4) \\
 &\quad \vdots \\
 A(\lambda_p) &= C_1 \times \epsilon_1(\lambda_p) \times l + C_2 \times \epsilon_2(\lambda_p) \times l + \dots + C_p \times \epsilon_p(\lambda_p) \times l
 \end{aligned}$$

où:  $A(\lambda_i)$  : absorbance à la longueur d'onde  $\lambda_i$   
 $C_j$  : concentration du composé  $j$  présent en solution ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )  
 $\epsilon_j(\lambda_i)$  : absorptivité molaire du composé  $j$  à la longueur d'onde  $\lambda_i$  ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )  
 $l$  : longueur du trajet optique (cm)  
 $p$  : nombre de composés à doser

La connaissance des lois de Beer-Lambert et de l'additivité permet alors d'expliquer l'allure des spectres d'absorbance des eaux naturelles et résiduaires, présentés ci-après.

## 2.2. Description des spectres d'absorbance d'eaux polluées

La figure 2.3 présente quelques exemples de spectres d'absorbance d'échantillons d'eaux de diverses origines:

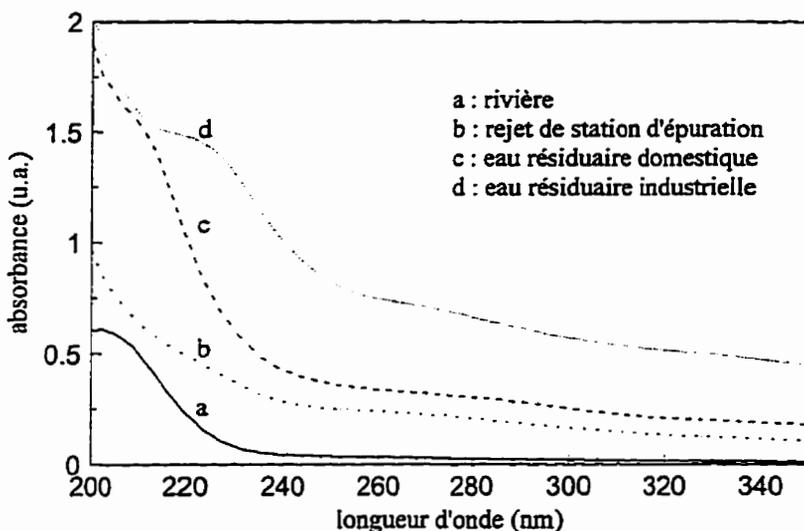


Figure 2.3 Spectres d'absorbance UV d'eaux d'origines diverses

L'étude de divers travaux [THOMAS, 1986; SUBRA et coll., 1989; NAFFRECHOUX, 1990; LEGUBE, 1991] permet d'expliquer la forme générale des spectres d'absorption UV des eaux.

En fait, l'absorbance des eaux polluées est due à deux types de constituants:

- des constituants essentiellement organiques, peu absorbants, car présents en concentration très faible, mais très nombreux et de nature différente, provenant soit de la matière organique endogène (animaux et végétaux en décomposition), soit de composés exogènes issus de l'activité domestique ou industrielle de l'homme; à ce type de composés, il convient d'ajouter les matières non dissoutes

(colloïdales et en suspension). Cette catégorie est généralement désignée "matrice organique" ou "fond spectral",

- et, des constituants organiques ou minéraux, plus absorbants ou présents en quantité plus importante que ceux de la classe précédente. Dénommés constituants surnuméraires, ils proviennent surtout d'une pollution du milieu et sont responsables d'une déformation notable du spectre due à leur absorption spécifique.

Schématiquement, l'absorption globale se décompose ainsi:

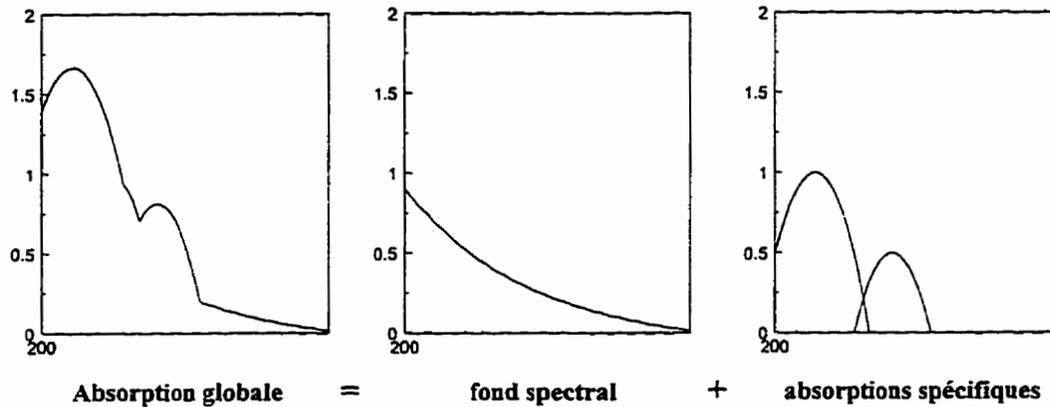


Figure 2.4 Décomposition schématique du spectre UV d'une eau

Ce que l'on peut écrire, selon les lois de Beer-Lambert et de l'additivité:

$$A(\lambda_i) = A_m(\lambda_i) + \sum_{j=1}^p C_j \times \epsilon_j(\lambda_i) \times l \quad (2.5)$$

- où:
- $A(\lambda_i)$  : absorbance à la longueur d'onde  $\lambda_i$
  - $A_m(\lambda_i)$  : absorbance du fond spectral à la longueur d'onde  $\lambda_i$
  - $C_j$  : concentration du composé  $j$  ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
  - $\epsilon_j(\lambda_i)$  : absorptivité molaire du composé  $j$  à la longueur d'onde  $\lambda_i$  ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
  - $l$  : longueur du trajet optique (cm)

C'est à partir de cette généralisation que les diverses méthodes d'exploitation directe du spectre ont été développées.

## 2.3. Méthodes d'exploitation directe du spectre d'absorbance

La composition particulièrement complexe de la matrice organique empêche la détermination de son absorbance  $A_m(\lambda_i)$  (équation 2.5) par addition de l'absorbance de chacun de ses constituants. Aussi, les différentes méthodes d'exploitation directe du spectre s'appliquent à estimer cette absorbance  $A_m(\lambda_i)$  afin d'isoler l'absorbance des composés surnuméraires.

### 2.3.1. Correction de Allen

CHENG et coll. [1988] ont proposé un exemple d'application de la correction de Allen au dosage du phénol. Cette méthode est applicable lorsque le polluant absorbe suffisamment pour provoquer un pic ou un épaulement marqué. Elle consiste à mesurer l'absorbance à trois longueurs d'onde: aux extrémités du pic et au maximum d'absorbance. Le fond spectral  $A_m(\lambda_i)$  est alors estimé par la droite définie par les extrémités du pic, et l'absorbance due au composé surnuméraire est égale à la différence entre l'absorbance mesurée au sommet du pic et l'absorbance estimée par la droite à cette même absorbance. Il suffit alors d'appliquer la loi de Beer-Lambert (équation 2.5) pour connaître la concentration.

### 2.3.2. Spectrophotométrie dérivée

THOMAS [1986] a étudié la possibilité d'utiliser des spectres dérivés d'ordre 2:

$$f(\lambda) = \frac{d^2 A(\lambda)}{d\lambda^2} \quad (2.6)$$

afin d'annuler la participation  $A_m(\lambda_i)$  de la matrice organique, si l'on suppose que cette absorption est une fonction linéaire de la longueur d'onde. La dérivation permet alors une interprétation plus précise du spectre, en mettant clairement en évidence les pics, les

épaulements et les points d'inflexion. Elle affine également les bandes d'absorption, ce qui favorise l'individualisation des constituants d'un mélange. Par contre, le calcul de la dérivée amplifie fortement les bandes étroites du bruit de fond inhérent à la mesure expérimentale. Aussi, l'application de cette méthode reste limitée.

### 2.3.3. Méthode multilongueur d'onde

L'observation des spectres d'absorbance d'échantillons d'eaux de diverses origines (figure 2.3) permet de généraliser l'allure du spectre de la matrice organique, soit une courbe monotone décroissante. Les méthodes décrites précédemment montre l'insuffisance d'une estimation de cette courbe par une droite; c'est pourquoi, THOMAS et coll. [1990 a, b, et c] ont développé une méthode afin d'estimer le fond spectral par une fonction polynômiale de degré  $q$ , avec  $q > 1$ , sur certains intervalles de longueurs d'onde  $[\lambda_1, \lambda_n]$ . L'absorbance  $A_m(\lambda_i)$  s'écrit alors:

$$A_m(\lambda_i) = \sum_{k=0}^q a_k \times \lambda_i^k \quad (2.7)$$

où  $A_m(\lambda_i)$  apparaît comme la somme d'un nombre fini de fonctions connues ( $1, \lambda, \lambda^2, \dots, \lambda^q$ ) avec un nombre fini de paramètres inconnus ( $a_0, \dots, a_q$ ) et non plus comme la somme des absorbances de chacun des constituants dont on ne connaissait ni le nombre, ni la nature.

Le calcul des coefficients  $a_k$  est mené simultanément avec celui des concentrations des constituants surnuméraires  $C_j$  (équation 2.5), lors de la résolution matricielle d'un système surparamétré (équation 2.8) établi à partir de plusieurs dizaines de valeurs d'absorbance,  $A(\lambda_1), \dots, A(\lambda_n)$ ,  $\lambda_1$  et  $\lambda_n$  étant généralement choisies telles qu'un seul composé surnuméraire soit présent ( $\lambda_1$  et  $\lambda_n$  encadrant un pic ou un épaulement par exemple).

$${}^T M \times M \times \begin{bmatrix} C_1 \\ \vdots \\ C_p \\ a_0 \\ \vdots \\ a_q \end{bmatrix} = {}^T M \times \begin{bmatrix} A(\lambda_1) \\ \vdots \\ A(\lambda_i) \\ \vdots \\ A(\lambda_n) \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

où:

$$M = \begin{bmatrix} \varepsilon_1(\lambda_1) & \cdots & \varepsilon_p(\lambda_1) & \lambda_1^0 & \cdots & \lambda_1^q \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varepsilon_1(\lambda_i) & & \varepsilon_p(\lambda_i) & \lambda_i^0 & & \lambda_i^q \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varepsilon_1(\lambda_n) & \cdots & \varepsilon_p(\lambda_n) & \lambda_n^0 & \cdots & \lambda_n^q \end{bmatrix}$$

- et:  $C_j$  : concentration du composé j (mol . l<sup>-1</sup>)  
 $a_k$  : paramètre de la représentation polynômiale du fond spectral  
 $A(\lambda_i)$  : absorbance à la longueur d'onde  $\lambda_i$   
 $\varepsilon_j(\lambda_i)$  : absorptivité molaire du composé j à la longueur d'onde  $\lambda_i$  (l . mol<sup>-1</sup> . cm<sup>-1</sup>)

Cette approche multilongueur d'onde a montré son efficacité dans le cas du dosage des nitrates, du phénol et du chrome (VI).

De manière générale, le développement des méthodes d'exploitation de données spectrales, dont on a un aperçu dans ce chapitre, est lié à la volonté d'automatisation du contrôle de la qualité de l'eau. En effet, le besoin dans ce domaine est plus que jamais évident, eu égard aux atteintes portées actuellement à notre environnement (déversements chimiques accidentels en particulier). Aussi, aux vues des applications des réseaux de neurones à des domaines tels que la reconnaissance de la parole, le traitement de l'image, et plus près de nous, le contrôle des procédés, il apparaît que cette technique pourrait convenir à l'exploitation des spectres d'absorbance UV des eaux.

### 3. LES RÉSEAUX DE NEURONES ET LEUR APPLICATION À L'ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE

Les réseaux de neurones font l'objet d'un grand intérêt, en raison de leur capacité à résoudre des problèmes complexes non-linéaires, et par conséquent, de la diversité de leurs applications. Développés dans un premier temps dans le domaine du génie électrique, de nombreux travaux ont été réalisés sur le traitement automatique du signal par ces systèmes. La recherche s'est alors étendue à l'analyse de spectres divers, tels ceux rencontrés en chimie analytique : UV, IR, RMN, ....

Cette application particulière sera présentée dans ce chapitre, après l'exposé du fonctionnement des réseaux de neurones.

#### 3.1. Les réseaux de neurones

Les premiers systèmes de neurones artificiels sont mis au point en 1943, par McCULLOCH et coll., inspirés par les études parues à la même époque sur le fonctionnement du cerveau humain. Ces réseaux sont alors formulés en terme d'algèbre booléenne, et permettent de résoudre des problèmes de logique propositionnelle (combinaisons de "et", "ou", ...).

La structure de ces systèmes présente quelque analogie avec celle des neurones biologiques: des noeuds liés par des connections -"dendrites" et "axones". Cette représentation simplifiée est à la base de la plupart des réseaux de neurones développés par la suite [ROSENBLATT, 1958; WIDROW et coll., 1960; FUKUSHIMA, 1975; GROSSBERG, 1976; KOHONEN, 1982; HOPFIELD, 1982].

En effet, ces réseaux sont généralement constitués d'éléments processeurs ou noeuds représentés à la figure 3.1.

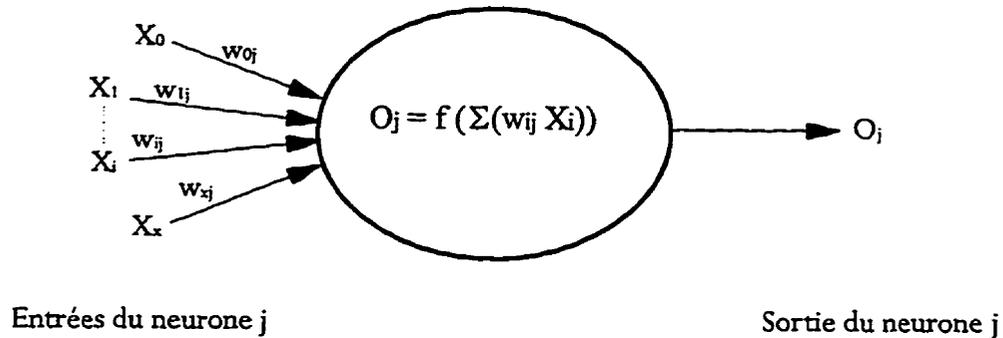


Figure 3.1 Schéma d'un élément processeur d'un réseau de neurones

Ce noeud permet de transformer l'information contenue dans les entrées  $X_i$  selon l'équation:

$$O_j = f\left(\sum_{i=0}^x (w_{ij} \times X_i)\right) \quad (3.1)$$

- où
- $O_j$  : valeur de la sortie du neurone j
  - $f$  : fonction dite d'activation
  - $w_{ij}$  : coefficient de pondération de l'entrée  $X_i$  du neurone j, appelé "poids synaptique" ou "poids"
  - $X_i$  : valeur de l' $i^{\text{ième}}$  entrée du neurone j
  - $x+1$  : nombre d'entrées au neurone j

La fonction d'activation permet de transmettre l'information de manière non linéaire, puisqu'il s'agit en général de la fonction sigmoïde (schématisée à la figure 3.2):

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (3.2)$$

Avec cette fonction sigmoïde, on note que la valeur de la sortie  $O_j$  est comprise entre zéro et un et que, de façon simplifiée, pour une somme positive d'entrées pondérées, la valeur de la sortie est égale à un et pour une somme négative d'entrées pondérées, la valeur de la sortie est égale à zéro.

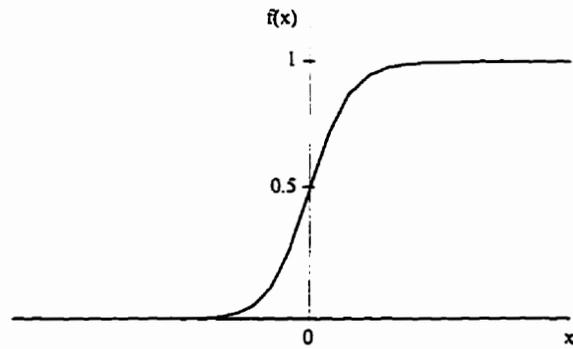


Figure 3.2 Allure de la fonction sigmoïde

Le réseau est alors constitué d'un nombre variable de noeuds, selon une architecture également variable, la plus usuelle étant celle représentée sur la figure 3.3.

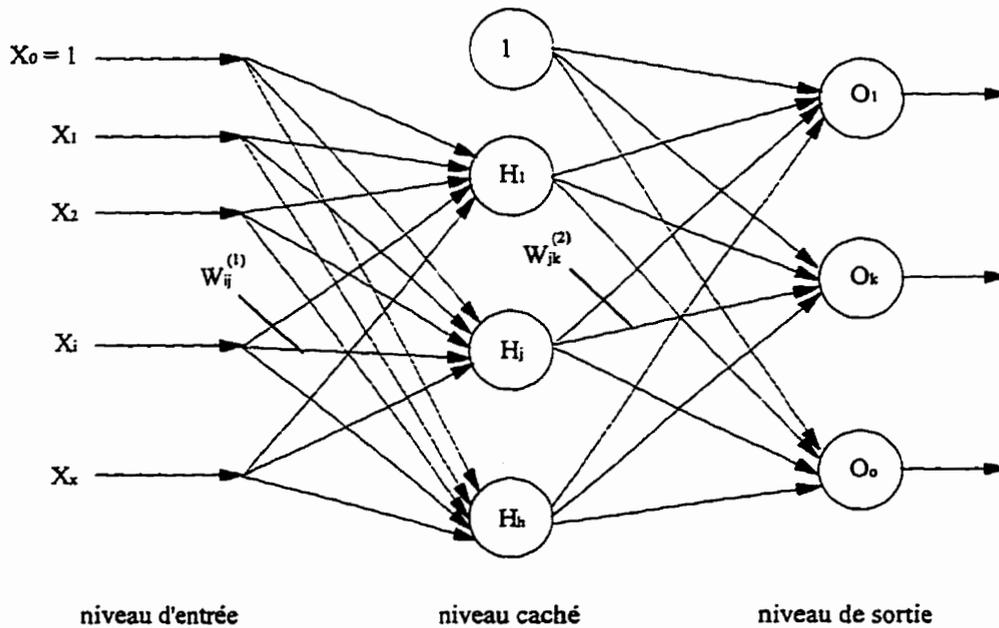


Figure 3.3 Représentation générale d'un réseau de neurones (x, h, o variables)

On distingue trois niveaux de neurones :

- le niveau d'entrée, où les  $(x+1)$  neurones transmettent les données du problème, données généralement mises à l'échelle,

- le niveau des neurones cachés, au nombre de  $(h+1)$ , rangés en une ou deux couches,
- et le niveau des  $(o)$  sorties où les neurones présentent les résultats du problème.

On rencontre régulièrement des réseaux contenant, sur le niveau d'entrée et sur le ou les niveaux cachés, un noeud particulier, dit biais, dont la présence est une des sources de variation de l'architecture du réseau.

Cet élément a été introduit pour la première fois dans le système ADALINE (ADaptive LINear Element) de WIDROW et coll. [1960]. Il s'agit en fait d'une entrée fixe dont la valeur est égale à un. Cette entrée est munie de son poids et est donc traitée exactement comme un autre noeud. Le poids de cette entrée fixe peut être interprété comme l'opposé d'un seuil d'activation. En effet:

$$\sum_{i=0}^x w_{ij} X_i = w_{0j} + \sum_{i=1}^x w_{ij} X_i \quad (3.3)$$

et on a vu précédemment, qu'en choisissant une fonction d'activation de type sigmoïdal, la valeur de la sortie du neurone est proche de un si la somme des entrées pondérées est positive, et proche de zéro dans le cas contraire. D'après les équations 3.2 et 3.3, ceci revient à dire que:

$$\text{si } \sum_{i=1}^x w_{ij} X_i > -w_{0j} \Rightarrow f\left(\sum_{i=1}^x w_{ij} X_i\right) \approx 1 \quad (3.4)$$

$$\text{si } \sum_{i=1}^x w_{ij} X_i < -w_{0j} \Rightarrow f\left(\sum_{i=1}^x w_{ij} X_i\right) \approx 0$$

et par conséquent, que  $-w_{0j}$  est assimilable à un seuil d'activation.

On peut aussi l'interpréter comme un degré de liberté supplémentaire, bien qu'elle n'ait pas véritablement de signification physique car elle est née d'observations empiriques.

Sur la figure 3.3, les liens entre les noeuds d'un niveau et les noeuds du niveau suivant symbolisent les coefficients synaptiques ou poids  $w_{ij}$  qui interviennent dans l'équation 3.1. Les valeurs de ces coefficients sont spécifiques au problème à résoudre par le réseau, et la détermination de ces valeurs est l'étape principale dans l'établissement du réseau: c'est l'étape d'apprentissage.

Le terme d'apprentissage a été retenu pour qualifier cette étape parce que celle-ci exige de connaître un ensemble suffisant de (P) couples entrées-sorties afin de calculer les poids optimums qui permettent de retrouver ces sorties à partir des entrées; on dit alors que le réseau apprend, l'ensemble des (P) expériences ou couples entrées-sorties fourni représentant l'expérience nécessaire à tout apprentissage.

Le calcul des poids optimums est en fait un problème de minimisation. En effet, lorsque l'on présente au réseau, dont les coefficients synaptiques ont été aléatoirement initialisés, un vecteur d'entrée  $X_p$ , contenant les x entrées  $X_{pi}$  de l'expérience  $p_i$ , le réseau calcule le vecteur  $O_p$ , contenant les o sorties  $O_{pk}$ , selon les étapes suivantes, où H désigne les neurones cachés, au nombre de h+1 dans le réseau:

$$H_{pj} = f\left(\sum_{i=0}^x (w_{ij}^{(1)} \times X_{pi})\right) \quad (3.5a)$$

$$O_{pk} = f\left(\sum_{j=0}^h (w_{jl}^{(2)} \times H_{pj})\right) \quad (3.5b)$$

Or, la sortie mesurée  $Y_p$  de l'expérience p est connue, ce qui permet de définir une fonction-erreur pour ce cas:

$$E_p = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^o (Y_{pk} - O_{pk})^2 \quad (3.6)$$

soit pour les  $P$  expériences de l'ensemble d'entraînement:

$$E = \sum_{p=1}^P E_p \quad (3.7)$$

L'apprentissage consiste donc à minimiser la fonction-erreur  $E$ , c'est-à-dire à trouver les coefficients synaptiques optimums, connaissant les  $n$  couples  $[\mathbf{X}_p, \mathbf{Y}_p]$  afin que le réseau associe chaque vecteur d'entrée au vecteur de sortie désiré.

Il existe diverses méthodes de minimisation appliquées à l'entraînement des réseaux de neurones. C'est la technique du gradient simple qui, dans un premier temps, prévaut; elle est par exemple utilisée dans la règle d'apprentissage des moindres carrés (Least Mean Square learning rule) de WIDROW et coll. [1960], appliquée à l'entraînement du MADALINE (Multiple ADALINE), où la correction à apporter aux poids du réseau est proportionnelle au gradient de l'erreur.

Par la suite, RUMELHART et coll. [1986] proposent, sur la base des travaux de WERBOS [1974], une méthode dite de Rétropropagation, qui est encore actuellement la technique la plus utilisée pour l'apprentissage des réseaux de neurones.

Cette méthode permet de déterminer les poids d'un réseau multicouche à propagation avant, où chaque noeud doit envoyer sa sortie au niveau suivant son propre niveau, et recevoir son entrée du niveau précédent, ce qui correspond à l'architecture présentée à la figure 3.3. De plus, la fonction d'activation de ces noeuds est, selon le terme de RUMELHART et coll. [1986], semi-linéaire, c'est-à-dire, non linéaire, non décroissante et dérivable; c'est le cas de la fonction sigmoïde (équation 3.2). Ainsi, l'information fournie aux unités d'entrée est transformée en une représentation interne au réseau et les sorties sont générées à partir de cette même représentation. La procédure d'apprentissage doit donc être capable de générer une représentation interne adéquate afin que le réseau exécute la tâche qui lui est dévolue.

RUMELHART et coll. [1986] désignent la procédure qu'ils ont adoptée pour l'apprentissage par "règle généralisée du delta", car elle est basée sur l'équation générale de la règle du delta:

$$\Delta_p w_{ij} = \eta \times \delta_{pj} \times O_{pi} \quad (3.8)$$

qui permet de calculer, dans le cas de la  $p^{\text{ième}}$  expérience présentée au réseau, la modification  $\Delta_p w_{ij}$  à apporter au poids  $w_{ij}$ .  $\Delta_p w_{ij}$  est proportionnelle ( $\eta$ : coefficient de proportionnalité appelé taux d'apprentissage) à la sortie  $O_{pi}$  du noeud du niveau inférieur et à un terme  $\delta_{pj}$  défini comme le signal d'erreur. Ce terme est calculé différemment selon que le poids à modifier aboutit à un noeud caché ou à un noeud de sortie.

En effet, si l'on présente au réseau une expérience  $p$  de vecteur d'entrée  $X_p$  et de sortie  $Y_p$ , le réseau calcule un vecteur de sortie  $O_p$  à partir des poids initialisés aléatoirement. La procédure d'apprentissage de RUMELHART et coll. [1986] corrige dans un premier temps les poids  $w_{jk}^{(2)}$  entre les noeuds cachés et les noeuds de sortie, à partir de la différence entre la sortie calculée  $O_p$  et la sortie désirée  $Y_p$ . Le signal d'erreur s'écrit alors:

$$\delta_{jk} = (Y_{pk} - O_{pk}) \times f_k' \left( \sum_{j=0}^h (w_{jk}^{(2)} \times H_{pj}) \right) \quad (3.9a)$$

où  $f_k'(x)$  : dérivée par rapport à  $x$ , de la fonction d'activation du noeud  $k$ .

La correction des poids s'écrit alors:

$$\Delta_p w_{jk}^{(2)} = \eta \times \delta_{jk} \times H_{pj} \quad (3.10a)$$

La formule 3.9a ne peut s'appliquer au calcul du signal d'erreur qui doit permettre la correction des poids ( $w_{ij}^{(1)}$ ) entre les noeuds d'entrée et les noeuds cachés car les valeurs théoriques des noeuds cachés ne sont pas connues, contrairement à celles des noeuds de sortie.

Ce calcul s'appuie alors sur les poids corrigés précédemment selon l'équation:

$$\delta_{ij} = \sum_{k=1}^0 (\delta_{jk} \times w_{jk}^{(2)}) \times f_j' \sum_{i=0}^x (w_{ij}^{(1)} \times X_{pi}) \quad (3.9b)$$

et la correction des poids peut s'écrire de façon similaire à celle du cas précédent, soit:

$$\Delta_p w_{ij}^{(1)} = \eta \times \delta_{ij} \times X_{pi} \quad (3.10b)$$

Comme on peut le constater, les corrections sont apportées dans le sens opposé à celui de la circulation de l'information, d'où le nom d'algorithme de Rétropropagation attribué à la procédure proposée par RUMELHART et coll. [1986].

La mise en pratique de ce mode d'apprentissage a entraîné une modification de l'équation générale 3.9. En effet, l'apprentissage est d'autant plus rapide que la valeur choisie pour le taux d'apprentissage est élevée, puisqu'alors les changements apportés aux poids sont importants. Mais des changements trop grands ont pour conséquence des oscillations autour du résultat recherché et ralentissent alors l'apprentissage. À la suite de cette constatation, RUMELHART et coll. [1986] ont complété les équations 3.9 a et b afin de pouvoir choisir un taux d'apprentissage élevé tout en évitant le risque d'oscillations:

$$\Delta_p w_{ij} (n+1) = \eta \times \delta_{pj} \times O_{pi} + \alpha \times \Delta_p w_{ij} (n) \quad (3.11)$$

où n indexe le nombre d'itérations et  $\alpha$  est une constante (dite momentum) qui détermine l'effet du changement de poids précédent. L'équation 3.11 est l'équation générale de l'algorithme de Rétropropagation. Les valeurs du momentum et du taux d'apprentissage sont déterminées expérimentalement, généralement par essais-erreurs, afin d'obtenir le taux d'apprentissage optimal.

L'efficacité de cette méthode est à l'origine d'un regain d'intérêt, dans les années 80 et 90, pour les réseaux de neurones, et de nombreux chercheurs ont proposé des études

complémentaires afin d'améliorer la vitesse de convergence, principal défaut de l'algorithme de rétropropagation, puisqu'il repose essentiellement sur la méthode du gradient conjugué. Ainsi, la convergence peut être accélérée à partir de la modification dynamique de certains paramètres comme le taux d'apprentissage ou le momentum [FAHLMAN, 1988; JACOBS, 1988; TALLANAERE, 1990]. D'autres chercheurs ont choisi d'utiliser des algorithmes autres que ceux des gradients simple et conjugué. WATROUS [1987] a par exemple recours à une méthode de quasi-Newton, méthode d'ordre 2, qui calcule la dérivée seconde de la fonction à minimiser (matrice hessienne), ce qui permet de choisir une direction de descente plus efficace. WATROUS [1987] compare alors les méthodes DFP et BFGS à l'algorithme de Rétropropagation, et constate qu'elles permettent d'atteindre la précision exigée avec un nombre d'itérations plus faible, mais chaque itération comporte une mise à jour de l'approximation de la matrice hessienne, soit un temps de calcul plus élevé. Aussi, des recherches sont menées afin de réduire le temps requis par chaque itération. ROBITAILLE et coll. [1995] proposent ainsi de réduire la taille de la matrice hessienne en négligeant les interactions de second ordre entre les poids des différents niveaux ou ceux des différents neurones.

L'étape d'apprentissage du réseau de neurones, quelle que soit la méthode de minimisation retenue, aboutit, à partir des expériences présentées, à l'établissement d'une représentation interne qui lie les entrées aux sorties. Le réseau est alors prêt à l'emploi: des entrées lui sont fournies, et sa représentation interne constituée des poids permet de déterminer les sorties inconnues. La réponse est très rapide -c'est une des qualités des systèmes de neurones artificiels-, puisqu'il s'agit d'une simple étape de calcul des valeurs  $O_k$  selon les équations 3.5a et b, les valeurs  $X_i$ ,  $w_{ij}^{(1)}$  et  $w_{jk}^{(2)}$  étant connues.

La démarche expérimentale exige cependant une étape de validation avant toute utilisation. Elle est en effet nécessaire, afin de vérifier la fiabilité de la représentation interne du réseau. Elle consiste en fait à simuler l'utilisation du réseau.

Cette validation est effectuée à l'aide de couples entrées-sorties, autres que ceux utilisés lors de l'apprentissage. Évidemment, le réseau étant par définition un outil d'interpolation, les valeurs des entrées et des sorties de ces couples, tout comme celles des entrées fournies lors de l'utilisation, appartiennent aux mêmes intervalles que celles des expériences qui ont servies à l'apprentissage.

La validation consiste alors à fournir au réseau de neurones les entrées de ces couples, à partir desquelles il calcule, grâce aux poids définis à l'apprentissage, les sorties correspondantes. Ces sorties sont ensuite comparées à celles obtenues par une méthode d'analyse reconnue, ce qui permet de constater l'erreur commise par le réseau de neurones.

Cette étape de validation est particulièrement utilisée lors de l'ajustement d'un réseau de neurones à la situation à modéliser, puisqu'elle quantifie l'erreur commise. Elle est donc systématiquement réalisée à chaque test effectué lors de la détermination de l'architecture optimale et des autres paramètres (fonction d'activation par exemple).

Une étude plus détaillée des réseaux de neurones pourra être effectuée en consultant les documents suivants: LIPPMAN [1987], WIDROW et coll. [1990], BHAGAT [1990], FREEMAN et coll. [1991], JOKINEN [1991]. Ces différents auteurs ont montré l'efficacité des réseaux de neurones en tant qu'outil de simulation; ces derniers sont à l'heure actuelle couramment utilisés et ce, dans des domaines très divers. L'utilisation qui nous intéresse plus particulièrement est l'application des réseaux de neurones à l'exploitation de l'information contenue dans des données spectrales, sujet que nous nous proposons de développer ci-après.

### **3.2 Analyse par spectroscopie et réseaux de neurones**

KATEMAN [1993] décrit la prolifération -il la compare en effet à la propagation d'une épidémie- des réseaux de neurones en chimie analytique. Une des applications importantes des réseaux de neurones dans ce domaine est l'analyse spectrale, qui s'est développée

essentiellement dans les années 90. Cette application concerne les différents spectres: IR et proche IR [SMITS et coll., 1993; ALAM et coll., 1993], fluorescence [ANDREWS et coll., 1991; McAVOY et coll., 1992], UV et visible [LIN et coll., 1992; JASPER et coll., 1993], mais aussi RMN [OLMOS et coll., 1991; KOOHI-FAYEGH et coll., 1993], etc.

À travers cette revue de la littérature se dessinent deux types d'application des réseaux de neurones à l'analyse spectrale, et ce, quelque soit la nature du spectre. Les réseaux sont, d'une part, utilisés à des fins de reconnaissance, pour l'identification ou la classification des composants d'une solution analysée par spectroscopie. Ils se montrent, d'autre part, aptes au dosage de composés contenus dans un mélange, à partir du spectre de ce mélange.

Ces deux utilisations, analyses qualitative et quantitative, sont décrites ci-après, ainsi que la méthode la plus usuelle de couplage spectroscopie-réseaux de neurones.

### 3.2.1. Analyse qualitative

En matière d'analyse qualitative, les réseaux de neurones sont appliqués à l'étude de données spectrales dans le but d'effectuer deux types de tâche: l'identification et la classification de composés.

L'identification des composés responsables de la forme du spectre étudié est le rôle le plus couramment attribué aux réseaux de neurones. Il s'agit d'une application particulièrement intéressante dans le domaine de la chimie organique où l'identification des composés à partir des spectres RMN et/ou infrarouge [MEYER et coll., 1991; WYTHOFF et coll., 1990] est une tâche plutôt fastidieuse et dont l'automatisation est un sujet de recherche d'actualité. Le problème n'est pourtant pas résolu dans son ensemble par les réseaux de neurones puisqu'il s'agit généralement d'identifier des composés d'une même famille (ex: les oligosaccharides [MEYER et coll., 1991]) ou encore de déterminer la présence de groupes fonctionnels [SMITS et coll., 1993]. C'est également le cas lors de l'interprétation

de données spectrales multiples (visible et proche infrarouge) pour l'identification d'espèces atomiques (alcalins) et moléculaires (oxydes) [SUMNER et coll., 1990].

Cette identification, automatique et en temps réel grâce aux capacités des réseaux de neurones, trouve des applications très variées, telles celles proposées par ALAM et coll. [1993], et MITTERMAYR et coll. [1994].

ALAM et coll. [1993] ont mis au point un système, fondé sur la spectroscopie proche infrarouge couplée à un réseau de neurones, et capable de distinguer différents plastiques. Ce système trouve sa place sur une chaîne de tri des plastiques destinés à être recyclés, et remplace ainsi avantageusement des méthodes manuelles moins efficaces ou plus coûteuses.

MITTERMAYR et coll. [1994] appliquent les réseaux de neurones à la spectroscopie ultraviolette, dans le but de reconnaître de manière automatique la nature des composés séparés par chromatographie liquide munie d'un détecteur UV. Cette méthode se montre plus performante que les méthodes habituelles qui reposent sur la comparaison avec une banque de données spectrales.

Les réseaux de neurones sont aussi utilisés en tant qu'outil de classification. Le couplage spectroscopie-réseaux de neurones apparaît alors comme un appareil d'analyse non destructif et en temps réel. Ces caractéristiques en font un outil fiable d'aide à la prise de décision. C'est ce rôle que lui confient, par exemple, GINDI et coll. [1991] ou encore, CHEN [1992].

Le système mis au point par GINDI et coll. [1991] permet d'analyser des tissus biologiques et de décider de leur éventuelle ablation s'ils se révèlent malades. Cette décision est prise selon le résultat de la classification (sain/malade) établie par le réseau de neurones à partir du spectre de fluorescence du tissu étudié.

CHEN [1992] a développé un système similaire dans le domaine vétérinaire, afin d'analyser automatiquement des poitrines de volailles et d'écarter celles ne répondant pas aux normes de la santé et de l'hygiène. La classification (sain/malade) est réalisée par un réseau de neurones sur la base du spectre visible et proche infrarouge de la volaille.

### 3.2.2. Analyse quantitative

Les modes spectroscopiques utilisés pour ce type d'application sont ceux généralement employés pour l'analyse quantitative usuelle, c'est-à-dire: ultraviolet, visible, fluorescence et plus rarement infrarouge et proche infrarouge.

Or, dans le cas de mélange de composés absorbants, il peut s'avérer difficile de déterminer la part d'absorbance de chaque composé dans l'absorbance globale. Les réseaux de neurones sont alors ajoutés afin de traiter les données spectrales lorsque les concentrations des composants absorbants ne sont plus liées à ces données par une simple relation linéaire.

JASPER et coll. [1993] ont, par exemple, choisi d'utiliser un réseau de neurones afin d'exploiter le spectre visible ([380, 780] nm) d'un mélange ternaire de teintures, dans le but de doser les trois composés présents. Ils avaient auparavant constaté que le spectre d'absorbance du mélange n'était pas la somme des trois spectres des produits purs, comme le prédit la loi de Beer-Lambert, et ceci en raison d'interactions entre les différents composés présents (teinture-teinture, teinture-sel). Un réseau de neurones (40 entrées, 12 noeuds cachés et 3 sorties, apprentissage par algorithme de Rétropropagation) a permis de déterminer les concentrations des trois teintures étudiées avec une erreur moyenne de 2,6%, alors que le modèle linéaire de la loi de Beer-Lambert fournissaient des mesures avec une erreur moyenne de 51,0%.

ANDREWS et coll. [1991] ont également utilisé un réseau de neurones (148 entrées, 9 noeuds cachés et 3 sorties, apprentissage par algorithme de Rétropropagation) afin de déterminer la concentration de trois HAP (anthracène, chrysène et acénaphène) à partir du

spectre de fluorescence (émission) du mélange de ces trois composés. La difficulté de cette tâche justifie l'emploi d'un réseau de neurones. En effet, les domaines d'absorbance du chrysène et de l'anthracène coïncident avec la bande d'émission de l'acénaphène, aussi, l'émission de ce dernier est absorbée par les deux autres composés. Ainsi, le spectre du mélange des trois HAP apparaît plus complexe que la simple addition des spectres des produits purs. Malgré cela, le réseau de neurones utilisé se montre apte à déterminer la contribution de chaque composé dans le spectre du mélange.

McAVOY et coll. [1992] ont une démarche similaire pour doser des espèces biochimiques (tryptophane et tyrosine) en mélange par spectrophotométrie de fluorescence. Là encore, le spectre du mélange n'est pas une fonction linéaire des spectres des produits isolés. Et c'est pourquoi un réseau de neurones (30 entrées, 6 noeuds cachés et 2 sorties, apprentissage par algorithme de Rétropropagation) permet d'obtenir de meilleurs résultats pour la déconvolution du spectre du mélange que la technique linéaire statistique PLS (Partial Least Squares).

LONG et coll. [1990] ont également adapté des réseaux de neurones pour le dosage de composés à partir de données spectrales: quantification des protéines du blé en utilisant le spectre proche infrarouge d'une part, et détermination de la concentration des composés actifs de produits pharmaceutiques en cours de développement, à partir des spectres UV-visible de ces derniers, d'autre part. Cette étude permet aux auteurs de conclure sur l'efficacité des réseaux de neurones: ils se révèlent nécessaires lorsque la réponse attendue est une fonction non-linéaire des données spectrales, ce qui est le cas lorsque celles-ci contiennent du bruit dû à l'appareillage, ou encore en présence d'interactions entre composés contenus dans le mélange étudié.

Un autre avantage apparaît dans l'utilisation de réseaux de neurones: il est en effet possible de combiner les capacités d'identification et de quantification des réseaux de neurones et d'obtenir ainsi un analyseur très performant.

OLMOS et coll. [1992] ont appliqué ce concept à l'identification et la quantification de radioisotopes présents dans un mélange inconnu, à l'aide de la spectroscopie  $\gamma$  couplée à un réseau de neurones. Ce dernier a donc pour tâche de reconnaître les composés présents, à travers les pics que contient le spectre -pics partiellement superposés- et de fournir ensuite la concentration de chacun des composés. Et il se montre en effet apte à réaliser cette tâche dans le cas de mélange binaire ou ternaire d'isotopes choisis parmi six ( $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{57}\text{Mn}$ ,  $^{22}\text{Na}$  et  $^{109}\text{Cd}$ ).

Dans le même ordre d'idée, HAM et coll. [1991] ont mis au point une méthode de dosage du glucose à partir de la mesure du spectre infrarouge de la solution à doser. Il apparaît que le réseau de neurones, qui traite les valeurs de transmittance, est apte à reconnaître la participation du glucose dans la transmittance totale, alors que le spectre présente un grand nombre de pics superposés dus à la présence d'autres molécules et, un signal quelque peu dégradé par la présence du bruit de l'appareillage.

Plus proche de nous, ORLOV et coll [1993] ont élaboré un système spectrophotométrie de fluorescence-réseaux de neurones pour le diagnostic de la pollution organique dans les eaux naturelles (essais réalisés avec de l'eau de mer). Trois réseaux de neurones sont utilisés successivement pour l'exploitation de l'information contenue dans le spectre de fluorescence: le premier permet de déterminer la classe du polluant présent (sept classes définies par regroupement des polluants généralement présents); le deuxième réseau de neurones permet alors de déterminer précisément la nature du polluant présent et le dosage est enfin effectué par un troisième réseau, avec une précision de 0,5 ppm. Un apprentissage judicieux lors duquel sont présentés des spectres des eaux de différentes origines et de l'eau bidistillée, contenant différentes concentrations de matière organique dissoute, permet de rendre le système de réseaux de neurones "insensible" aux variations de la forme des spectres causées par la matière organique dissoute présente.

Enfin, il existe d'autres types d'analyse quantitative que le dosage proprement dit. Les travaux de LIN et coll. [1992] en sont un exemple. Ces chercheurs ont mis au point une

méthode de mesure in-vivo du pH intra-cellulaire à partir de l'exploitation par un réseau de neurones du spectre d'absorbance UV-visible d'un produit introduit dans la cellule et dont le spectre est sensible au pH.

### 3.2.3. Couplage spectroscopie-réseau de neurones

Les applications des systèmes spectroscopie-réseaux de neurones, qui permettent une analyse automatique, non-destructive et quasi-instantanée, sont par conséquent, nombreuses et très diversifiées.

Ces systèmes d'analyse sont réalisés selon un schéma identique: le spectre mesuré est présenté à l'entrée du réseau de neurones. Chacune des valeurs spectrales enregistrées (absorbance, réflectance, ou autres) correspond le plus souvent à un neurone du niveau d'entrée; cependant, certains auteurs sélectionnent les régions du spectre qu'ils jugent pertinentes (pics, ...), ou bien choisissent de présenter la somme ou la moyenne des valeurs spectrales à plusieurs longueurs d'onde.

L'information contenue dans le spectre est ainsi transmise au réseau. Celui-ci interprète ces données selon sa représentation interne constituée des poids définis à l'apprentissage et des noeuds, afin de produire la ou les réponses attendues. Dans le cas de l'analyse qualitative, les sorties sont de type binaire (présent/absent, sain/malade, ...) et leur nombre est égal, par exemple, au nombre de composés étudiés. C'est aussi le cas en analyse quantitative, mais les sorties fournissent alors une valeur numérique (concentration, ...).

Comme dans toute utilisation d'un réseau de neurones, la phase d'apprentissage est capitale, et l'ensemble des modèles entrées-sorties utilisés pour cette étape doit être représentatif des situations rencontrées par la suite, lors de l'utilisation, car le réseau ne peut fournir de réponse correcte si le cas présenté lui apparaît comme un cas inconnu, c'est-à-dire que l'apprentissage n'a pas produit une généralisation capable de répondre à cette situation.

La bonne performance des réseaux de neurones dans leurs applications à la spectroscopie repose essentiellement sur leur capacité à modéliser des problèmes non-linéaires. Ainsi, les difficultés posées par les interactions entre composants d'un mélange (effet de toit en RMN, pics partiellement superposés en UV-visible, ...) sont surmontées. De plus, les réseaux sont capables de fournir des réponses fiables même en présence de bruit, phénomène relativement courant lors de mesures spectroscopiques à balayage. D'autres techniques comme les méthodes statistiques multivariées seraient envisageables mais n'ont pas été considérées dans cette étude.

## 4. PROPOSITION D'UNE TECHNIQUE D'ANALYSE DES EAUX

Les exemples d'applications des réseaux de neurones à la spectroscopie, décrits précédemment, permettent d'envisager la faisabilité du couplage spectrophotométrie UV-réseau de neurones pour la détermination des paramètres de la pollution des eaux.

Ce chapitre présente les outils utilisés -banque de données et réseaux de neurones-, et la procédure expérimentale suivie, afin de tester la faisabilité de la technique envisagée.

### 4.1. Description des échantillons

La technique d'analyse évaluée ici est destinée ultimement à l'estimation de la qualité de tous les types d'eaux (naturelle, potable, résiduaires municipale et industrielle). Cependant, l'étude de faisabilité est réalisée dans le cas spécifique d'eaux résiduaires municipales. Des tests ultérieurs doivent être envisagés pour la généralisation de la méthode.

La banque de données à notre disposition est constituée des caractéristiques de 70 échantillons d'eaux résiduaires municipales. Ces eaux ont été prélevées à l'entrée et à la sortie de stations d'épuration de localités de petite taille situées dans le sud de la France, et l'origine de la pollution est essentiellement domestique.

Les mesures des indicateurs usuels de la qualité des eaux, DBO<sub>5</sub>, DCO, MEST et pH, ont été réalisées, ainsi que les prélèvements, selon les normes françaises [AFNOR, 1992]. De plus, le spectre d'absorbance ultraviolette des échantillons a été enregistré sur l'intervalle de longueurs d'onde [200, 350] nm grâce à un spectrophotomètre Secomam S1000PC (reproductibilité photométrique =  $\pm 0,1$  nm). Selon leur degré de pollution, les échantillons ont été dilués de manière à éviter tout phénomène de saturation sur le spectre (absorbance maximale = 2 u.a.). La nomenclature utilisée pour notifier la dilution est la suivante: une dilution x correspond au mélange d'un volume d'échantillon avec (x-1) volumes d'eau

distillée. Cette notion de dilution doit évidemment être prise en compte lors de la présentation du spectre d'absorbance en entrée du réseau de neurones.

#### 4.2. Description du réseau de neurones

Le réseau de neurones utilisé ici est développé par l'équipe de recherche en langage Fortran et, est amélioré à plusieurs reprises, au fur et à mesure de l'expérimentation, selon l'évolution des résultats.

Les neurones de ce réseau sont rangés selon la configuration déjà présentée à la figure 3.3, soit en trois couches, niveau d'entrée, niveau caché et niveau de sortie, l'information est transmise par propagation avant, et la fonction d'activation est sigmoïdale (équation 3.2). L'algorithme d'apprentissage est fondé sur la méthode du gradient conjugué, qui prend en compte le gradient des itérations présente (n) et passée (n-1):

$$\Delta w_{ij}(n) = \lambda(n) S(n) \quad (4.1)$$

avec:

$$S(n) = G(n) + \frac{\|G(n)\|}{\|G(n-1)\|} S(n-1) \quad (4.2)$$

où:  $\Delta w_{ij}(n)$  : correction des poids  $w_{ij}$   
 $G(n)$  : gradient de la fonction erreur définie aux équations 3.6 et 3.7  
 $\lambda(n)$  : paramètre unidirectionnel de descente

À la première itération, ainsi que lors des itérations de réinitialisation, la correction des poids est calculée à partir de la formule du gradient simple:

$$\Delta w_{ij}(n) = \lambda(n) G(n) \quad (4.3)$$

Ce processus itératif prend fin lorsque les résultats de la minimisation répondent à certaines conditions rassemblées sous forme d'un critère d'arrêt.

Ce critère d'arrêt porte dans un premier temps sur  $E$ , la somme des erreurs au carré, définie selon les équations 3.6 et 3.7. L'apprentissage s'arrête alors lorsque l'erreur  $E$  atteint une valeur fixée par l'utilisateur, au début de chaque essai. Mais ce critère d'arrêt sera précisé et modifié au cours de l'expérimentation, sur la base de diverses observations portant sur le comportement du réseau de neurones en fonction du nombre d'itérations réalisées à l'apprentissage.

### **4.3. Procédure expérimentale**

Comme il a été dit, la technique d'analyse proposée consiste à coupler la mesure du spectre d'absorbance ultraviolette d'une eau polluée, à un traitement de l'information réalisé par un réseau de neurones, afin de déterminer les paramètres globaux de qualité de l'eau analysée.

Cette technique a été dans un premier temps simulée par présentation, à l'entrée du réseau de neurones décrit précédemment, de spectres mesurés par ailleurs. La figure 4.1 de la page suivante illustre cette simulation.

Les valeurs d'absorbance (en u.a.) subissent quelques transformations avant d'être introduites dans les noeuds d'entrée. Il est en effet nécessaire d'homogénéiser ces valeurs sur l'ensemble des spectres disponibles, en raison de la variation du facteur de dilution.

Les dilutions effectuées sont comprises entre 1 et 5, les valeurs d'absorbance, comprises entre 0 et 2 u.a. sont multipliées par le facteur de dilution correspondant. Les données ainsi obtenues, appartenant donc à l'intervalle  $[0, 10]$ , sont alors transformées linéairement pour être comprises entre 0 et 1.

Pour des raisons complémentaires, les poids initiaux sont fixés aléatoirement sur un ensemble symétrique  $[-t, +t]$  avec  $t$  de l'ordre de quelques dixièmes. Cette valeur  $t$  varie avec le nombre d'entrées. En effet, afin d'éviter le phénomène de saturation des neurones, c'est-à-dire l'introduction d'une variable trop importante dans la fonction d'activation

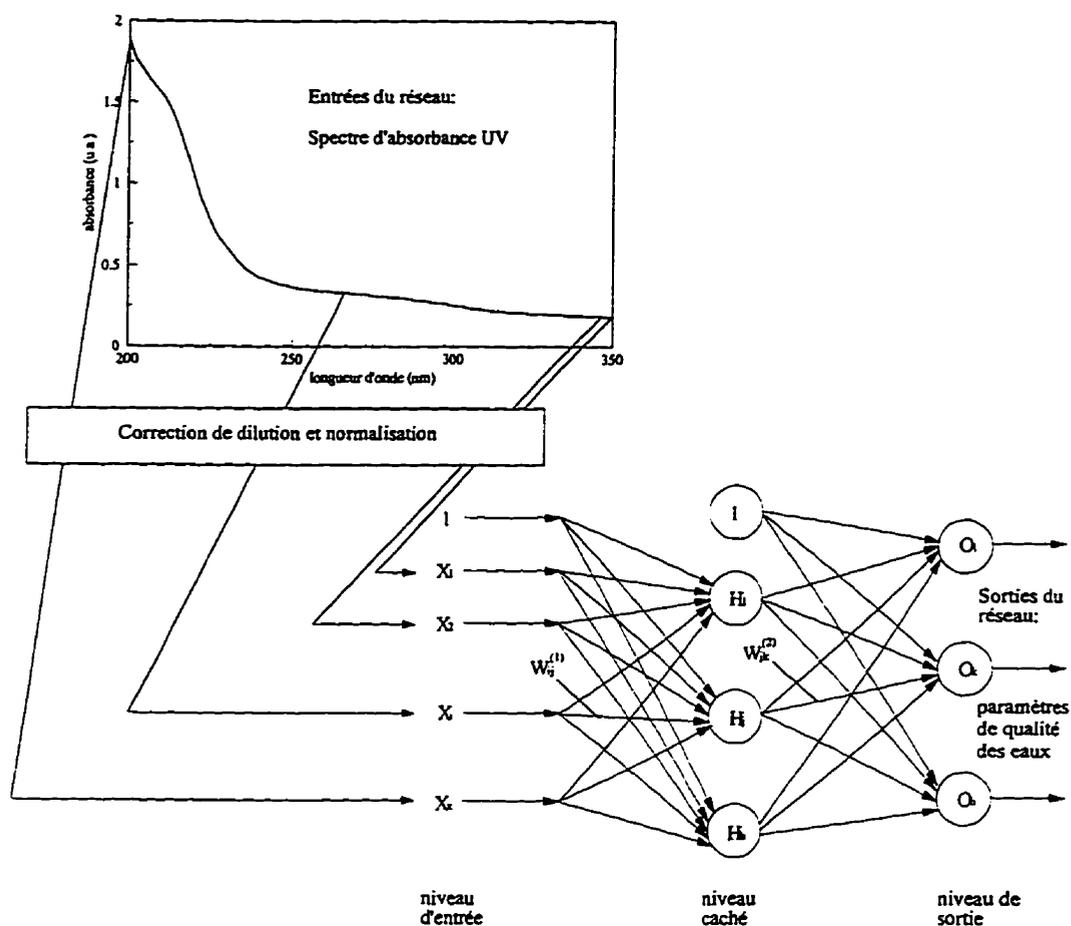


Figure 4.1 Principe du couplage spectrophotométrie UV-réseaux de neurones pour l'analyse des eaux

sigmoïdale (équations 3.1 et 3.2), la variable  $(\sum_{i=1}^k w_{ij} X_i)$  doit être contrôlée, ce qui est fait, d'une part, par la normalisation des entrées entre 0 et 1, et d'autre part, par la détermination de  $t$  suivant le nombre d'entrées.

Les sorties sont également normalisées, et ce entre  $[-0,95, +0,95]$ , afin que l'algorithme de minimisation soit exécuté avec des données de même ordre de grandeur.

Les "formalités" de la simulation de la technique d'analyse ainsi établies, les tests d'optimisation portent alors essentiellement sur la recherche de l'architecture du réseau de neurones (nombre d'entrées, de noeuds cachés et de sorties) qui convient le mieux pour déterminer les paramètres globaux de la qualité des eaux à partir de leur spectre d'absorbance UV.

## 5. MISE AU POINT DE LA TECHNIQUE D'ANALYSE

La mise au point du couplage spectrophotométrie UV-réseau de neurones pour l'analyse des eaux consiste à optimiser les principaux facteurs de la méthode proposée. Il s'agit en fait d'étudier le comportement du réseau de neurones de manière générale, à partir de la banque de données disponible; ceci apparaît dans la section ci-après.

L'organisation de l'apprentissage apparaît alors comme un facteur de première importance et son étude est présentée à la section suivante.

En parallèle avec l'optimisation des facteurs de la méthode, le réseau de neurones est lui-même sujet à développement. Ainsi, suite aux observations faites à chacun des essais, un critère d'arrêt est défini, qui réunit des conditions d'arrêt sur différentes variables, afin de s'assurer que le processus itératif de l'apprentissage prend fin avec l'itération fournissant l'ensemble de poids le plus efficace. Ceci est développé à la troisième section.

Enfin, l'information à fournir en entrée du réseau de neurones a également fait l'objet d'une étude, présentée dans la dernière section.

### 5.1. Approche globale

Cette approche globale représente une série d'essais préliminaires afin de tester l'idée même du couplage spectrophotométrie UV-réseau de neurones appliqué à l'analyse des eaux.

Les paramètres de qualité des eaux retenus pour être placés en sortie du réseau de neurones sont la MEST et la DCO. En effet, ces deux composantes globales de la pollution représentent les indicateurs de pollution les plus utilisés. De plus, leur origine essentiellement organique, dans le cas d'eaux résiduaires municipales, permet d'envisager une bonne corrélation entre ces paramètres et l'allure du spectre d'absorbance ultraviolette,

puisque cette dernière est essentiellement déterminée par l'absorption de composés organiques.

Les premiers tests ont pour objectif de faire "apprendre" au réseau de neurones à calculer la MEST. Pour cela, les 70 échantillons disponibles sont exploités. Ils sont divisés en deux groupes, destinés respectivement à l'apprentissage du réseau de neurones et à sa validation. Le nombre d'échantillons dévolus à l'entraînement est fixé à 55 -afin de produire un apprentissage des plus robustes par rapport au nombre de données disponibles-, et la validation est alors effectuée avec les 15 échantillons restants.

Il s'avère en effet nécessaire de limiter le nombre de neurones du réseau et par là même le nombre de poids, puisque celui-ci détermine la taille des calculs de minimisation qui se trouvent eux-mêmes limités par la taille de la mémoire vive de l'ordinateur. Les essais sont alors effectués avec seulement une centaine d'entrées dans le réseau, soit la présentation d'une centaine de valeurs d'absorbance sur les 150 qui constituent le spectre. Les valeurs d'absorbance choisies en entrée du réseau de neurones sont celles mesurées aux longueurs d'onde suivantes:

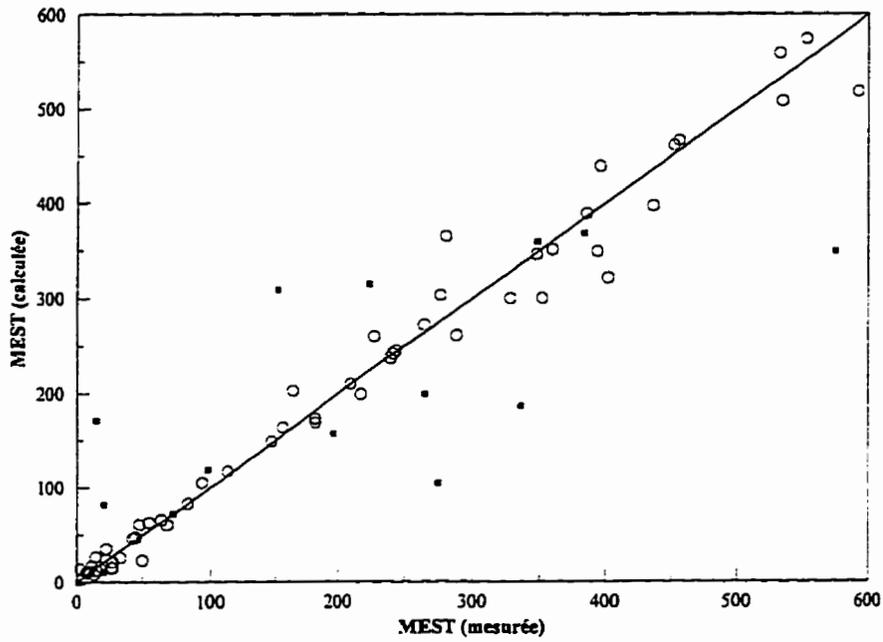
- une longueur d'onde sur deux pour l'ensemble [202, 300] nm,
- chaque longueur d'onde de l'intervalle [301, 350] nm.

Le nombre de noeuds cachés est ici variable, les valeurs 10, 15 et 20 sont testées. Ainsi, le réseau de neurones a pour architecture:

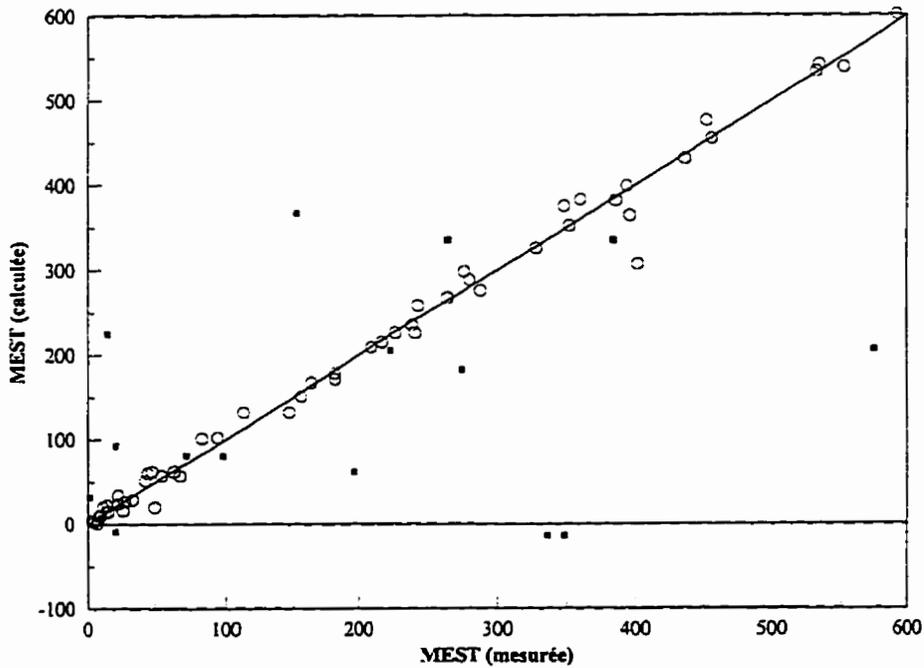
- 100 entrées (100 valeurs d'absorbance),
- 10, 15 ou 20 noeuds cachés,
- 1 sortie (MEST).

Le nombre de noeuds cachés est la première variable étudiée. Pourtant, aucune tendance nette, quant à l'efficacité du réseau de neurones, n'apparaît au regard des différentes séries d'essais effectuées (critère d'arrêt plus ou moins sévère), et il semble que cette variable doive être utilisée seulement à une étape ultérieure de l'optimisation de la méthode. La

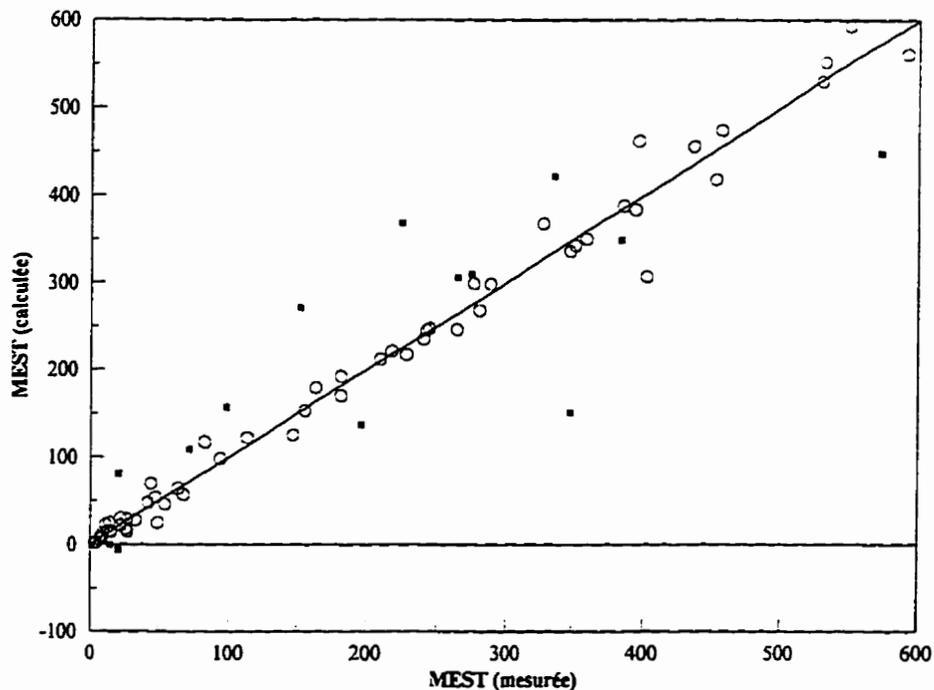
figure 5.1 présente une des séries d'essais où le critère d'arrêt a pour valeur 0,1, portant sur les valeurs de MEST de l'apprentissage mises à l'échelle linéairement entre 0 et 1.



(a) 10 noeuds cachés



(b) 15 noeuds cachés

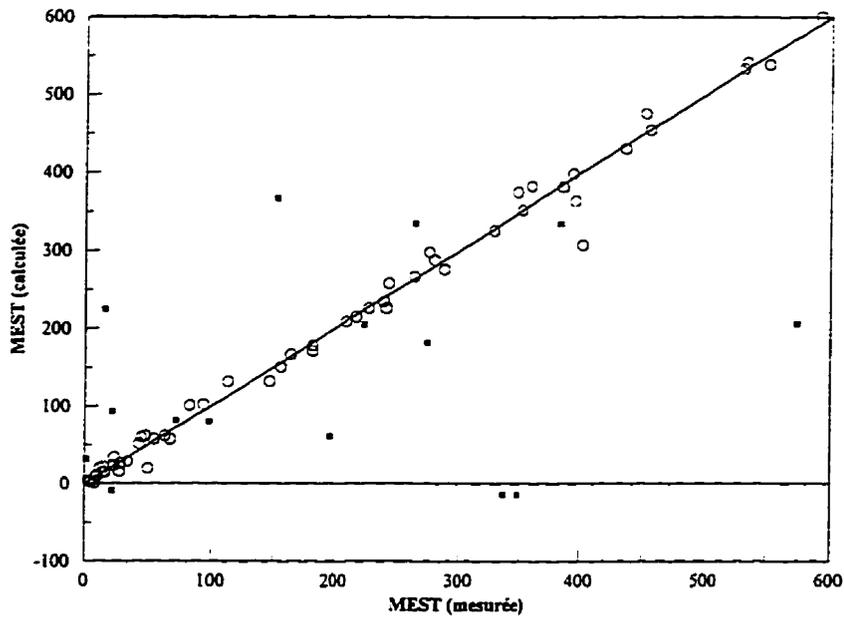


(c) 20 noeuds cachés

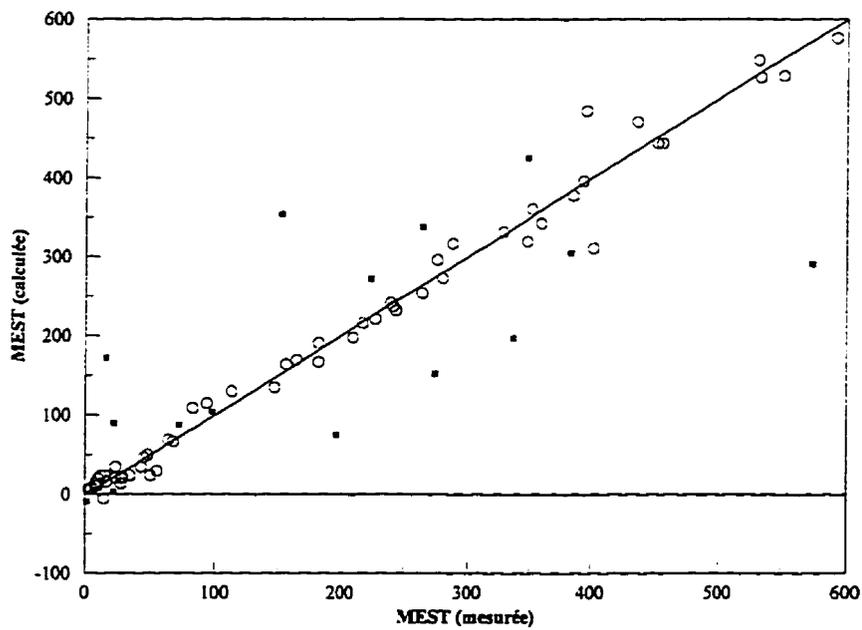
Figure 5.1 Variation du nombre de noeuds cachés: MEST (mg/l) calculée par le réseau de neurones en fonction de la MEST mesurée suivant la méthode normée (tableaux de résultats en annexe I). (a) 10 noeuds cachés, (b) 15 noeuds cachés, (c) 20 noeuds cachés. (o) résultats de l'apprentissage, (■) résultats de la validation

Il est apparu nécessaire, suite à cette première observation, d'étudier plus en détail le comportement même de l'apprentissage, soit le déroulement de l'optimisation des poids.

Ces poids sont initialisés de manière aléatoire par l'intermédiaire d'une valeur, aléatoire elle aussi, fixée par l'utilisateur. La variation de cette valeur peut être visualisée comme un changement du point de départ de la fonction vers le minimum à trouver. Ce minimum est rarement le minimum global, mais plutôt un des minima locaux. Afin de déterminer la performance du minimum local atteint à l'apprentissage, différents essais sont réalisés avec des valeurs aléatoires variables. Le phénomène est observé dans le cas de la MEST placée en sortie (figure 5.2) et de la DCO (figure 5.3).

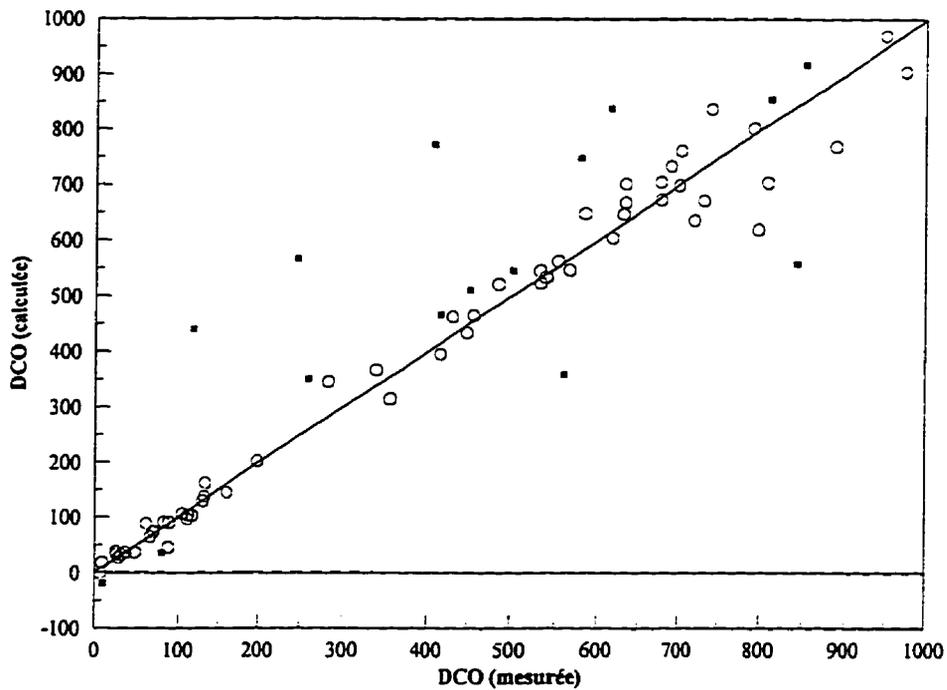


(a)

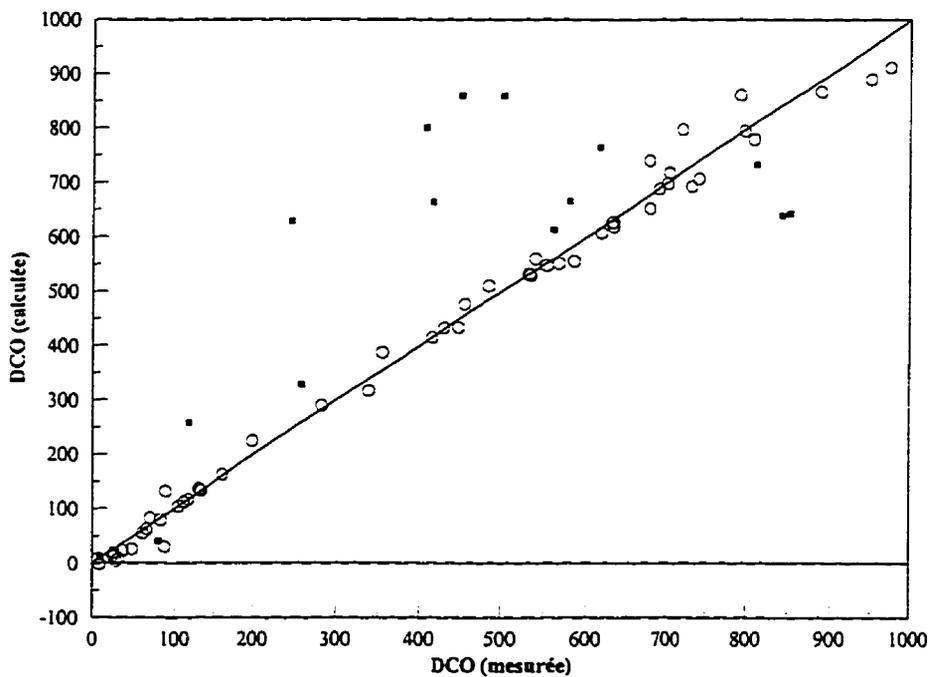


(b)

Figure 5.2 Exemple de variation des résultats (MEST (mg/l) calculée par le réseau de neurones en fonction de la MEST mesurée suivant la méthode normée) lors de la variation de la valeur aléatoire pour l'attribution des poids initiaux (tableaux de résultats en annexe II), (o) résultats de l'apprentissage, (■) résultats de la validation



(a)



(b)

Figure 5.3 Exemple de variation des résultats (DCO (mg/l d'O<sub>2</sub>) calculée par le réseau de neurones en fonction de la DCO mesurée suivant la méthode normée) lors de la variation de la valeur aléatoire pour l'attribution des poids initiaux (tableaux de résultats en annexe III), (o) résultats de l'apprentissage, (■) résultats de la validation

Les différences importantes obtenues dans les résultats, et en particulier lors de la validation, en faisant varier la valeur aléatoire, remettent en question la fiabilité de l'apprentissage: le problème global liant le spectre d'absorbance UV d'une eau à sa valeur de MEST ou de DCO est difficilement généralisable par le réseau de neurones. Aussi, il apparaît nécessaire de réviser la manière d'aborder le problème, en modifiant l'organisation de l'apprentissage. C'est l'objet de la section suivante.

## **5.2. Organisation de l'apprentissage**

Suite aux conclusions précédentes, la subdivision du problème paraît incontournable. Pour réaliser cette subdivision, les échantillons sont regroupés selon certaines de leurs caractéristiques, et pour chaque groupe défini, un apprentissage est réalisé. En d'autres termes, plusieurs réseaux de neurones doivent remplacer les deux précédemment utilisés. Afin de réduire le nombre de ces réseaux de neurones, ces derniers sont conçus avec deux sorties: MEST et DCO.

Deux types de séparation des données sont étudiés ci-après: les classes sont définies selon le facteur de dilution des échantillons, ou encore selon l'origine du prélèvement dans la station d'épuration.

### **5.2.1. Regroupement selon le facteur de dilution**

L'idée du regroupement selon le facteur de dilution repose sur l'hypothèse que les échantillons qui ont subi une même dilution ont un taux de pollution similaire, c'est-à-dire que les spectres d'absorbance UV et les valeurs de MEST et de DCO sont proches (tableau 5.1 de la page suivante).

Cinq classes sont donc conçues, suivant les cinq facteurs de dilution utilisés (de 1 à 5). À l'intérieur de chacune de ces classes, les ensembles d'apprentissage et de validation doivent être redéfinis. La répartition s'effectue comme suit (tableau 5.1).

Facteur de dilution	1	2	3	4	5
Nombre d'échantillons à l'apprentissage	10	8	7	16	7
Nombre d'échantillons à la validation	5	4	4	6	3
Nombre total d'échantillons	15	12	11	22	10
Plage de MEST (mg/l)	3-50	21-402	1-396	15-574	336-592
Plage de DCO (mg/l d'O <sub>2</sub> )	9-132	66-798	7-677	105-888	553-975

Tableau 5.1 Répartition des échantillons dans les classes de dilution, et plages de MEST et de DCO

Le nombre total d'échantillons par classe se trouve évidemment réduit, ce qui pose le problème de la représentativité de la banque de données utilisée à l'apprentissage et de la fiabilité de la validation. Aussi, les premiers essais sont réalisés avec les données de la classe de facteur de dilution égal à 4, qui contient le plus d'échantillons (22).

Le nombre de poids du réseau de neurones peut être augmenté, ce qui permet d'utiliser toutes les valeurs d'absorbance qui constituent le spectre, introduites dans le réseau de neurones via 151 entrées. Mais ceci ralentit l'apprentissage; aussi, afin de réduire le temps de calcul, on se propose de réduire le nombre d'entrées, tout en tenant compte de la totalité du spectre. Ceci est réalisé par sommation des 151 valeurs d'absorbance par groupe de 10, afin d'obtenir 15 entrées (figure 5.4).

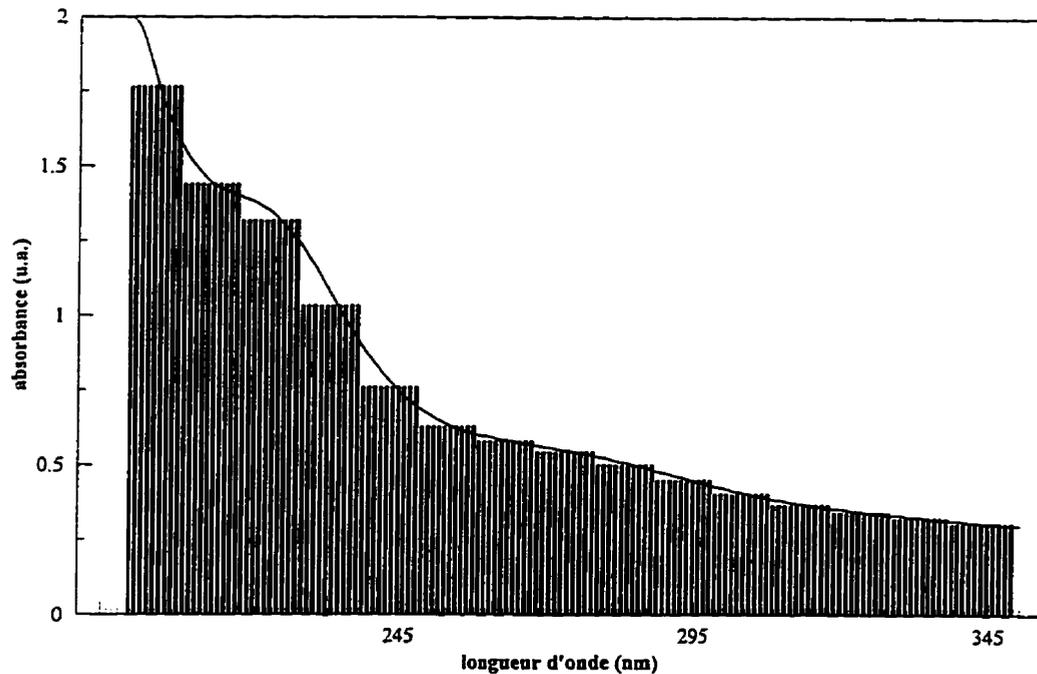


Figure 5.4 Transformation du spectre d'absorbance UV d'un échantillon pour produire 15 valeurs d'entrée du réseau de neurones

Ainsi, les essais réalisés ont pour objectif, là encore, d'étudier l'influence de l'architecture du réseau de neurones:

- 151 ou 15 entrées,
- 25 ou 6 neurones cachés,
- 2 sorties.

Il s'avère alors nécessaire de développer une méthode qui permette à la fois de déterminer le nombre d'itérations à exécuter à l'apprentissage, et de comparer les essais entre eux, afin de faciliter la détermination de l'architecture la plus efficace. Puisque le comportement du réseau de neurones peut être observé à travers l'évolution de l'erreur E au cours du processus itératif, la comparaison est réalisée grâce à ces courbes. Dans le cas où, comme ici, le réseau de neurones est constitué de deux sorties, l'erreur E est calculée globalement, et représente la somme des différences au carré entre les valeurs calculées de MEST et de

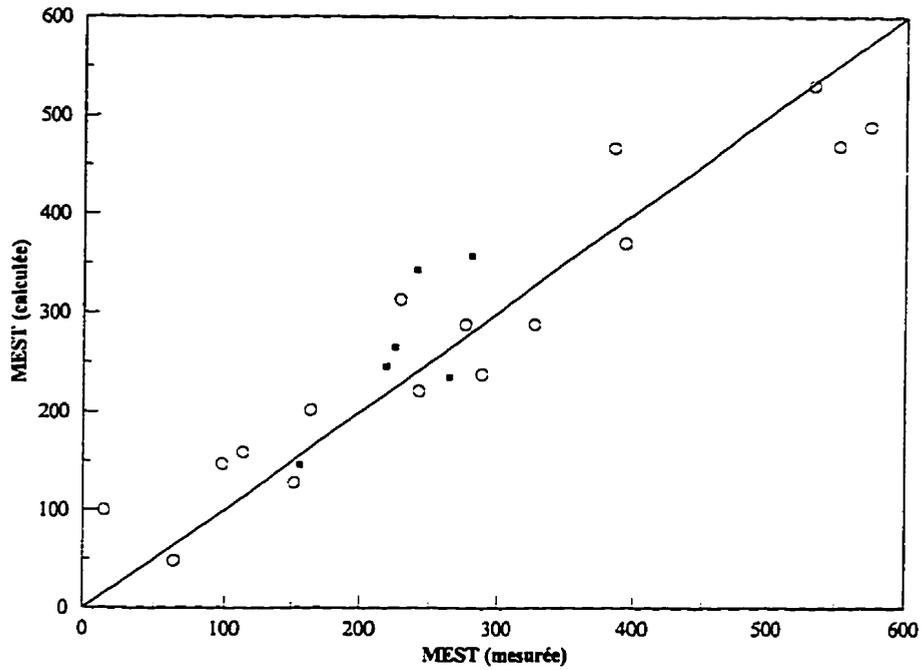
DCO et les valeurs mesurées. De plus, ce calcul est effectué pour les valeurs obtenues à l'apprentissage ( $E_A$ ), mais aussi avec les valeurs de validation ( $E_V$ ), ce qui produit deux courbes de l'erreur en fonction du nombre d'itérations pour chaque essai. Aussi, la somme  $E_T$  des deux erreurs  $E_A$  et  $E_V$  est seule prise en compte, pour rendre la comparaison plus facile.

Cette représentation facilite la prise de décision quant aux choix de l'itération la plus efficace pour un même réseau de neurones. Ainsi, pour les trois architectures testées, le processus itératif prend fin lorsque l'erreur totale minimale est atteinte. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 5.5, 5.6 et 5.7.

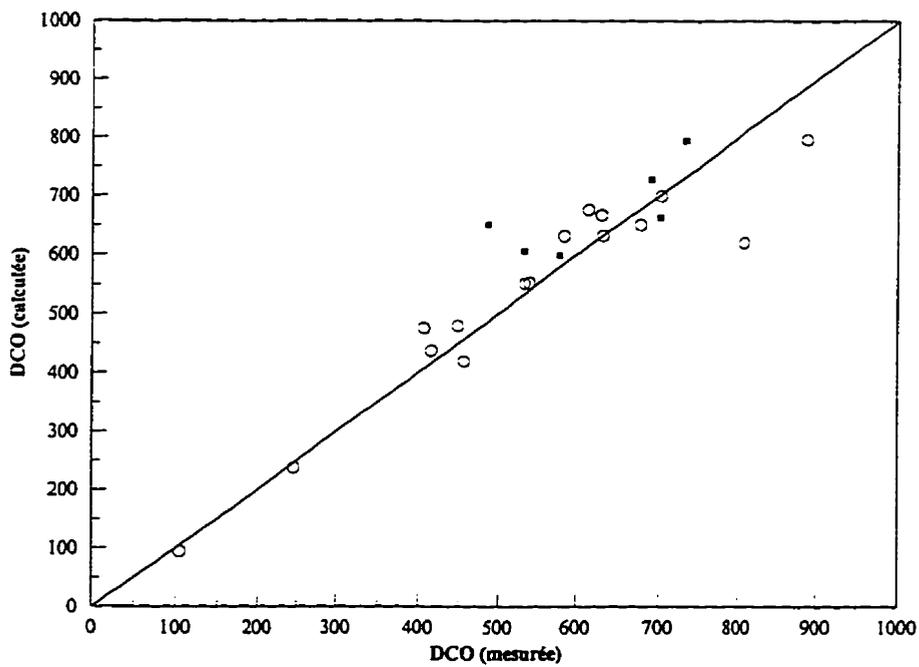
La conclusion quant à l'architecture la plus performante est plus difficile, puisque chacun des cas atteint une erreur  $E_T$  minimale pratiquement identique, seul le nombre d'itérations est différent. Il en est de même pour les erreurs  $E_A$  et  $E_V$ .

Ces observations permettent tout de même de remarquer que la présentation du spectre au réseau de neurones via 15 entrées, résultant de la sommation des valeurs d'absorbance par groupe de 10, n'entraîne pas de perte importante de l'information contenue dans le spectre d'absorbance UV.

Cependant, la comparaison des résultats obtenus ici, après regroupement des échantillons selon le facteur de dilution, avec ceux obtenus précédemment lors d'une approche globale, ne montre pas une réelle amélioration des résultats. Aussi, il est décidé de ne pas persévérer dans cette direction, sachant, d'autant plus, que le nombre d'échantillons de chacune des autres classes définies risque d'être insuffisant pour être jugé représentatif.

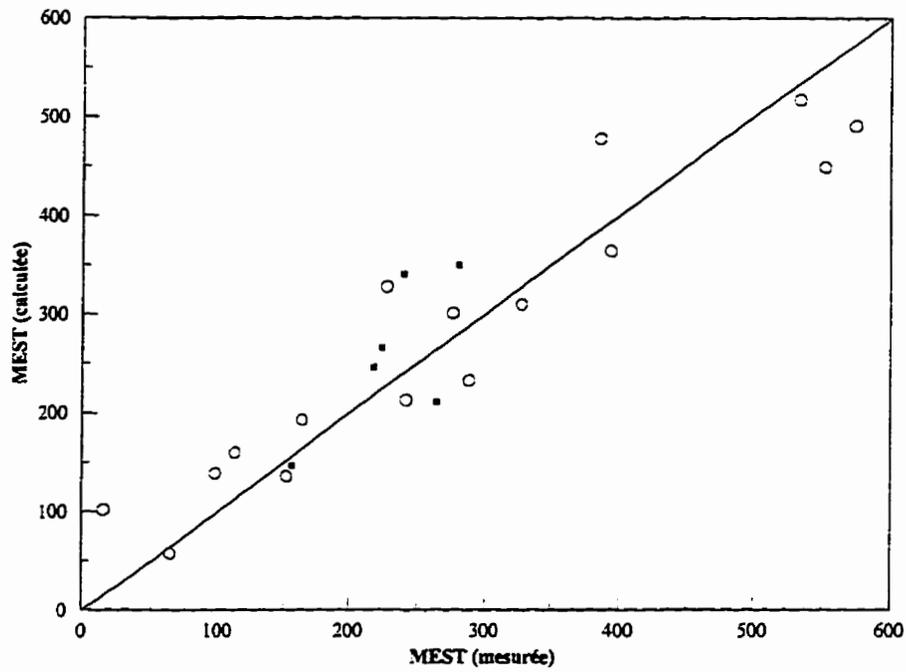


(a)

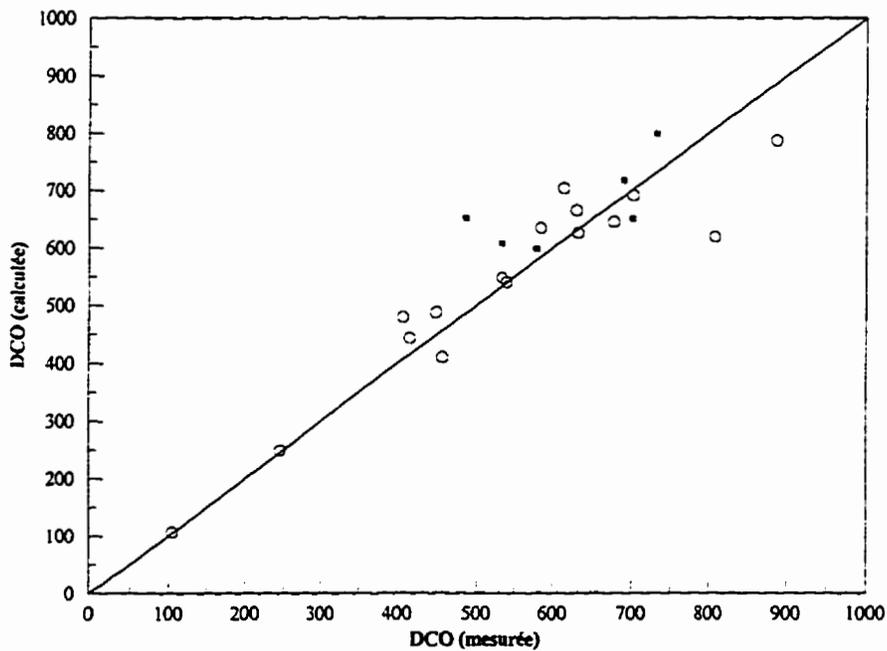


(b)

Figure 5.5 Résultats de l'apprentissage (o) et de la validation (■) du calcul de la MEST (a) et de la DCO (b) par le réseau de neurones d'architecture 151-25-2, à la 576ième itération (tableau de résultats en annexe IV)

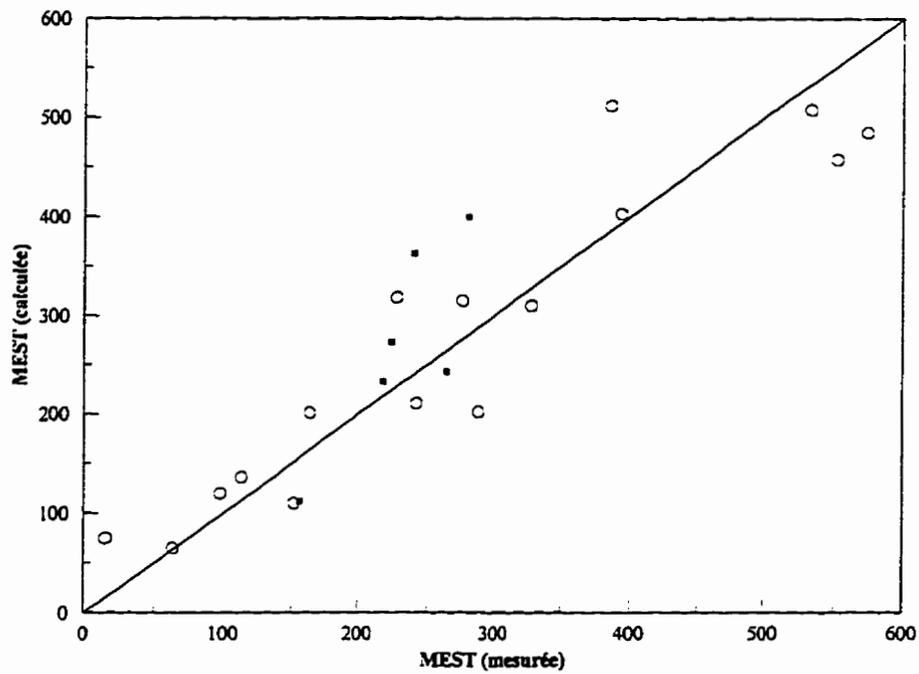


(a)

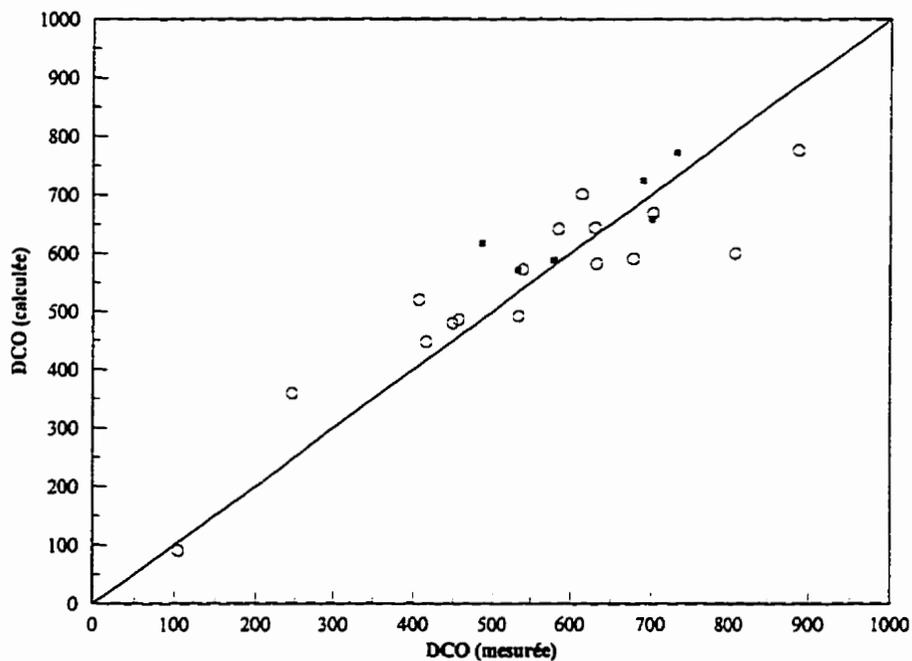


(b)

Figure 5.6 Résultats de l'apprentissage (o) et de la validation (■) du calcul de la MEST (a) et de la DCO (b) par le réseau de neurones d'architecture 151-6-2, à la 441<sup>ème</sup> itération (tableau de résultats en annexe V)



(a)



(b)

Figure 5.7 Résultats de l'apprentissage (o) et de la validation (■) du calcul de la MEST (a) et de la DCO (b) par le réseau de neurones d'architecture 15-6-2, à la 1089<sup>ième</sup> itération (tableau de résultats en annexe VI)

### 5.2.2. Regroupement selon l'origine du prélèvement

La banque de données disponible est, rappelons-le, composée d'échantillons prélevés à l'affluent et à l'effluent de la station d'épuration. La quantité de charge polluante est évidemment différente en ces deux points et cette différence est détectée par comparaison de l'allure des spectres d'absorbance ultraviolette. Afin d'étayer cette approche qualitative, la corrélation entre l'absorbance UV de l'échantillon et ses valeurs de MEST et de DCO est étudiée.

La longueur d'onde de 254 nm est choisie pour établir quantitativement cette corrélation. En effet, la pollution organique carbonée des effluents domestiques est essentiellement de type insaturé, et les molécules présentent un maximum d'absorption dans le spectre UV à des longueurs d'onde comprises entre 250 et 280 nm [BOURDON et coll., 1986]. Aussi, de nombreux travaux [MRKVA, 1983; DOBBS et coll., 1972] portent sur l'utilisation de l'absorption UV des eaux dans cette région du spectre, et plus particulièrement à la longueur d'onde 254 nm, pour quantifier la pollution. La corrélation est représentée sur le graphique suivant:

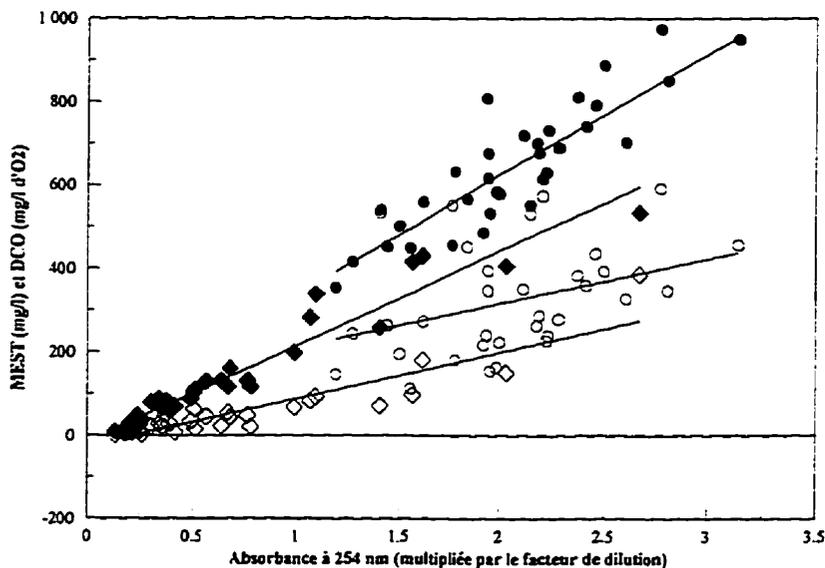


Figure 5.8 Corrélation entre l'absorbance UV à 254 nm d'une part et la MEST et la DCO, d'autre part. (o) MEST-affluent, (◇) MEST-effluent, (●) DCO-affluent et (◆) DCO-effluent (Valeurs en annexe VII)

Pour chacune des caractéristiques (MEST et DCO), deux groupes de données se distinguent, qui correspondent à l'origine du prélèvement de l'échantillon (affluent et effluent). Cinq exceptions sont rejetées, qui correspondent soit à des effluents encore trop chargés malgré le traitement subi à la station d'épuration, soit à des affluents dont la charge organique est probablement de nature différente et ayant donc une influence différente sur la forme du spectre d'absorbance UV.

Les essais présentés par la suite sont réalisés avec les deux groupes de données ainsi définis, soit 33 échantillons d'affluents et 32 d'effluents de stations d'épuration.

### **5.3. Élaboration d'un critère d'arrêt automatique**

Les difficultés rencontrées lors des essais réalisés jusqu'à présent, quant au choix de l'itération de l'apprentissage correspondant à l'ensemble de poids optimum, font apparaître la nécessité d'un critère d'arrêt plus élaboré et automatique. En effet, l'erreur E sur laquelle repose l'arrêt est insuffisante pour justifier de la qualité des résultats, et il s'avère, de plus, nécessaire de développer un arrêt automatique afin d'alléger l'utilisation de la technique développée ici.

#### **5.3.1. Développement d'un critère automatique**

L'erreur E est la variable la plus facile à contrôler, puisqu'elle est obligatoirement calculée à chaque itération, et c'est elle qui fixe généralement l'arrêt de l'apprentissage. Pourtant, elle se montre insuffisante à représenter la qualité des résultats obtenus, car elle est assimilable à une erreur absolue, et elle porte sur les valeurs mises à l'échelle. Aussi, nous avons choisi de quantifier la qualité des résultats grâce à deux valeurs supplémentaires, soit la moyenne des différences absolues entre les valeurs calculées par le réseau de neurones et les valeurs mesurées, et l'écart maximum entre ces deux valeurs parmi l'ensemble des données.

Ainsi, cette définition plus précise du critère d'arrêt est intégrée à l'algorithme d'apprentissage afin que ce processus itératif s'arrête automatiquement. Le fonctionnement du critère d'arrêt est détaillé ci-après.

Ce critère prend donc en compte, à chaque itération, les valeurs:

- de  $E$ , la somme des erreurs au carré, calculée selon les équations 3.6 et 3.7, à partir des sorties  $O_{pk}$  calculées par le réseau et  $Y_{pk}$  mesurées par la méthode chimique normalisée, et préalablement mises à l'échelle. L'introduction de  $E$  permet de tenir compte de la performance de la technique de minimisation.
- de la moyenne  $\bar{M}$ , sur l'ensemble des  $P$  expériences, des valeurs absolues de la différence entre  $O_{pk}$  et  $Y_{pk}$ . Ce calcul est réalisé sur les valeurs exactes de ces sorties, afin de quantifier l'erreur moyenne commise par la technique d'analyse spectrophotométrie UV-réseaux de neurones.
- et de l'écart maximum  $Max$  entre les deux sorties  $O_{pk}$  et  $Y_{pk}$ , parmi les  $P$  expériences, pour connaître les problèmes éventuels rencontrés dans certains cas par la méthode d'analyse.

À chaque itération, ces valeurs sont calculées pour l'ensemble des modèles destinés à l'apprentissage, et également, pour l'ensemble des modèles utilisés en mode de validation. Le critère d'arrêt prend donc en compte les trois valeurs citées ci-dessus pour chacun de ces deux ensembles, soit six valeurs. Il a été choisi de tenir compte de manière égale des "erreurs" commises à l'apprentissage et à la validation, afin, en particulier, de contrôler le phénomène de surentraînement où le réseau de neurones, lors de l'apprentissage, tend, non plus à généraliser le système entrées-sorties proposé, mais plutôt à se fixer ou se spécialiser uniquement sur ce système. Ceci a pour conséquence une erreur très faible sur les expériences utilisées à l'apprentissage, mais une erreur beaucoup plus forte lors de la validation.

Ainsi, le nombre d'itérations et donc l'affinement de l'apprentissage est arrêté selon un compromis entre l'erreur commise sur l'apprentissage et celle commise sur la validation. La

recherche automatique de ce nombre d'itérations optimal est fondée sur le calcul, à chaque itération, d'un Facteur de Qualité (FQ). Ce facteur de qualité doit refléter la recherche de la meilleure itération, c'est-à-dire l'itération qui présente le meilleur compromis entre les six valeurs prises en compte:  $E$ ,  $\bar{M}$ , Max des deux ensembles apprentissage (A) et validation (V), soit  $E_A$ ,  $E_V$ ,  $\bar{M}_A$ ,  $\bar{M}_V$ ,  $Max_A$ ,  $Max_V$ .

Pour cela, ces six valeurs doivent être comparées itération par itération, ce qui est effectué grâce à un tableau rempli "dynamiquement" des caractéristiques de  $m$  itérations.

Les  $m$  premières itérations sont donc stockées dans le tableau. Chacune des six caractéristiques est triée par ordre croissant afin d'y attribuer un rang. Ce rang indique la performance d'une itération pour chacun de ses critères. Pour obtenir une indication de la performance globale de l'itération, en fait le facteur de qualité, l'opération suivante est effectuée:

$$FQ = \sum (m - \text{rang}(i)) \quad (4.4)$$

avec  $i = E_A, E_V, \bar{M}_A, \bar{M}_V, Max_A, Max_V$ .

Les  $m$  itérations présentes dans le tableau sont alors classées selon FQ décroissant et l'itération la plus efficace est l'itération au facteur de qualité le plus élevé. L'itération classée  $m$ -ième est par contre effacée du tableau, et l'itération suivante ( $m+1$ ) prend sa place. Les opérations de tri des caractéristiques, du calcul de FQ et du classement des itérations selon FQ sont renouvelées, et ainsi de suite.

Deux cas de figure se présentent alors pour l'itération dernièrement triée: elle est classée parmi les  $(m-1)$  premières rangées du tableau et est considérée comme entrée dans le tableau, ou bien elle est classée en  $m$ -ième position, et est remplacée par l'itération suivante. Afin de s'assurer que l'itération la plus performante a été détectée, la boucle de minimisation est répétée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'entrée dans le tableau pour  $n$  itérations consécutives. Cette valeur ( $n$ ) a été programmée tel que  $n=5m$ , et  $m$ , la longueur

du tableau, a été fixée, après plusieurs tests, à 20, soit  $n=100$ . Lorsque ces 100 itérations sont réalisées sans qu'aucune ne soient admises dans le tableau, le processus itératif s'arrête et l'itération retenue en tant qu'itération optimale est celle de facteur de qualité maximal. Ainsi, les poids calculés à cette itération sont les poids qui vont servir alors à l'étape de validation et lors de l'utilisation.

Si le réseau de neurones est conçu avec plusieurs sorties, il est préférable que les six valeurs  $E_A$ ,  $E_V$ ,  $\bar{M}_A$ ,  $\bar{M}_V$ ,  $Max_A$ ,  $Max_V$  soient calculées pour chacune des sorties. Le facteur de qualité est alors la somme des facteurs de qualité de chaque sortie. Ceci individualise ces dernières, ce qui s'avère nécessaire lorsqu'elles ne sont pas du même ordre. De surcroît, cela permet de définir éventuellement des facteurs de qualité différents pour chaque sortie si, par exemple, la précision recherchée est différente suivant la sortie.

### 5.3.2. Résultats

Les essais planifiés après l'étude du regroupement des données sont effectués avec les réseaux de neurones complétés par le critère d'arrêt décrit ci-dessus.

Puisque le nombre de groupes de données est arrêté à deux (affluent et effluent), les réseaux de neurones sont conçus avec une seule sortie (MEST ou DCO). Ils sont donc au nombre de quatre (MEST-affluent, MEST-effluent, DCO-affluent, DCO-effluent). Ceci permet de gagner en performance pour chacun des quatre réseaux de neurones car le facteur de qualité calculé porte uniquement sur une sortie, ce qui évite ainsi de faire un compromis sur la qualité de chacune des sorties.

La même démarche qu'auparavant est suivie pour établir l'architecture optimale du réseau de neurones, et les nombres d'entrées et de noeuds cachés testés sont les suivants:

- 151, 15, 10 et 6 entrées,
- 9, 6 et 3 noeuds cachés.

La répartition des échantillons pour former les ensembles d'apprentissage et de validation à l'intérieur des deux groupes de données est effectuée de la façon suivant:

Origine du prélèvement	Affluent	Effluent
Nombre d'échantillons à l'apprentissage	24	18
Nombre d'échantillons à la validation	9	9
Nombre total d'échantillons	33	27
Plage de MEST (mg/l)	113-592	1-100
Plage de DCO (mg/l d'O <sub>2</sub> )	355-975	7-339

Tableau 5.2 Répartition des échantillons dans les groupes affluents et effluents, et plages de MEST et DCO

Le premier des quatre réseaux de neurones étudiés a pour tâche de produire la valeur de la MEST pour les effluents de stations d'épuration. Les différentes architectures planifiées ci-dessus sont systématiquement testées, soit douze essais, dont les résultats sont présentés dans le tableau suivant (tableau 5.3).

Architecture	Nombre d'itérations	$\bar{M}_A$ (mg/l)	$\bar{M}_V$ (mg/l)	Max <sub>A</sub> (mg/l)	Max <sub>V</sub> (mg/l)
6-3-1	143	10	10	26	35
6-6-1	119	9	11	27	41
6-9-1	69	9	10	27	30
10-3-1	36	9	11	29	42
10-6-1	147	8	10	26	31
10-9-1	167	9	12	26	43
15-3-1	334	7	7	20	24
15-6-1	279	7	7	20	20
15-9-1	97	8	9	25	25
151-3-1	200	7	7	23	16
151-6-1	35	8	8	25	23
151-9-1	190	6	8	16	15

Tableau 5.3 Résultats des essais pour la détermination de la MEST d'effluents par des réseaux de neurones munis du critère d'arrêt automatique

Quelques tendances se dessinent aux vues de cette série d'essais. Le nombre d'entrées influence nettement les résultats, et l'amélioration de ces derniers va de pair avec l'augmentation du nombre d'entrées. Par contre, l'influence du nombre de noeuds cachés n'est pas généralisable, elle est particulière à chaque nombre d'entrées. Par ailleurs, le nombre d'itérations réalisées à l'apprentissage de chacun des essais ne peut être aucunement caractérisé en fonction de l'architecture du réseau de neurones ou des résultats. Enfin, il est intéressant de remarquer que les valeurs de la moyenne  $\bar{M}$  et de l'écart maximum Max ont les mêmes tendances pour les deux ensembles apprentissage et validation, et sont

généralement du même ordre de grandeur, ce qui justifie l'équité dans la prise en compte des résultats de l'apprentissage et de la validation.

Le réseau de neurones le plus performant est également le plus gros, soit l'architecture 151-9-1, et les résultats qu'il produit sont présentés à la figure 5.9.

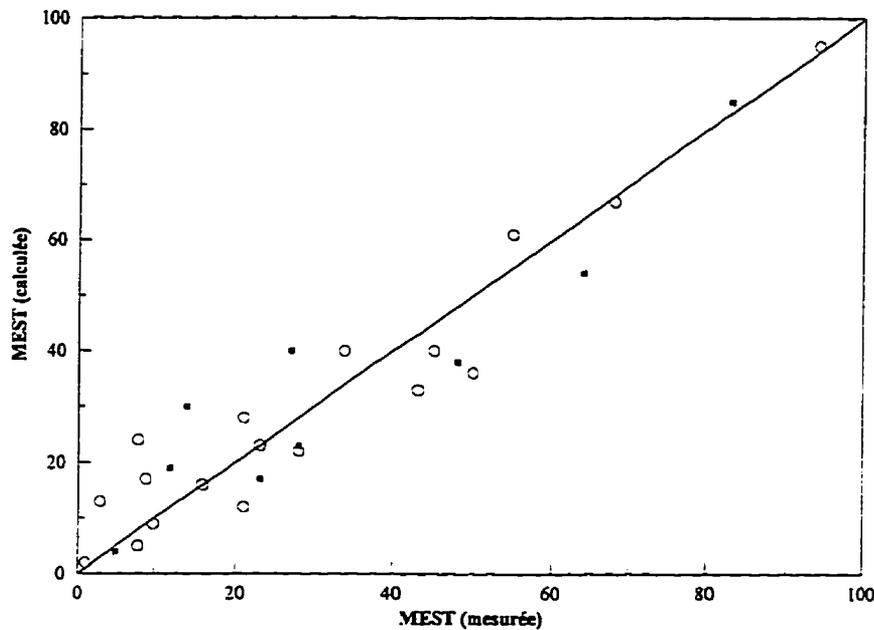


Figure 5.9 Résultats de l'apprentissage (o) et de la validation (■) du calcul de la MEST d'effluent de stations d'épuration par le réseau de neurones d'architecture 151-9-1, à la 143ième itération (tableau de résultats en annexe VIII)

À la suite de ces résultats encourageants, c'est au tour de la MEST des affluents de stations d'épuration de faire l'objet d'une étude détaillée. Les architectures testées sont identiques à celles de l'étude précédente, et les résultats sont les suivants (tableau 5.4).

Architecture	Nombre d'itérations	$\bar{M}_A$ (mg/l)	$\bar{M}_V$ (mg/l)	Max <sub>A</sub> (mg/l)	Max <sub>V</sub> (mg/l)
6-3-1	337	29	54	77	160
6-6-1	367	29	64	63	214
6-9-1	388	33	68	97	157
10-3-1	87	40	66	113	119
10-6-1	60	34	79	93	162
10-9-1	67	39	75	99	149
15-3-1	97	48	69	128	139
15-6-1	117	32	74	111	213
15-9-1	165	29	63	77	188
151-3-1	80	36	71	115	183
151-6-1	104	30	71	67	247
151-9-1	143	25	74	74	197

Tableau 5.4 Résultats des essais pour la détermination de la MEST d'affluents par des réseaux de neurones munis du critère d'arrêt automatique

Le comportement des réseaux de neurones de cette étude-ci est fort différent de ceux de l'étude précédente (MEST d'effluents de stations d'épuration). L'amélioration des résultats en fonction de l'architecture du réseau de neurones est beaucoup moins nette. Les meilleurs résultats sont fournis par le plus petit réseau de neurones, d'architecture 6-3-1 (figure 5.10), mais les résultats ne se dégradent pas systématiquement avec l'augmentation de la taille des réseaux de neurones. Ainsi, les réseaux de neurones d'architecture 151-9-1 et 10-3-1 offrent de meilleurs résultats pour certaines des valeurs ( $\bar{M}_A$ , Max<sub>V</sub>) définissant la qualité des résultats. Aussi, l'évolution similaire des résultats de l'apprentissage et de la validation constatée dans l'étude précédente n'existe plus.

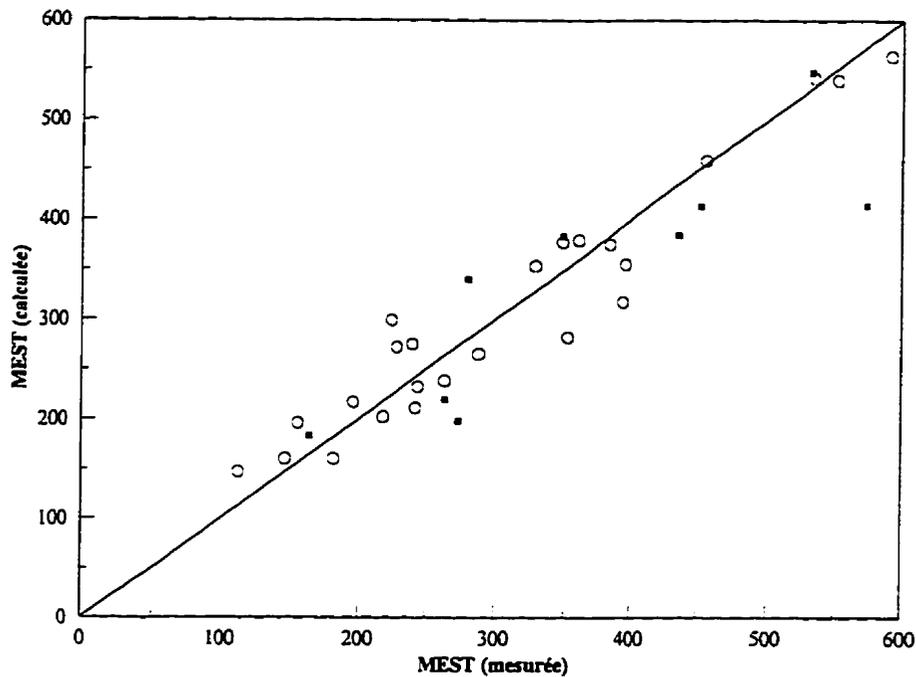


Figure 5.10 Résultats de l'apprentissage (o) et de la validation (■) du calcul de la MEST d'affluent de stations d'épuration par le réseau de neurones d'architecture 6-3-1, à la 337ième itération (tableau de résultats en annexe IX)

L'architecture optimale 6-3-1 reste cependant décevante, en particulier pour l'écart maximum entre la sortie mesurée et la sortie calculée, qui atteint la valeur de 160 mg/l. L'erreur commise est alors très importante (environ 40 %).

Le cas de la DCO des échantillons prélevés dans les effluents de stations d'épuration est maintenant étudié. Les douze essais d'architecture variable sont répétés (résultats dans le tableau 5.5).

Architecture	Nombre d'itérations	$\bar{M}_A$ (mg/l d'O <sub>2</sub> )	$\bar{M}_V$ (mg/l d'O <sub>2</sub> )	Max <sub>A</sub> (mg/l d'O <sub>2</sub> )	Max <sub>V</sub> (mg/l d'O <sub>2</sub> )
6-3-1	203	19	20	48	37
6-6-1	35	21	24	68	42
6-9-1	92	20	24	55	40
10-3-1	31	20	27	70	69
10-6-1	69	20	22	48	35
10-9-1	41	20	28	45	79
15-3-1	44	20	24	56	60
15-6-1	68	20	25	53	57
15-9-1	79	20	23	61	55
151-3-1	30	20	22	49	47
151-6-1	44	20	23	50	38
151-9-1	36	18	24	49	64

Tableau 5.5 Résultats des essais pour la détermination de la DCO d'effluents par des réseaux de neurones munis du critère d'arrêt automatique

Les résultats sont très proches quelle que soit l'architecture testée. Ils sont toutefois légèrement meilleurs dans le cas du réseau de neurones le plus petit, soit 6-3-1 (figure 5.11). L'architecture a vraiment peu d'influence et le cas 10-6-1 par exemple, est très voisin.

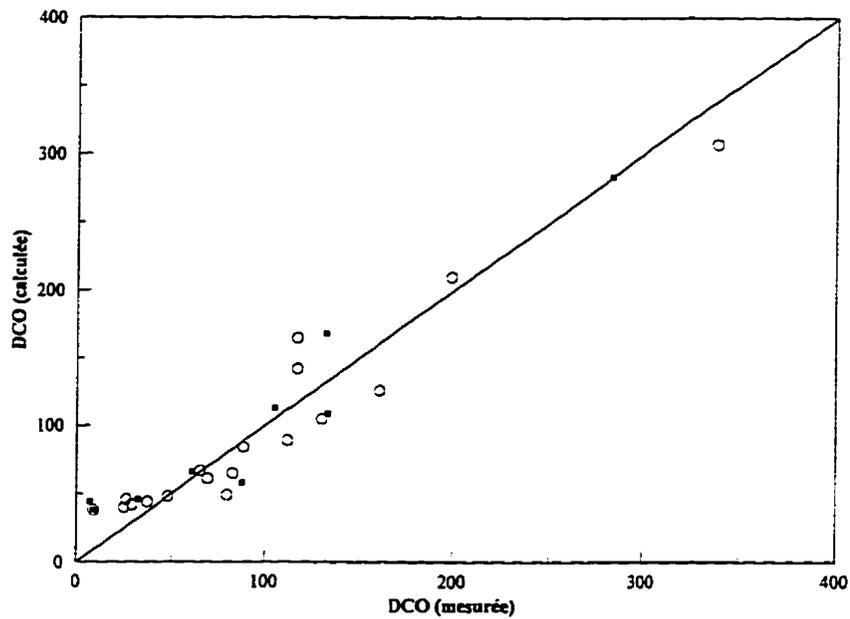


Figure 5.11 Résultats de l'apprentissage (o) et de la validation (■) du calcul de la DCO d'effluent de stations d'épuration par le réseau de neurones d'architecture 6-3-1, à la 203ième itération (tableau de résultats en annexe X)

C'est enfin au tour de la DCO des affluents de stations d'épuration d'être prédites par les réseaux de neurones, dont les architectures sont les mêmes que celles précédemment utilisées. Les résultats sont réunis dans le tableau 5.6.

Architecture	Nombre d'itérations	$\bar{M}_A$ (mg/l d'O <sub>2</sub> )	$\bar{M}_V$ (mg/l d'O <sub>2</sub> )	Max <sub>A</sub> (mg/l d'O <sub>2</sub> )	Max <sub>V</sub> (mg/l d'O <sub>2</sub> )
6-3-1	50	54	55	198	133
6-6-1	50	53	61	203	147
6-9-1	39	55	62	198	136
10-3-1	46	56	56	194	145
10-6-1	26	53	60	201	143
10-9-1	33	54	60	193	140
15-3-1	36	53	58	192	150
15-6-1	25	54	63	188	152
15-9-1	38	56	60	199	126
151-3-1	28	55	60	186	147
151-6-1	28	55	59	181	150
151-9-1	22	57	59	184	140

Tableau 5.6 Résultats des essais pour la détermination de la DCO d'affluents par des réseaux de neurones munis du critère d'arrêt automatique

L'analyse de l'influence de l'architecture est peu concluante. Des réseaux de neurones de taille aussi différente que 6-3-1, 15-9-1 et 151-6-1 présentent les meilleurs résultats pour les diverses valeurs définissant la qualité:  $\bar{M}_V$  pour 6-3-1, Max<sub>V</sub> pour 15-9-1 et Max<sub>A</sub> pour 151-6-1, alors que la moyenne  $\bar{M}_A$  des différences entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées à l'apprentissage est approximativement la même pour toutes les architectures. Nous constatons de plus, que tous les réseaux de neurones ont effectué l'apprentissage avec un nombre d'itérations assez réduit.

Le réseau de neurones 6-3-1 est retenu comme étant le plus efficace (figure 5.12).

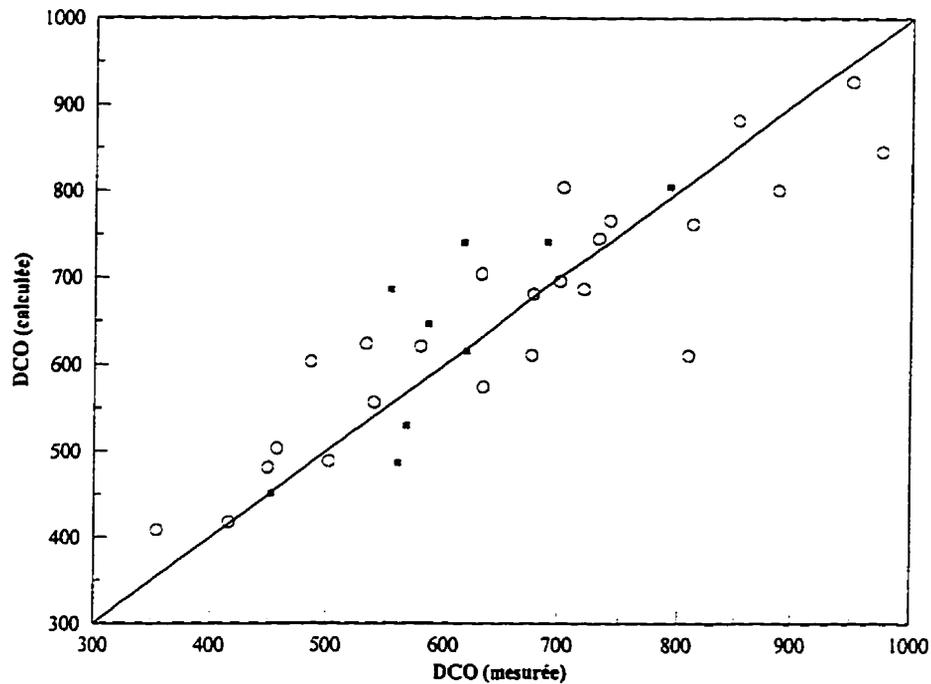


Figure 5.12 Résultats de l'apprentissage (o) et de la validation (■) du calcul de la DCO d'affluent de stations d'épuration par le réseau de neurones d'architecture 6-3-1, à la 50ième itération (tableau de résultats en annexe XI)

Les résultats les plus encourageants sont ceux obtenus pour le calcul de la MEST d'effluents de stations d'épuration. Pour améliorer encore les résultats, alors que nous avons constaté que le facteur qui a la plus grande influence est le nombre d'entrées du réseau de neurones, l'étude suivante porte sur le choix des longueurs d'onde à présenter au réseau.

#### 5.4. Sélection de l'information fournie au réseau de neurones

Lorsque la conception de réseaux de neurones avec 151 entrées fut rendue possible, les tests furent réalisés, quel que soit le nombre d'entrées, en utilisant le spectre d'absorbance UV dans sa totalité. En effet, nous avons pu constater une certaine corrélation entre la globalité du spectre, représentée par la somme des valeurs d'absorbance corrigées par le facteur de dilution, soit l'intégrale du spectre, et les valeurs de MEST et de DCO (figure 5.13).

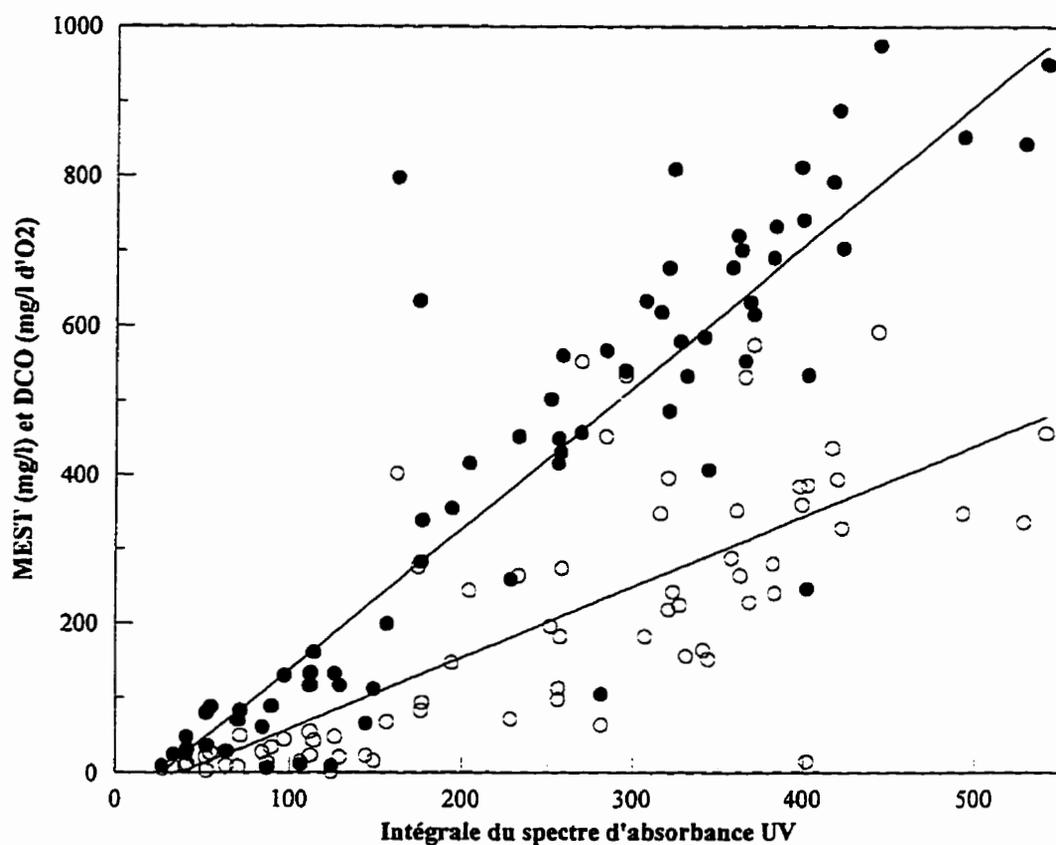
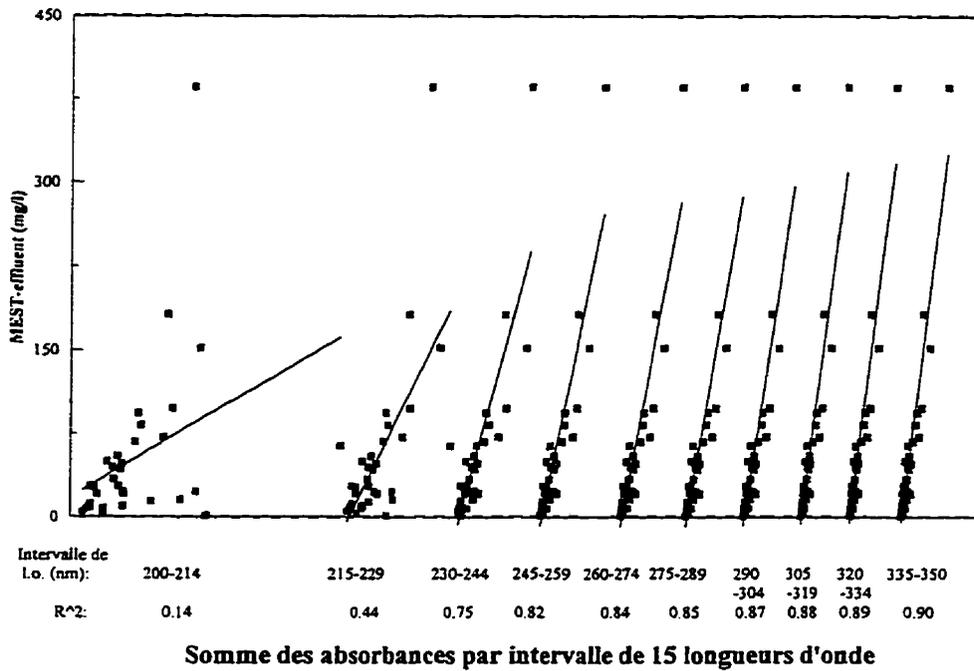
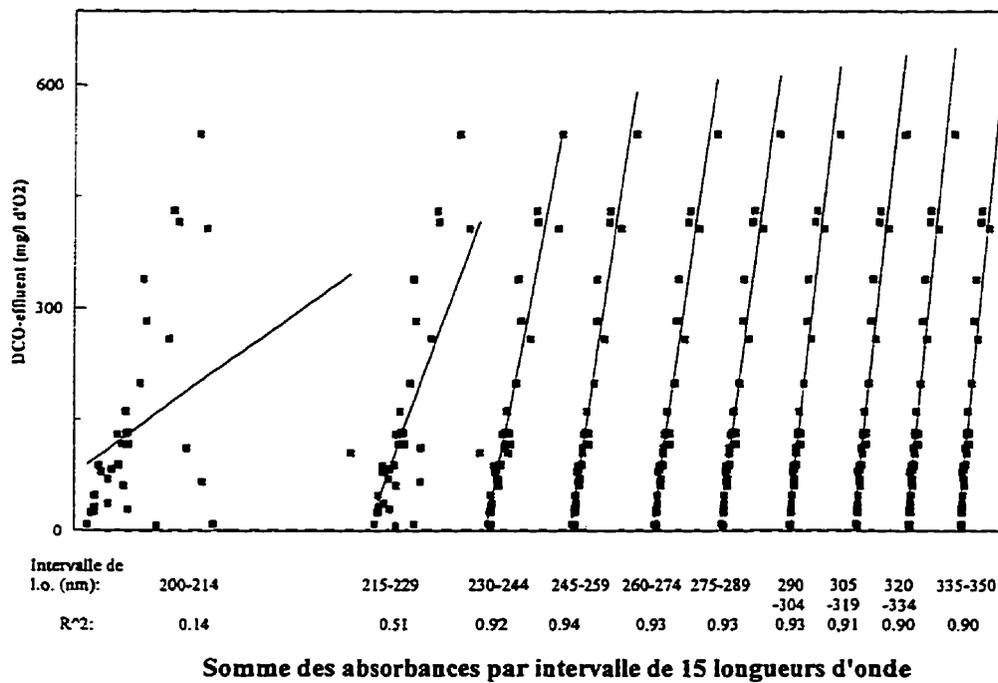


Figure 5.13 Relation entre l'intégrale du spectre d'absorbance UV ([200, 350] nm) et les valeurs de MEST (○) et de DCO (●) (tableau de données en annexe XII)

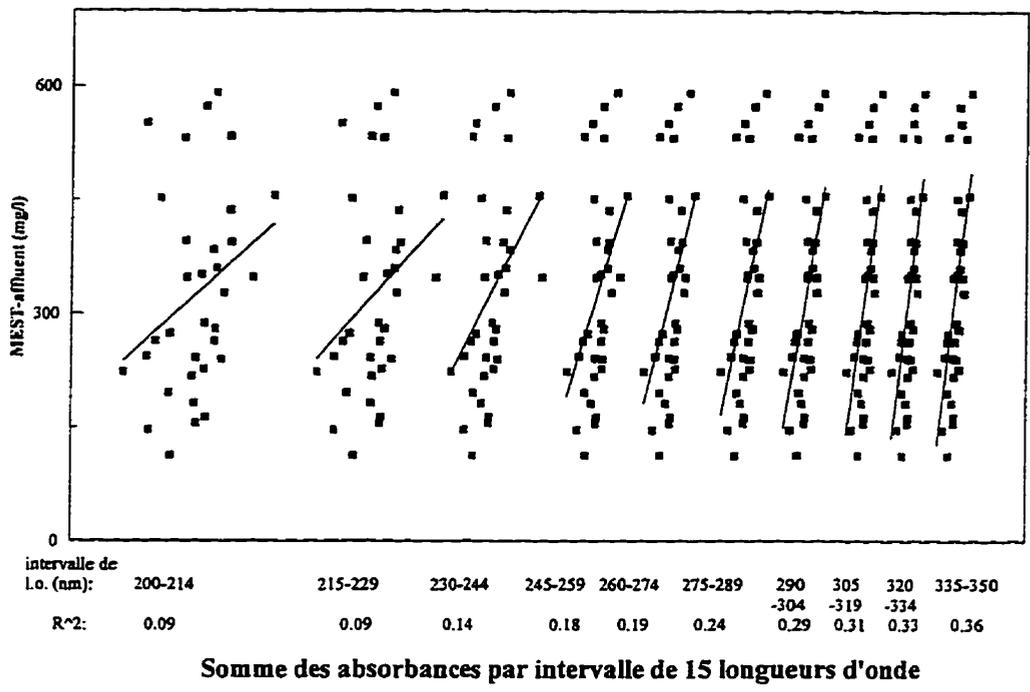
Mais la corrélation étant meilleure à certaines longueurs d'onde (cf. figure 5.8, corrélation avec l'absorbance à 254 nm), il s'avère utile de détailler ce point. La corrélation est alors étudiée pour des intervalles de 15 longueurs d'onde tout au long du spectre, et ce, pour chacun des groupes (MEST-affluent, DCO-affluent, MEST-effluent et DCO-effluent). Ceci est schématisé sur la figure 5.14.



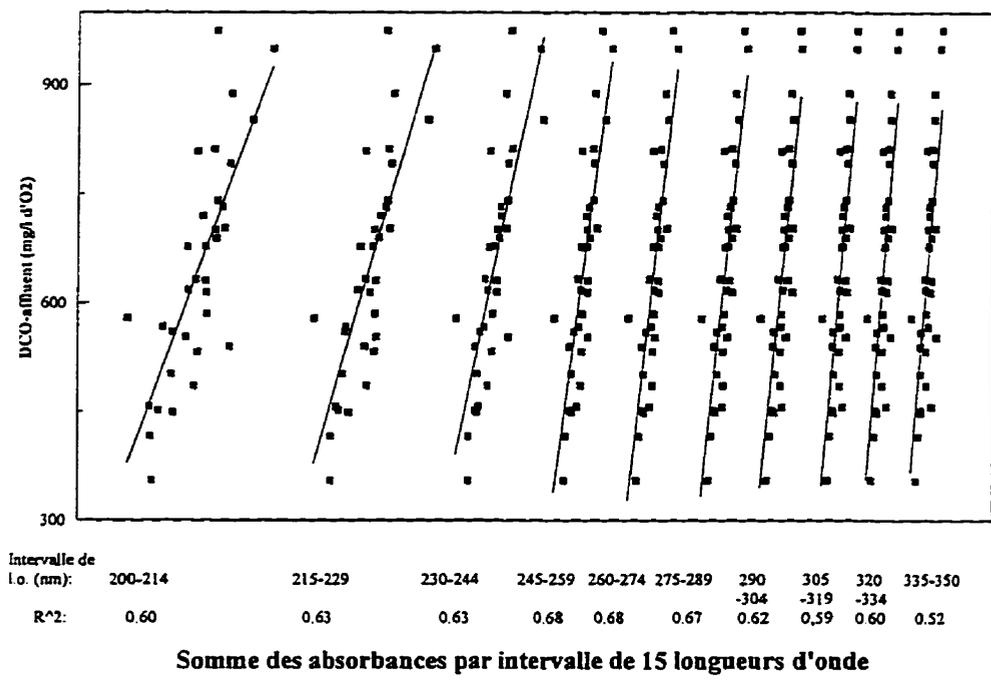
(a) MEST - effluent



(b) DCO - effluent



(c) MEST - affluent



(d) DCO - affluent

Figure 5.14 Corrélation entre des intervalles de longueurs d'onde et (a) MEST-effluent, (b) DCO-effluent, (c) MEST-affluent et (d) DCO-affluent

Dans chacun des cas, nous constatons une variation du coefficient de corrélation  $R^2$  avec les intervalles de longueurs d'onde du spectre. C'est donc sur cette valeur que repose le choix des longueurs d'onde utilisées ultérieurement en entrées des réseaux de neurones.

Pour la MEST des effluents de stations d'épuration, les longueurs d'onde retenues doivent présenter une corrélation de coefficient supérieur à 0,80. L'intervalle de longueurs d'onde ainsi délimité est le suivant: [246, 350] nm, soit 105 longueurs d'onde.

La corrélation paraissant plus élevée pour la DCO des effluents de stations d'épuration, la contrainte sur le coefficient de corrélation est placée à 0,90. Les longueurs d'onde retenues appartiennent alors à l'intervalle [233, 328] nm, soit 96 longueurs d'onde.

Les corrélations avec les valeurs de MEST et de DCO des échantillons d'affluents ayant des coefficients de corrélation beaucoup moins élevés, les essais sont dans un premier temps réalisés avec les ensembles définis pour les valeurs des effluents.

Les essais sont alors repris, avec pour entrées les valeurs d'absorbance aux longueurs d'onde comprises dans les intervalles [246, 350] nm pour la MEST et [233, 328] nm pour la DCO. L'approche suivie est toujours identique: pour chacun des groupes de données (MEST-affluent, DCO-affluent, MEST-effluent et DCO-effluent), l'influence de l'architecture est étudiée.

Ayant constaté que les meilleurs résultats de calcul de la MEST des effluents de stations d'épuration sont produits par un réseau de neurones de taille importante (151-9-1), les architectures testées (tableau 5.7) pour le calcul de cette même variable sont constituées de 35 (somme des valeurs d'absorbance 3 par 3) ou 105 entrées et le nombre de noeuds cachés est augmenté au fur et à mesure de l'expérimentation.

Architecture	Nombre d'itérations	$\bar{M}_A$ (mg/l)	$\bar{M}_V$ (mg/l)	Max <sub>A</sub> (mg/l)	Max <sub>V</sub> (mg/l)
35-3-1	148	8	8	25	20
35-9-1	186	4	6	11	16
105-6-1	343	3	3	15	11
105-12-1	226	4	6	15	12
105-18-1	280	3	4	13	12
105-24-1	271	3	4	15	9
105-30-1	160	5	5	16	17

Tableau 5.7 Résultats des essais pour la détermination de la MEST d'effluents par des réseaux de neurones munis du critère d'arrêt automatique, à partir d'un intervalle de longueurs d'onde

Lorsque le nombre d'entrées est égal à 105, le nombre de noeuds cachés est augmenté jusqu'à une valeur optimale de 24 (figure 5.15). Les résultats montrent alors une nette amélioration après la sélection des longueurs d'onde effectuée ci-avant.

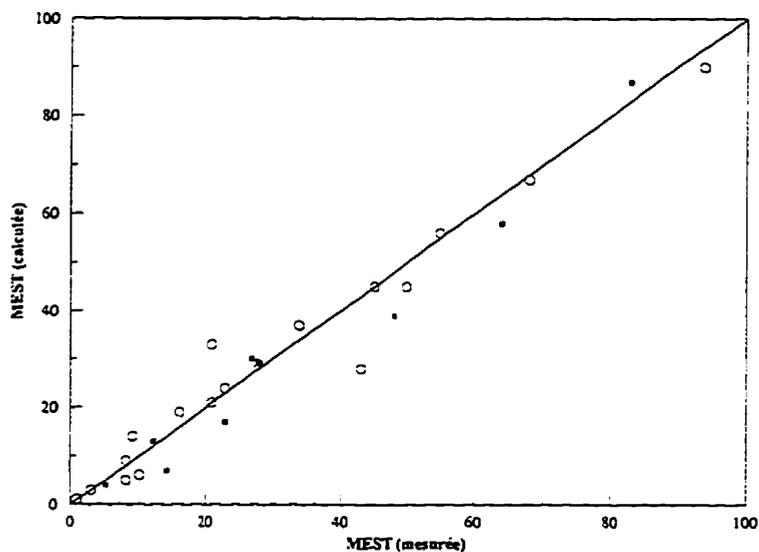


Figure 5.15 Résultats de l'apprentissage (o) et de la validation (■) du calcul de la MEST d'effluent de stations d'épuration par le réseau de neurones d'architecture 105-24-1, à la 271<sup>ème</sup> itération (tableau de résultats en annexe XIII)

Une bonne amélioration est également obtenue pour le calcul de la MEST des affluents de stations d'épuration, en particulier par le réseau de neurones d'architecture 105-3-1 (figure 5.16). Les différents essais sont rassemblés dans le tableau 5.8.

Architecture	Nombre d'itérations	$\bar{M}_A$ (mg/l)	$\bar{M}_V$ (mg/l)	Max <sub>A</sub> (mg/l)	Max <sub>V</sub> (mg/l)
105-3-1	445	26	39	69	104
105-6-1	85	47	66	187	99
105-9-1	46	55	65	177	96
105-18-1	78	48	72	156	103
105-24-1	90	50	70	170	96
105-30-1	52	45	76	155	94

Tableau 5.8 Résultats des essais pour la détermination de la MEST d'affluents par des réseaux de neurones munis du critère d'arrêt automatique, à partir d'un intervalle de longueurs d'onde

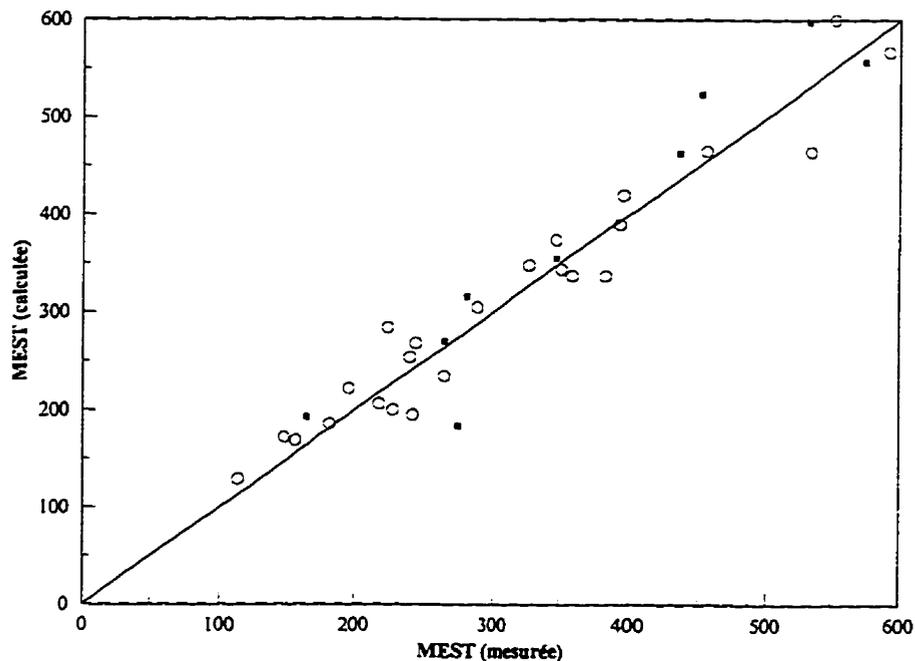


Figure 5.16 Résultats de l'apprentissage (o) et de la validation (■) du calcul de la MEST d'affluent de stations d'épuration par le réseau de neurones d'architecture 105-3-1, à la 445ième itération (tableau de résultats en annexe XIV)

La tendance est la même pour le calcul de la DCO des effluents de stations d'épuration. Les architectures testées sont les suivantes:

Architecture	Nombre d'itérations	$\bar{M}_A$ (mg/l d'O <sub>2</sub> )	$\bar{M}_V$ (mg/l d'O <sub>2</sub> )	Max <sub>A</sub> (mg/l d'O <sub>2</sub> )	Max <sub>V</sub> (mg/l d'O <sub>2</sub> )
6-3-1	52	12	11	36	24
6-6-1	112	10	12	35	32
16-3-1	95	9	12	28	27
16-6-1	52	12	14	32	24
16-9-1	181	9	12	27	26
32-3-1	76	10	12	31	25
32-6-1	142	8	11	22	29
32-9-1	143	9	10	26	30
96-3-1	94	11	15	34	33
96-6-1	88	11	14	35	26
96-9-1	229	5	12	14	28
96-24-1	407	3	12	11	30
96-30-1	725	2	13	10	28

Tableau 5.9 Résultats des essais pour la détermination de la DCO d'effluents par des réseaux de neurones munis du critère d'arrêt automatique, à partir d'un intervalle de longueurs d'onde

Par contre, l'influence de l'architecture est complètement différente de celle constatée lors de la réalisation des essais avec la totalité du spectre d'absorbance en entrée de réseau; ici, les meilleurs résultats sont obtenus par un réseau de neurones de taille importante: 96-30-1 (figure 5.17).

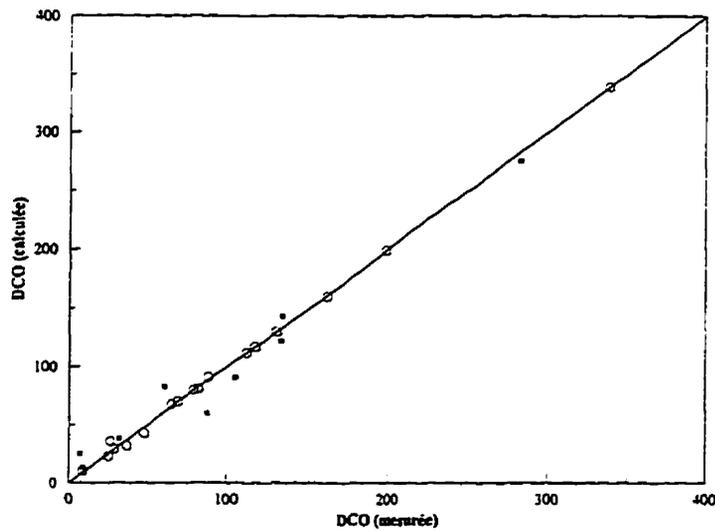


Figure 5.17 Résultats de l'apprentissage (o) et de la validation (■) du calcul de la DCO d'effluent de stations d'épuration par le réseau de neurones d'architecture 96-30-1, à la 725ième itération (tableau de résultats en annexe XV)

Contrairement aux constatations faites pour les cas précédents, les calculs de la DCO des affluents de stations d'épuration, effectués en exploitant les longueurs d'onde sélectionnées, ne sont pas probants, l'amélioration est moindre (tableau 5.10).

Architecture	Nombre d'itérations	$\bar{M}_A$ (mg/l d'O <sub>2</sub> )	$\bar{M}_V$ (mg/l d'O <sub>2</sub> )	Max <sub>A</sub> (mg/l d'O <sub>2</sub> )	Max <sub>V</sub> (mg/l d'O <sub>2</sub> )
6-3-1	59	60	50	211	133
9-3-1	48	54	61	194	187
9-9-1	22	58	55	194	179
9-30-1	25	57	53	196	136
96-6-1	32	58	56	189	154
96-24-1	24	58	55	187	152

Tableau 5.10 Résultats des essais pour la détermination de la DCO d'affluents par des réseaux de neurones munis du critère d'arrêt automatique à partir d'un intervalle de longueurs d'onde

Aussi, la corrélation entre les valeurs d'absorbance et la DCO fait l'objet, une nouvelle fois, de notre attention. En imposant un coefficient de corrélation entre l'absorbance et la DCO supérieur à 0,7, les longueurs d'onde sélectionnées sont comprises entre 241 et 297 nm, soit 57 longueurs d'onde. Pourtant, cette tentative pour améliorer les résultats reste vaine, et il en est de même pour des essais avec l'intervalle [250, 280] nm (31 longueurs d'onde):

Architecture	Nombre d'itérations	$\bar{M}_A$ (mg/l d'O <sub>2</sub> )	$\bar{M}_V$ (mg/l d'O <sub>2</sub> )	Max <sub>A</sub> (mg/l d'O <sub>2</sub> )	Max <sub>V</sub> (mg/l d'O <sub>2</sub> )
57-3-1	6	63	53	199	159
57-9-1	9	61	50	206	149
57-18-1	68	51	64	177	157
31-3-1	26	57	57	196	148
31-9-1	70	50	67	173	209
31-18-1	23	61	53	194	141
31-30-1	109	53	71	158	177

Tableau 5.11 Résultats des essais pour la détermination de la DCO d'affluents par des réseaux de neurones munis du critère d'arrêt automatique à partir d'un intervalle de longueurs d'onde réduit

Aucun des essais n'apporte une amélioration notable et satisfaisante: la sélection des longueurs d'onde à exploiter par le réseau de neurones n'est pas le critère déterminant comme dans les cas précédents. Et seule, la remise en cause de la représentativité des échantillons dédiés à l'apprentissage peut expliquer ce phénomène. Une banque de données plus complète s'avérerait nécessaire pour améliorer les résultats dans le cas de la mesure de la DCO des affluents de stations d'épuration.

Pour les autres cas, la technique d'analyse spectrophotométrie UV-réseaux de neurones a fait ses preuves, particulièrement dans le cas de la mesure de la MEST des effluents où la

moyenne des écarts avec les valeurs de référence est de 4 mg/l pour un intervalle de mesures de [1, 94] mg/l. Cette moyenne est de 39 mg/l dans le cas des MEST d'affluents et de 13 mg/l d'oxygène pour la DCO des effluents.

La technique d'analyse proposée devra donc faire l'objet de tests supplémentaires afin de confirmer sa fiabilité. Ceci exige une banque de données plus importante afin de s'assurer de la représentativité des données. De plus, l'architecture des réseaux de neurones devra alors être confirmée puisqu'aucune règle d'optimisation de l'architecture n'a pu être arrêtée définitivement.

## CONCLUSION

Le bilan, parfois alarmant, de la qualité des eaux naturelles, impose une remise en question de la gestion des rejets provenant de l'activité humaine. Le contrôle de la qualité de ces rejets est une étape nécessaire à l'amélioration de leur gestion. Et pour qu'il soit réellement efficace, ce contrôle doit être automatique, en temps réel et in situ, afin d'être utilisé en système d'alerte.

L'objet de l'étude présentée ici était de proposer une technique d'analyse qui puisse s'intégrer à un système de contrôle de la qualité des eaux. La spectrophotométrie ultraviolette a déjà fait ses preuves dans ce domaine, elle a donc été retenue. Il lui a été adjoint une technique d'analyse spectrale qui a également fait ses preuves: les réseaux de neurones. L'idée du couplage spectrophotométrie UV-réseau de neurones pour l'analyse de qualité des eaux étant nouvelle, la première étape fut une étude de faisabilité réalisée grâce à une banque d'échantillons d'eaux résiduaires domestiques.

Aussi, les réseaux de neurones ont été optimisés de manière à ce qu'ils produisent, à partir du spectre d'absorbance UV des échantillons, les paramètres de pollution tels la MEST et la DCO. L'optimisation a porté essentiellement sur la détermination de l'architecture des réseaux de neurones, la gestion des données (ensemble d'apprentissage et de validation) et la sélection des longueurs d'onde à exploiter.

Au fur et à mesure de l'expérimentation, la réflexion a porté sur la définition du critère d'arrêt et son intégration à l'algorithme d'apprentissage afin que celui-ci s'arrête automatiquement à l'itération optimale. Ceci a permis alors de réaliser des séries d'essais de manière systématique, et l'optimisation en a été grandement facilitée.

Le bilan de cette optimisation est le suivant:

- un réseau de neurones différent est dédié à chacun des paramètres (MEST et DCO) car son comportement est particulièrement variable suivant le paramètre,
- le spectre d'absorbance UV étant d'allure différente suivant la nature de l'échantillon (affluent ou effluent de station d'épuration), un réseau de neurones commun n'a pu généraliser cette information; la tâche a été répartie et deux réseaux de neurones ont été institués pour chacun des paramètres, soit quatre réseaux de neurones,
- pour chacun des quatre groupes définis, l'architecture optimale va de pair avec un intervalle précis de longueurs d'onde pour lesquelles les valeurs d'absorbance seront fournies au réseau de neurones.

Les réseaux de neurones se sont montrés efficaces pour le calcul de la MEST des effluents et affluents de stations d'épuration, et la DCO des effluents. Ils le furent moins pour la DCO des affluents pour laquelle l'intervalle de longueurs d'onde n'a pu être optimisé.

Cependant l'ensemble des résultats permet d'envisager un développement de la technique d'analyse spectrophotométrie UV-réseau de neurones en vue d'une éventuelle valorisation industrielle. En effet, après réalisation de l'étape d'apprentissage, l'utilisation répond aux contraintes imposées par l'objectif, à savoir un appareil de mesure automatique, en temps réel et in situ.

Le développement doit d'abord porter sur la confirmation de la fiabilité de la méthode par des tests avec de nouveaux échantillons. La cueillette de données supplémentaires a été récemment mise en place à la station d'épuration de la ville de Magog (Municipalité moyenne du sud du Québec). Il portera dans un deuxième temps sur l'extension de la méthode à des eaux d'autres origines, et en particulier des eaux industrielles. Dans ce cas, d'autres paramètres de pollution pourront être évalués, tel que les dosages des polluants spécifiques.

- AFNOR, Association Française de NORmalisation (1992) *Eaux, méthodes d'essai*, AFNOR.
- ALAM, M. K., STANTON, S. L. (1993) *Sorting of waste plastics using near-infrared spectroscopy and neural networks*, Process control and quality, vol. 4, p. 245-252.
- ANDREWS, J. M., LIEBERMAN, S. H. (1991) *Use of a neural network for the analysis of fluorescence spectra from mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons*, SPIE Chemical, biochemical, and environmental fiber sensors III, vol. 1587, p. 30-38.
- BOURDON, F., JESTIN, J.-M., RAVARINI, P. (1986) *Utilisation de l'absorbance ultraviolet pour l'estimation de la DCO et de DBO<sub>5</sub> des eaux*, T.S.M.-L'eau, vol. 81, n. 4, p. 187-191.
- BHAGAT, P. (1990) *An introduction to neural nets*, Chemical engineering process, vol. 86, n. 8, p.55-60.
- CHEN, Y. R. (1992) *Nondestructive technique for detecting diseased poultry carcasses*, SPIE, vol. 1796, p. 310-321.
- CHENG, R., ZHUO, Z. (1988) *Determination of phenol in turbid water samples using three wavelength spectrophotometry*, Fenxi Huaxue (in Fresenius Journal of Analytical Chemistry), vol. 16, p. 848-850.
- DOBBS, R. A., WISE, R. H., DEAN, R. B. (1972) *The use of ultra-violet absorbance for monitoring the total organic carbon content of water and wastewater*, Water research Pergamon press, vol. 6, p. 1173-1180.
- FAHLMAN, S. E. (1988) *An empirical study of learning speed in back-propagation networks*, internal report: CMU-CS-88-162, Carnegie Mellon university, Pittsburgh.
- FREEMAN, J. A., SKAPURA, D. M. (1991) *Neural networks: algorithms, applications, and programming techniques*, Addison-Wesley publishing company, 391 p..
- FUKUSHIMA, K. (1975) *Cognitron : a self-organizing multi-layered neural network*, Biological Cybernetics, vol. 20, p. 121-136.
- GINDI, G. R., DARKEN, C. J., O'BRIEN, K. M., STETZ, M. L., DECKELBAUM, L. I. (1991) *Neural network and conventional classifiers for fluorescence-guided laser angioplasty*, IEEE transactions on biomedical engineering, vol. 38, n.3, p. 246-252.
- GROSSBERG, S. (1976) *Adaptive pattern classification and universal recoding, I : Parallel development and coding of neural feature detectors*, Biological Cybernetics, vol. 23, p. 121-134.

- HAM, F. M., COHEN, G. M., CHO, B. (1991) *Improved detection of biological substances using a hybrid neural network and infrared absorption spectroscopy*, IEEE, vol. 23, p. I227-I232.
- HOPFIELD, J. J. (1982) *Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities*, Proc. Natl. Acad. Sci., vol. 79, p. 2554-2558.
- JACOBS, R. A. (1988) *Increased rates of convergences through learning rate adaptation*, Neural networks, vol. 1. p.295-307.
- JASPER, W. J., KOVACS, E. T., BERKSTRESSER IV, G. A. (1993) *Using neural networks to predict dye concentrations in multiple-dye mixtures*, Textile research journal, vol. 63, n. 9, p. 545-551.
- JOKINEN, P. A. (1991) *A non-linear network model for continuously learning expert systems: Part I-Theory*, Process control and quality, vol. 1, p. 265-279.
- KATEMAN, G. (1993) *Neural networks in analytical chemistry?*, Chemometrics and intelligent laboratory systems, vol. 19, p. 135-142.
- KOHONEN, T. (1982) *Self-organized formation of topologically correct feature maps*, Biological Cybernetics, vol. 43, p. 59-69.
- KOOHI-FAYEGH, R., GREEN, S., CROUT, N. M. J., TAYLOR, G. C., SCOTT, M. C. (1993) *Neural network unfolding of photon and neutron spectra using an NE-213 scintillation detector*, Nuclear instruments and methods in physics research, vol. A329, p. 269-276.
- LEGUBE, B. (1991) *La matière organique des eaux naturelles*, Analisis, vol. 19, p. 15-17.
- LIN, C. W., LaMANNA, J. C., TAKEFUJI, Y. (1992) *Quantitative measurement of two pH-sensitive colorimetric spectra using multilayer neural networks*, Biological cybernetics, vol. 67, p. 303-308.
- LIPPMAN, R. P. (1987) *An introduction to computing with neural nets*, IEEE ASSP Magazine, p 4-22.
- LONG, J. R., GREGORIOU, V. G., GEMPERLINE, P. J. (1990) *Spectroscopic calibration and quantification using artificial neural networks*, Analytical chemistry, vol. 62, n. 17, p. 1791-1797.
- McAVOY, T. J., SU, H. T., WANG, N. S., HE, M., HORVATH, J., SEMERJIAN, H. (1992) *A comparison of neural networks and partial least squares for deconvoluting fluorescence spectra*, Biotechnology and bioengineering, vol. 40, p. 53-61.

- McCULLOCH, W.S., PITTS, W.H. (1943) *A logical calculus of the ideas immanent in neural nets*, Bulletin of mathematical Biophysics, vol. 5, p. 115-133.
- MEYER, B., HANSEN, T., NUTE, D., ALBERSHEIM, P., DARVILL, A., YORK, W., SELLERS, J. (1991) *Identification of the H-NMR spectra of complex oligosaccharides with artificial neural networks*, Science, vol. 251, p. 542-544.
- MITTERMAYR, C. R., DROUEN, A. C. J. H., OTTO, M., GRASSERBAUER, M. (1994) *Neural networks for library search of ultraviolet spectra*, Analytica chimica acta, vol. 294, p. 227-242.
- MRKVA, M. (1983) *Evaluation of correlations between absorbance at 254 nm and COD of river waters*, Water research, vol. 17, p. 231-235.
- NAFFRECHOUX, E. (1990) *Applications des propriétés d'absorption U.V. des eaux et des effluents à la réalisation d'une station de mesure de la pollution*, Chambéry, Thèse de doctorat.
- OLMOS, P., DIAZ, J. C., PEREZ, J. M., GOMEZ, P., RODELLAR, V., AGUAYO, P., BRU, A., GARCIA-BELMONTE, G., DE PABLOS, J. L. (1991) *A new approach to automatic radiation spectrum analysis*, IEEE Transactions of nuclear science, vol. 38, n. 4 p. 971-975.
- OLMOS, P., DIAZ, J. C., PEREZ, J. M., GARCIA-BELMONTE, G., GOMEZ, P., RODELLAR, V., (1992) *Application of neural network techniques in gamma spectroscopy*, Nuclear instruments and methods in physics research, vol. A312, p. 167-173.
- ORLOV, Y. V., PERSIANTSEV, I. G., REBRIK, S. P. (1993) *Application of neural networks to fluorescent diagnostics of organic pollution in natural waters*, IEEE, p. 1230-1235.
- ROBITAILLE, B., MARCOS, B., VEILLETTE, M., PAYRE, G. (accepté pour publication) *Modified Quasi-newton methods for training neural networks*, Computer and chemical engineering.
- ROSENBLATT, F. (1958) *The perceptron : a probabilistic model for information storage and organization in the brain*, Psychological Review, vol. 65, p. 386-408.
- RUMELHART, D. E., HINTON, G. E., WILLIAMS, R. J. (1986) *Parallel distributed processing: exploration in the microstructure of cognition. Chap. 8: Learning internal representation by error propagation*, RUMELHART, D. E., McCLELLAND, J. L. Editor, M.I.T. Press, Cambridge, MA.

- SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C. (1991) *Spectrometric identification of organic compounds*, New York, Sième édition, Wiley, 419 p..
- SMITS, J. R. M., SCHOENMAKERS, P., STEHMANN, A., SIJSTERMANS, F., KATEMAN, G. (1993) *Interpretation of infrared spectra with modular neural-network systems*, Chemometrics and intelligent laboratory systems, vol. 18, p. 27-39.
- SUBRA, P., HENNION, M. C., ROSSET, R. (1989) *Analyse de la matière organique contenue dans des eaux de distribution par les méthodes chromatographiques*, Analisis, vol. 17, p. 163-184.
- SUMNER, A. L., ROGERS, S. K., TARR, G. L., KABRISKY, M., NORMAN, D. (1990) *Machine recognition of atomic and molecular species using artificial neural networks*, SPIE, vol. 1294, p. 138-145.
- TALLANAERE, T. (1990) *SuperSAB: fast adaptive backpropagation with good scaling properties*, Neural networks, vol. 3. p.561-573.
- THOMAS, O. (1986) *Méthodes nouvelles de détermination de la pollution organique des eaux: mesures d'oxydabilité et absorptiométrie ultraviolette*, Chambéry, Thèse de doctorat d'état.
- THOMAS, O., GALLOT, S. (1990a) *Ultraviolet multiwavelength absorptiometry (UVMA) for the examination of natural waters and wastewaters. Part. I: general considerations*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, vol. 338, p. 234-237.
- THOMAS, O., GALLOT, S., MAZAS, N. (1990b) *Ultraviolet multiwavelength absorptiometry (UVMA) for the examination of natural waters and wastewaters. Part. II: determination of nitrate*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, vol. 338, p. 238-240.
- THOMAS, O., GALLOT, S., NAFFRECHOUX, E. (1990c) *Ultraviolet multiwavelength absorptiometry (UVMA) for the examination of natural waters and wastewaters. Part. III: Determination of Chromium (VI)*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, vol. 338, p. 241-244.
- WATROUS, R. L. (1987) *Algorithms for connectionist networks: applied gradient methods of nonlinear optimization*, IEEE first international conference neural networks, San Diego, p. 619-627.
- WERBOS, P. J. (1974) *Beyond regression: new tools for prediction and analysis in the behavioral sciences*, Harvard University, applied mathematic thesis.
- WIDROW, B., HOFF, M. (1960) *Adaptive switching circuits*, IRE WESCON Convention Record, Part. 4, p. 96-104.

WIDROW, B., LEHR, M. A. (1990) *30 years of adaptive neural networks: Perceptron, madaline, and backpropagation*, proceedings of the IEEE, vol. 78, n. 9, p. 1415-1441.

WYTHOFF, B. J., LEVINE, S. P., TOMELLINI, S. A. (1990) *Spectral peak verification and recognition using a multilayered neural network*, Analytical chemistry, vol. 62, p. 2702-2709.

ANNEXES

## ANNEXE I

TABLEAU A.I.1 RÉSULTATS PRODUITS PAR LE RÉSEAU DE NEURONES (FIGURE 5.1a)  
ARCHITECTURE 100-10-1

Apprentissage				Validation			
MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée
3	14	50	23	276	303	1	0
5	4	55	63	280	365	15	171
8	11	64	66	288	261	21	82
8	10	68	61	328	300	21	11
9	11	83	83	348	346	72	72
10	11	94	105	352	300	98	119
12	17	113	117	386	389	152	309
14	8	147	149	394	349	196	157
15	26	156	164	396	439	224	315
16	12	164	203	402	322	264	199
23	24	182	169	436	397	274	104
23	35	182	173	452	461	336	186
27	15	210	210	456	466	348	359
28	21	218	199	532	559	384	368
28	15	228	260	534	508	574	349
34	26	240	237	552	574		
43	46	242	242	592	518		
45	47	244	245				
48	61	264	272				

Résultats de la corrélation linéaire:

Apprentissage:  $R^2 = 0,98$

Validation:  $R^2 = 0,57$

## ANNEXE I

TABLEAU A.I.2 RÉSULTATS PRODUITS PAR LE RÉSEAU DE NEURONES (FIGURE 5.1b)  
ARCHITECTURE 100-15-1

Apprentissage				Validation			
MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée
3	4	50	20	276	298	1	32
5	2	55	57	280	288	15	225
8	4	64	62	288	276	21	93
8	1	68	57	328	326	21	-9
9	10	83	101	348	375	72	81
10	10	94	102	352	352	98	80
12	20	113	132	386	382	152	367
14	14	147	132	394	399	196	61
15	22	156	151	396	364	224	205
16	15	164	167	402	307	264	335
23	24	182	178	436	431	274	182
23	34	182	171	452	476	336	-14
27	16	210	209	456	455	348	-14
28	26	218	215	532	534	384	335
28	26	228	226	534	542	574	206
34	29	240	235	552	539		
43	51	242	226	592	601		
45	60	244	258				
48	62	264	267				

Résultats de la corrélation linéaire:

Apprentissage:  $R^2 = 0,99$

Validation:  $R^2 = 0,06$

## ANNEXE I

TABLEAU A.I.3 RÉSULTATS PRODUITS PAR LE RÉSEAU DE NEURONES (FIGURE 5.1c)  
ARCHITECTURE 100-20-1

### Apprentissage

### Validation

MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée
3	2	50	25	276	299	1	-1
5	2	55	46	280	268	15	0
8	9	64	64	288	298	21	81
8	6	68	57	328	368	21	-6
9	9	83	117	348	336	72	109
10	13	94	98	352	343	98	157
12	23	113	122	386	388	152	271
14	15	147	125	394	384	196	137
15	25	156	153	396	462	224	369
16	15	164	179	402	307	264	306
23	22	182	170	436	456	274	310
23	30	182	192	452	418	336	422
27	18	210	212	456	474	348	151
28	29	218	221	532	530	384	349
28	15	228	217	534	552	574	448
34	28	240	235	552	593		
43	48	242	245	592	561		
45	70	244	247				
48	54	264	246				

Résultats de la corrélation linéaire:

Apprentissage:  $R^2 = 0,98$

Validation:  $R^2 = 0,72$

## ANNEXE II

TABLEAU A.II.1 RÉSULTATS PRODUITS PAR LE RÉSEAU DE NEURONES (FIGURE 5.2a)  
ARCHITECTURE 100-15-1

Voir TABLEAU A.I.2 de l'annexe I

## ANNEXE II

TABLEAU A.II.2 RÉSULTATS PRODUITS PAR LE RÉSEAU DE NEURONES (FIGURE 5.2b)  
ARCHITECTURE 100-15-1

### Apprentissage

### Validation

MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée
3	7	50	24	276	296	1	-9
5	7	55	30	280	273	15	172
8	14	64	69	288	317	21	90
8	11	68	67	328	332	21	3
9	11	83	109	348	320	72	88
10	20	94	115	352	361	98	104
12	24	113	130	386	378	152	354
14	-5	147	135	394	397	196	75
15	24	156	164	396	485	224	272
16	16	164	170	402	311	264	338
23	21	182	167	436	471	274	152
23	35	182	191	452	444	336	197
27	14	210	198	456	444	348	426
28	23	218	216	532	549	384	305
28	21	228	221	534	527	574	291
34	24	240	242	552	529		
43	35	242	237	592	577		
45	47	244	232				
48	50	264	254				

Résultats de la corrélation linéaire:

Apprentissage:  $R^2 = 0,98$

Validation:  $R^2 = 0,46$

TABLEAU A.III.1 RÉSULTATS PRODUITS PAR LE RÉSEAU DE NEURONES (FIGURE 5.3a)  
 ARCHITECTURE 151\*-20-1

\*confere chapitre 5.2.1.

**Apprentissage**

**Validation**

DCO (mg/l d'O2) mesurée	DCO (mg/l d'O2) calculée						
7	-1	132	137	631	647	9	-20
9	18	133	162	633	668	80	36
25	38	161	145	633	702	117	441
26	33	199	202	677	705	246	566
29	27	283	346	678	673	259	351
32	32	339	367	690	734	407	772
37	36	355	315	701	699	416	467
48	37	416	396	703	761	452	511
61	88	431	463	720	636	502	546
66	65	449	434	732	671	560	359
70	74	457	466	741	837	579	748
83	91	486	522	792	802	615	839
88	46	533	546	798	619	812	855
89	91	534	524	809	704	843	558
105	106	540	534	888	769	852	918
111	97	553	563	950	970		
112	104	567	547	975	905		
117	103	585	648				
130	129	618	605				

Résultats de la corrélation linéaire:

Apprentissage:  $R^2 = 0,98$

Validation:  $R^2 = 0,60$

### ANNEXE III

TABLEAU A.III.2 RÉSULTATS PRODUITS PAR LE RÉSEAU DE NEURONES (FIGURE 5.3b)  
ARCHITECTURE 151\*-20-1

\*confère chapitre 5.2.1.

#### Apprentissage

#### Validation

DCO (mg/l d'O2) mesurée	DCO (mg/l d'O2) calculée						
7	8	132	135	631	626	9	11
9	-2	133	133	633	627	80	41
25	13	161	163	633	619	117	258
26	19	199	225	677	740	246	629
29	4	283	290	678	652	259	328
32	8	339	317	690	688	407	801
37	23	355	388	701	698	416	664
48	26	416	415	703	718	452	860
61	55	431	433	720	797	502	859
66	62	449	434	732	693	560	614
70	83	457	477	741	707	579	666
83	79	486	510	792	861	615	765
88	30	533	533	798	795	812	732
89	132	534	529	809	779	843	639
105	104	540	560	888	867	852	643
111	112	553	548	950	890		
112	113	567	552	975	912		
117	117	585	556				
130	137	618	608				

Résultats de la corrélation linéaire:

Apprentissage:  $R^2 = 0,99$

Validation:  $R^2 = 0,51$

## ANNEXE IV

TABLEAU A.4 RÉSULTATS PRODUITS PAR LE RÉSEAU DE NEURONES (FIGURE 5.6)  
ARCHITECTURE 151-25-2

Apprentissage				Validation			
MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	DCO (mg/l d'O2) mesurée	DCO (mg/l d'O2) calculée	MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	DCO (mg/l d'O2) mesurée	DCO (mg/l d'O2) calculée
15	100	105	94	156	146	486	651
64	48	246	238	218	246	533	606
98	147	407	475	224	265	579	598
113	159	416	437	240	343	690	728
152	128	449	479	264	235	701	663
164	202	457	419	280	357	732	794
228	313	534	551				
242	221	540	552				
276	288	585	631				
288	238	615	676				
328	288	631	667				
386	467	633	632				
394	370	678	651				
534	531	703	700				
552	469	809	620				
574	489	888	796				

Résultats de la corrélation linéaire:

MEST

DCO

Apprentissage:  $R^2 = 0,91$

Apprentissage:  $R^2 = 0,90$

Validation:  $R^2 = 0,64$

Validation:  $R^2 = 0,56$

ANNEXE V

TABLEAU A.5 RÉSULTATS PRODUITS PAR LE RÉSEAU DE NEURONES (FIGURE 5.7)  
ARCHITECTURE 151-6-2

Apprentissage				Validation			
MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	DCO (mg/l d'O2) mesurée	DCO (mg/l d'O2) calculée	MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	DCO (mg/l d'O2) mesurée	DCO (mg/l d'O2) calculée
15	102	105	107	156	147	486	652
64	58	246	250	218	246	533	608
98	139	407	480	224	266	579	598
113	160	416	444	240	341	690	718
152	136	449	488	264	211	701	651
164	193	457	410	280	350	732	799
228	328	534	548				
242	213	540	541				
276	301	585	635				
288	233	615	704				
328	310	631	665				
386	478	633	626				
394	364	678	645				
534	517	703	691				
552	449	809	619				
574	491	888	787				

Résultats de la corrélation linéaire:

MEST

DCO

Apprentissage:  $R^2 = 0,91$

Apprentissage:  $R^2 = 0,89$

Validation:  $R^2 = 0,52$

Validation:  $R^2 = 0,53$

## ANNEXE VI

TABLEAU A.6 RÉSULTATS PRODUITS PAR LE RÉSEAU DE NEURONES (FIGURE 5.8)  
ARCHITECTURE 15-6-2

Apprentissage				Validation			
MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	DCO (mg/l d'O2) mesurée	DCO (mg/l d'O2) calculée	MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	DCO (mg/l d'O2) mesurée	DCO (mg/l d'O2) calculée
15	75	105	91	156	112	486	617
64	65	246	359	218	233	533	571
98	120	407	520	224	273	579	588
113	136	416	447	240	363	690	724
152	110	449	480	264	243	701	658
164	201	457	486	280	400	732	772
228	318	534	492				
242	211	540	572				
276	315	585	641				
288	202	615	701				
328	310	631	644				
386	512	633	582				
394	403	678	591				
534	508	703	669				
552	458	809	600				
574	485	888	776				

Résultats de la corrélation linéaire:

MEST

DCO

Apprentissage:  $R^2 = 0,87$

Apprentissage:  $R^2 = 0,82$

Validation:  $R^2 = 0,70$

Validation:  $R^2 = 0,69$

## ANNEXE VII

Absorbance à 254 nm	MEST effluent	DCO effluent	Absorbance à 254 nm	MEST affluent	DCO affluent
0.132	1	9	1.194	147	355
0.179	5	9	1.278	244	416
0.201	10	29	1.412	534	540
0.201	8	25	1.444	264	452
0.216	14	7	1.503	196	502
0.241	28	48	1.556	113	449
0.248	9	26	1.617	274	560
0.251	12	32	1.768	552	457
0.261	3	37	1.782	182	633
0.305	21	80	1.845	452	567
0.344	27	88	1.924	218	486
0.360	23	66	1.940	242	809
0.376	50	83	1.947	348	618
0.393	28	61	1.947	396	677
0.417	8	70	1.956	156	533
0.492	34	89	1.988	164	585
0.508	64	105	2.004	224	579
0.513	16	112	2.120	352	720
0.566	45	130	2.155	532	553
0.638	23	133	2.184	264	701
0.670	55	117	2.196	288	678
0.680	43	161	2.212	574	615
0.765	48	132	2.232	228	631
0.780	21	117	2.240	240	732
0.994	68	199	2.288	280	690
1.072	83	283	2.375	384	812
1.098	94	339	2.415	360	741
1.407	72	259	2.460	436	792
1.564	98	416	2.500	394	888
1.614	182	431	2.608	328	703
2.036	152	407	2.780	592	975
2.676	386	534	2.815	348	852
			3.145	456	950

Résultats des corrélations linéaires:

R<sup>2</sup> MEST-affluent: 0,15

R<sup>2</sup> DCO-affluent: 0,78

R<sup>2</sup> MEST-effluent: 0,82

R<sup>2</sup> DCO-effluent: 0,93

## ANNEXE VIII

TABLEAU A.8 RÉSULTATS PRODUITS PAR LE RÉSEAU DE NEURONES (FIGURE 5.9)  
ARCHITECTURE 151-9-1

### Apprentissage

### Validation

MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée
1	2	5	4
10	9	14	30
8	5	12	19
28	22	27	40
9	17	28	23
3	13	64	54
21	12	23	17
23	23	48	38
50	36	83	85
8	24		
34	40		
16	16		
45	40		
55	61		
43	33		
21	28		
68	67		
94	95		

Résultats de la corrélation linéaire:

Apprentissage:  $R^2 = 0,91$

Validation:  $R^2 = 0,86$

## ANNEXE IX

TABLEAU A.9 RÉSULTATS PRODUITS PAR LE RÉSEAU DE NEURONES (FIGURE 5.10)  
ARCHITECTURE 6-3-1

Apprentissage				Validation	
MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée
147	160	240	275	264	219
244	232	384	375	274	198
534	542	360	379	452	413
196	217	394	317	348	383
113	147	328	353	164	183
552	540	592	564	532	548
182	160	348	377	574	414
218	202	456	459	280	340
242	211			436	384
396	355				
156	196				
224	299				
352	282				
264	238				
288	265				
228	272				

Résultats de la corrélation linéaire:

Apprentissage:  $R^2 = 0,92$

Validation:  $R^2 = 0,76$

## ANNEXE X

TABLEAU A.10 RÉSULTATS PRODUITS PAR LE RÉSEAU DE NEURONES (FIGURE 5.11)  
ARCHITECTURE 6-3-1

<b>Apprentissage</b>		<b>Validation</b>	
DCO (mg/l d'O2) mesurée	DCO (mg/l d'O2) calculée	DCO (mg/l d'O2) mesurée	DCO (mg/l d'O2) calculée
9	38	9	38
29	42	7	44
25	40	32	46
48	48	88	58
26	46	61	66
37	44	105	113
80	49	133	109
66	67	132	168
83	65	283	283
70	61		
89	84		
112	89		
130	105		
117	142		
161	126		
117	165		
199	210		
339	307		

Résultats de la corrélation linéaire:

Apprentissage:  $R^2 = 0,91$

Validation:  $R^2 = 0,92$

## ANNEXE XI

TABLEAU A.11 RÉSULTATS PRODUITS PAR LE RÉSEAU DE NEURONES (FIGURE 5.12)  
ARCHITECTURE 6-3-1

Apprentissage				Validation	
DCO (mg/l d'O2) mesurée	DCO (mg/l d'O2) calculée	DCO (mg/l d'O2) mesurée	DCO (mg/l d'O2) calculée	DCO (mg/l d'O2) mesurée	DCO (mg/l d'O2) calculée
355	409	732	745	452	451
416	418	812	762	560	486
540	556	741	766	567	529
502	488	888	801	618	615
449	481	703	804	585	646
457	503	975	846	553	686
633	574	852	882	615	740
486	603	950	927	690	741
809	611			792	805
677	611				
533	624				
579	621				
720	687				
701	696				
678	681				
631	704				

Résultats de la corrélation linéaire:

Apprentissage:  $R^2 = 0,92$

Validation:  $R^2 = 0,68$

## ANNEXE XII

TABLEAU A.12 CORRÉLATION ENTRE L'INTÉGRALE DU SPECTRE , LA MEST ET LA DCO (FIGURE 5.13)

Intégrale	MEST (mg/l)	DCO (mg/l d'O2)	Intégrale	MEST (mg/l)	DCO (mg/l d'O2)
27.906	5	9	256.084	98	416
34.48	8	25	257.385	182	431
41.525	9	26	258.258	274	560
42.064	28	48	269.852	552	457
42.517	12	32	281.792	64	105
53.276	21	80	284.475	452	567
53.424	3	37	295.488	534	540
55.764	27	88	306.93	182	633
64.329	10	29	315.753	348	618
70.504	8	70	320.235	396	677
71.826	50	83	320.488	218	486
84.58	28	61	322.968	242	809
87.261	14	7	327.056	224	579
89.555	34	89	330.684	156	533
96.892	45	130	340.736	164	585
106.467	15	11	343.62	152	407
111.784	55	117	356.82	288	678
112.074	23	133	360.045	352	720
114.07	43	161	361.968	264	701
124.302	1	9	364.515	532	553
126.286	48	132	367.416	228	631
129.16	21	117	369.588	574	615
144.372	23	66	381.744	280	690
149.157	16	112	382.716	240	732
156.672	68	199	397.63	384	812
162.336	402	798	398.89	360	741
174.984	276	633	401.988	15	246
176.536	83	283	402.208	386	534
177.136	94	339	416.395	436	792
194.13	147	355	419.52	394	888
204.256	244	416	422.18	328	703
228.243	72	259	442.8	592	975
232.806	264	452	492.49	348	852
251.511	196	502	528.325	336	843
256.052	113	449	540.16	456	950

### ANNEXE XIII

TABLEAU A.13 RÉSULTATS PRODUITS PAR LE RÉSEAU DE NEURONES (FIGURE 5.15)  
ARCHITECTURE 105-24-1

#### Apprentissage

MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée
1	1
10	6
8	5
28	29
9	14
3	3
21	21
23	24
50	45
8	9
34	37
16	19
45	45
55	56
43	28
21	33
68	67
94	90

#### Validation

MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée
5	4
14	7
12	13
27	30
28	29
64	58
23	17
48	39
83	87

Résultats de la corrélation linéaire:

Apprentissage:  $R^2 = 0,96$

Validation:  $R^2 = 0,97$

## ANNEXE XIV

TABLEAU A.14 RÉSULTATS PRODUITS PAR LE RÉSEAU DE NEURONES (FIGURE 5.16)  
ARCHITECTURE 105-3-1

Apprentissage				Validation	
MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée	MEST (mg/l) mesurée	MEST (mg/l) calculée
147	172	360	337	264	270
244	268	394	390	274	184
534	465	328	348	452	524
196	222	592	567	348	355
113	129	348	374	164	193
552	600	456	465	532	598
182	186			574	557
218	206			280	316
242	195			436	463
396	420				
156	169				
224	284				
352	344				
264	235				
288	305				
228	200				
240	254				
384	337				

Résultats de la corrélation linéaire:

Apprentissage:  $R^2 = 0,94$

Validation:  $R^2 = 0,91$

## ANNEXE XV

TABLEAU A.15 RÉSULTATS PRODUITS PAR LE RÉSEAU DE NEURONES (FIGURE 5.17)  
ARCHITECTURE 96-30-1

### Apprentissage

DCO (mg/l d'O2) mesurée	DCO (mg/l d'O2) calculée
9	10
29	29
25	23
48	43
26	36
37	32
80	80
66	68
83	81
70	70
89	91
112	112
130	130
117	117
161	160
117	117
199	199
339	339

### Validation

DCO (mg/l d'O2) mesurée	DCO (mg/l d'O2) calculée
9	13
7	25
32	38
88	60
61	83
105	91
133	143
132	122
283	275

Résultats de la corrélation linéaire:

Apprentissage:  $R^2 = 0,998$

Validation:  $R^2 = 0,97$