



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

Ecole Doctorale IAEM – Lorraine
Département de Formation Doctorale Electronique - Electrotechnique

THESE

Présentée à l'Université de Metz pour l'obtention du diplôme de
DOCTEUR de l'Université de METZ
Discipline : **Electronique**

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv	20030095
Cote	S/M7 03/03
Loc	

***Multicapteurs de gaz pour la conception d'un
nez électronique de surveillance de la pollution
atmosphérique.
Application à la détection de NO₂ et H₂S dans
une atmosphère humide chargée de CO₂***

Par

Omar HELLI

Soutenue le **10 Juillet 2003**, devant le jury composé de:

M ^{mes} M. LUMBRERAS	Professeur à l'Université de Metz	Directeur de thèse
M. SIADAT	Maître de Conférence à l'Université de Metz	Co-Encadrant
M ^{rs} G. NOYEL	Professeur à l'Université de Saint-Etienne	Rapporteur
J. NICOLAS	Professeur à la Fondation Universitaire Luxembourgeoise (Belgique)	Rapporteur
M. NADI	Professeur à l'Université de Nancy	Président du jury
B. LEPLEY	Professeur à l'Université de Metz	Examineur
D. LEBOIS	Directeur d'AERFOM	Examineur

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 486003 7



Université de Metz

Laboratoire
Interfaces Capteurs et Microélectronique
Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des Solides



Supélec

Ecole Doctorale IAEM – Lorraine
Département de Formation Doctorale Electronique - Electrotechnique

THESE

Présentée à l'Université de Metz pour l'obtention du diplôme de
DOCTEUR de l'Université de METZ
Discipline : **Electronique**

***Multicapteurs de gaz pour la conception d'un
nez électronique de surveillance de la pollution
atmosphérique.
Application à la détection de NO₂ et H₂S dans
une atmosphère humide chargée de CO₂***

Par

Omar HELLI

Soutenue le **10 Juillet 2003**, devant le jury composé de:

M ^{mes}	M. LUMBRERAS	Professeur à l'Université de Metz	Directeur de thèse
	M. SIADAT	Maître de Conférence à l'Université de Metz	Co-Encadrant
M ^{rs}	G. NOYEL	Professeur à l'Université de Saint-Etienne	Rapporteur
	J. NICOLAS	Professeur à la Fondation Universitaire Luxembourgeoise (Belgique)	Rapporteur
	M. NADI	Professeur à l'Université de Nancy	Président du jury
	B. LEPLEY	Professeur à l'Université de Metz	Examineur
	D. LEBOIS	Directeur d'AERFOM	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du groupe Capteurs au Laboratoire Interfaces Capteurs et Microélectronique (L.I.C.M.).

Tout d'abord mes sincères remerciements vont à Madame le Professeur Martine LUMBRERAS, de l'Université de Metz et Directeur de Thèse, pour m'avoir accueilli dans le Laboratoire L.I.C.M. et de m'avoir donné l'opportunité d'effectuer ce travail tout en m'apportant son aide et ses précieux conseils pour mener à bien cette thèse.

Ma profonde reconnaissance va à Maryam SIADAT, Maître de Conférence à l'Université de Metz à sa contribution de l'encadrement de ces travaux.

Je les remercie pour leur sincère gentillesse et leur grande sympathie.

De même je suis sincèrement reconnaissant à Monsieur Bernard LEPLEY, Professeur à l'Université de Metz et Directeur du Laboratoire Interfaces Capteurs et Microélectronique (L.I.C.M.) de l'Institut C.L.O.E.S., pour m'avoir accueilli au sein de son Laboratoire.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Gérard NOYEL, Professeur à l'Université de Saint-Etienne et à Monsieur Jacques NICOLAS, Professeur à la Fondation Universitaire Luxembourgeoise d'Arlon (FUL), pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse et membres du jury.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Mustapha NADI, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy et Monsieur Daniel LEBOIS, Directeur de l'Association pour l'Exploitation du Réseau de mesures de la qualité de l'air des vallées de la Fensch, de l'Orne et de la Moselle (AERFOM) pour l'honneur qu'ils m'ont fait en participant à ce jury.

Enfin, toutes mes amitiés et reconnaissances à toute les personnes du laboratoire et d'ailleurs qui m'ont aidé pendant le déroulement de cette thèse. Je leur adresse le témoignage de ma vive reconnaissance pour leur grande sympathie.

Sommaire

Introduction Générale	9
Chapitre I: La Pollution environnementale et le Nez électronique	15
Partie I: La pollution environnementale	18
<i>I. Introduction</i>	<i>18</i>
<i>II. L'atmosphère</i>	<i>18</i>
<i>III. Les polluants atmosphériques</i>	<i>19</i>
<i>III.1. Les Particules en suspension (PS)</i>	<i>20</i>
<i>III.2. Les polluants organiques</i>	<i>21</i>
<i>III.2.1. Les composés organiques volatils COV</i>	<i>21</i>
<i>III.2.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP</i>	<i>22</i>
<i>III.3. Les polluants minéraux</i>	<i>22</i>
<i>III.3.1. Les métaux lourds</i>	<i>22</i>
<i>III.3.2. Le dioxyde de soufre (SO₂)</i>	<i>23</i>
<i>III.3.3. L'ozone (O₃)</i>	<i>23</i>
<i>III.3.4. Les oxydes de carbone (CO_x)</i>	<i>24</i>
<i>III.3.5. Les oxydes d'azote (NO_x)</i>	<i>25</i>
<i>III.3.6. Le sulfure d'hydrogène (H₂S)</i>	<i>26</i>
<i>IV. La qualité de l'air Indice ATMO</i>	<i>26</i>
<i>V. Les problèmes causés par la pollution</i>	<i>28</i>
<i>V.1. L'effet de serre</i>	<i>28</i>
<i>V.2. L'amincissement de la couche d'ozone</i>	<i>28</i>
<i>V.3. Les pluies acides</i>	<i>29</i>
<i>VI. Conclusion</i>	<i>29</i>
Partie II: Le Nez Electronique	30
<i>I. Introduction</i>	<i>30</i>
<i>II. Du nez humain au nez électronique</i>	<i>30</i>
<i>III. principe du nez électronique</i>	<i>31</i>
<i>III.1. Système d'échantillonnage</i>	<i>31</i>
<i>III.2. Matrice de capteurs</i>	<i>32</i>
<i>III.3. Traitement de la réponse des capteurs</i>	<i>32</i>
<i>III.4. Apprentissage et Identification</i>	<i>32</i>
<i>III.5. Applications des nez électroniques</i>	<i>33</i>
<i>III.6. Capteurs utilisés pour les nez électroniques</i>	<i>34</i>
<i>IV. Conclusion</i>	<i>40</i>
Chapitre II: Capteurs et Dispositif Expérimental	41
<i>I. Introduction</i>	<i>43</i>
<i>II. Les capteurs de gaz résistifs à base d'oxyde métallique</i>	<i>43</i>
<i>II.1. Composition d'un capteur résistif</i>	<i>43</i>
<i>II.2. Principe de fonctionnement en présence de gaz</i>	<i>45</i>
<i>II.3. Paramètres influents</i>	<i>46</i>
<i>II.3.1. La température</i>	<i>46</i>
<i>II.3.2. L'humidité</i>	<i>47</i>
<i>II.3.3. La dérive des capteurs</i>	<i>48</i>
<i>II.3.4. Sensibilité croisée</i>	<i>50</i>

II.3.5. Matrice de capteurs	51
III. Dispositif expérimental	53
III.1. L'unité de mesures	55
III.2. Les unités d'acheminement de gaz et d'humidité.	56
IV. Mise en œuvre expérimentale et protocole de mesures	58
IV.1. Pré-chauffage	58
IV.2. Conditions expérimentales	58
IV.3. Protocole de mesures	58
V. Conclusion	59
 Chapitre III: Caractérisation des capteurs aux gaz cibles H₂S et NO₂	 61
I. Introduction	63
II. Variables représentatives	63
III. Comportement des capteurs aux atmosphères de référence	65
III.1. Comportement à l'air sec	65
III.2. Comportement à l'air humide	66
III.3. Comportement à l'air humide contenant 500ppm de dioxyde de carbone	67
IV. Comportement des capteurs au premier gaz cible H₂S	69
IV.1. Air sec	70
IV.1.1. Etude des variables représentatives	71
<u>Proposition de mécanismes d'apparition du Pic</u>	72
IV.1.2. Dispersion et Dérive	74
IV.2. Air humide	74
IV.2.1. Etude des variables représentatives	76
IV.2.2. Dispersion et Dérive	76
IV.3. Air humide + CO ₂	77
IV.3.1. Etude des variables représentatives	78
IV.3.2. Dispersion et Dérive	79
IV.4. Conclusion pour la caractérisation de H ₂ S	79
V. Comportement des capteurs au second gaz cible NO₂	80
V.1. Air sec	80
V.1.1. Etude des variables représentatives	81
V.1.2. Dispersion et Dérive	82
V.2. Air humide	82
V.2.1. Etude des variables représentatives	84
V.2.2. Dispersion et dérive	84
V.3. Air humide + CO ₂	84
V.3.1. Etude des variables représentatives	85
V.3.2. Dispersion et dérive	86
V.4. Conclusion pour la caractérisation de NO ₂	86
 Chapitre IV: Caractérisation des capteurs aux mélanges de H₂S et NO₂	 89
I. Introduction	91
II. Air sec	91
II.1. Etude des variables représentatives	93
II.2. Dispersion et dérive	94
III. Air humide	95
III.1. Variables représentatives	96
III.2. Dispersion et Dérive	97
IV. Air humide + CO₂	98

<i>IV.1. Variables représentatives</i>	99
<i>IV.2. Dispersion et dérive</i>	100
<i>V. Seuil de détection des capteurs</i>	101
<i>VI. Conclusion</i>	102
Chapitre V: Identification et Quantification des gaz	105
<i>I. Introduction</i>	107
<i>II. Organisation de la Base de données</i>	107
<i>III. Etude de la Base de données</i>	108
<i>IV. Etude selon l'atmosphère de référence</i>	109
<i>V. Etude du "groupe sec"</i>	110
<i>V.1. Quantification de H₂S sec</i>	111
<i>V.2. Quantification de NO₂ sec</i>	111
<i>V.3. Quantification de H₂S et NO₂ dans les mélanges secs</i>	112
<i>VI. Groupe humide</i>	113
<i>VI.1. Quantification de H₂S seul</i>	114
<i>VI.2. Quantification de NO₂ seul</i>	115
<i>VI.3. Quantification de H₂S et NO₂ dans les mélanges humides</i>	116
<i>VII. Récapitulation des résultats</i>	119
<i>VIII. Estimation rapide de la composition d'une atmosphère gazeuse</i>	120
<i>IX. Corrélation entre les capteurs</i>	123
<i>X. Conclusion</i>	124
Conclusion Générale	127
Annexes	135
Annexe I: Traitement de données	137
Annexe II: Capteurs de gaz	150
Références Bibliographiques	163

Introduction Générale

Introduction Générale

La prise en compte de la protection de l'environnement, en particulier la lutte contre la pollution atmosphérique, a provoqué un essor considérable des travaux de recherche et de développement sur les capteurs de gaz. Outre l'effet de serre et la destruction de la couche d'ozone, qui sont des problèmes à l'échelle planétaire, la pollution atmosphérique se traduit localement par des effets importants sur la santé humaine et animale, la végétation, ainsi que par des dégradations sur les constructions (pierre et métal). A la fin des années 70, la lutte contre la pollution atmosphérique a commencé par la réduction de certains polluants tels que les oxydes de soufre et d'azote, provenant principalement de combustions. Se sont ensuite rajoutés les gaz ayant des effets locaux importants, tels que les oxydes de carbone, le sulfure d'hydrogène, l'ozone, les composés organiques volatils (COV). Cependant la mesure des composés gazeux pour le contrôle de l'air nécessite des techniques complexes et chères. La conception de nouveaux dispositifs de détection gazeuse tels que les nez électroniques constituent actuellement une alternative intéressante et plus abordable. Dans ce domaine, nous nous intéressons à la détection de H_2S et NO_2 dans des atmosphères complexes.

Le nez électronique est constitué d'une matrice de capteurs, associée à des méthodes d'analyse de données, en vue de l'identification et éventuellement de la quantification, des composants d'une atmosphère gazeuse.

Les capteurs utilisés dans cette étude sont des capteurs à base d'oxyde métallique, disponibles dans le commerce (Figaro Eng.), avec une grande diversité de modèles. Ce sont des capteurs robustes et peu chers, dont la gamme correspond à un large spectre de gaz, notamment organiques. Cependant, ils présentent une dérive de leurs caractéristiques due au vieillissement, à l'apparition d'autres gaz... et un manque de sélectivité. Cette "sélectivité croisée" est exploitée dans le nez électronique, par le choix du réseau de capteurs afin de combiner les informations croisées des capteurs. Un apprentissage suffisant doit être effectué, puis analysé grâce à des méthodes de reconnaissance de formes judicieusement choisies.

Dans la littérature sur les capteurs à base d'oxyde métallique et les gaz cibles H_2S et NO_2 , nous trouvons principalement des travaux sur la fabrication des capteurs, et leur caractérisation sous ces deux gaz, non mélangés [1-16], sous air sec, les concentrations allant de 1 à 100ppm¹. Nous trouvons quelques études pour les mélanges secs de matrices de capteurs fabriqués en laboratoire [17-18] avec introduction non simultanée des deux gaz. Un dernier travail concerne un réseau de capteurs commerciaux étudiant un mélange de NO_2 et CO sec [19] avec des concentrations faibles de NO_2 (<100ppb²).

Notre travail concerne plus précisément la détection par un dispositif multicapteurs intelligent de H_2S (1 à 11ppm) et NO_2 (1 à 5ppm), seuls ou en mélange (dans ce dernier cas, avec introduction simultanée). Il est à noter que ces gaz ont des réactions antagonistes sur la couche sensible des capteurs: réductrice pour H_2S , oxydante pour NO_2 . Le dispositif comprend un réseau de six capteurs différents, sélectionnés pour leur aptitude à détecter des gaz polluants, et l'utilisation de leur sensibilité croisée. Nous avons utilisé plusieurs atmosphères de référence: air synthétique sec pour bien dégager la réponse des capteurs aux gaz polluants, air synthétique humide, puis air synthétique humide contenant du CO_2 , toujours présent dans l'environnement (30,50,68%HR).

Notre étude est organisée en cinq chapitres.

Le chapitre I comporte deux parties. Dans la première partie, nous exposons le problème de la pollution environnementale, et les principaux constituants de la pollution de l'air, en précisant leurs effets nocifs. Dans la seconde partie, nous présentons le concept de nez électronique, ainsi que les différents types de capteurs qui peuvent être utilisés.

Le second chapitre traite d'abord des capteurs à base d'oxyde métallique, de leur principe de fonctionnement, et des paramètres influents à prendre en compte. Nous présentons ensuite le dispositif expérimental mis au point, en décrivant minutieusement les différentes parties. Enfin nous exposons le protocole de mesures adopté pour la caractérisation complète de la matrice de capteurs.

¹ ppm: parties par million

² ppb: parties par billion

Le troisième chapitre concerne la caractérisation à l'exposition des gaz cibles H_2S et NO_2 seuls des six capteurs choisis, en fonction des concentrations de ces gaz, et des différentes atmosphères de référence. Cette caractérisation se fait grâce à des variables explicatives extraites de la réponse temporelle des capteurs. Leur variation, leur dispersion, et la dérive à court et long terme sont systématiquement étudiées. Nous relevons ainsi les différences de comportement des capteurs.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons la caractérisation des mélanges de H_2S et NO_2 , en utilisant toutes les concentrations étudiées pour la caractérisation des gaz seuls: réponses temporelles des six capteurs, variables explicatives, dispersion et dérives, en recherchant toutes les ressemblances et dissemblances utiles pour permettre une bonne identification.

Le chapitre V est dédié à l'exploitation des données de caractérisation. Nous présentons d'abord l'organisation de la base de données, puis l'étudions à l'aide de l'Analyse Factorielle Discriminante. Nous présentons alors les résultats de l'apprentissage depuis la discrimination de la nature des atmosphères gazeuses étudiées jusqu'à leur quantification. Nous montrons ainsi l'aptitude de notre système à identifier des échantillons-tests inconnus à partir des règles de décision créées lors des discriminations effectuées.

Chapitre I
La Pollution Environnementale
et
Le Nez Electronique

Ce chapitre comporte deux parties. La première partie est consacrée à la pollution environnementale, sur laquelle s'applique notre étude. Nous avons décidé de faire un exposé très complet sur ce problème, en détaillant aussi bien les origines de cette pollution, que les polluants eux-mêmes, pour lesquels nous avons précisé leurs effets sur la santé et sur l'environnement. Dans la seconde partie nous définissons d'abord le nez électronique, qui est le but de notre travail. Puis nous donnons ses principaux objectifs avant de faire une description des éléments de ce système "multicapteurs" de gaz intelligent.

Partie I

La Pollution environnementale

I. Introduction

L'existence de toute forme de vie sur terre, animale ou végétale, est intimement liée à la qualité de son environnement. Parmi les éléments constitutifs de cet environnement l'atmosphère joue un rôle essentiel.

Dans cette partie, nous présenterons tout d'abord l'atmosphère et sa composition, ensuite les principaux polluants, puis l'indice ATMO qui permet d'évaluer la qualité de l'air et à la fin les problèmes liés à la pollution atmosphérique.

II. L'atmosphère

L'atmosphère terrestre est constituée en majeure partie d'azote, N_2 (~78%), d'oxygène, O_2 (~21%) et d'argon, Ar (~1%), sans tenir compte d'une quantité très variable de vapeur d'eau [20]. Cette composition est uniforme tout autour de la terre jusqu'à une altitude de plusieurs dizaines de kilomètres et n'a guère évolué depuis le milliard d'années que la terre est peuplée de formes de vies supérieures. Cette stabilité ne signifie cependant pas inertie puisque ces constituants majeurs se renouvellent constamment par échange avec la terre, les océans et le milieu vivant. L'atmosphère contient aussi des constituants de concentration faible: poussières, dioxyde de carbone CO_2 , composants organiques volatiles COV, dioxyde de soufre SO_2 , ozone O_3 , oxydes d'azote NO_x , sulfure d'hydrogène H_2S ,

L'atmosphère est en interaction permanente avec la surface des terres et des océans, avec lesquels elle échange des substances chimiques par des mécanismes divers comme la respiration des plantes, l'évaporation de l'eau des mers, ou les éruptions volcaniques. Elle est en outre constamment exposée à l'énergie lumineuse provenant du soleil, cette énergie maintient la température moyenne au niveau du sol et provoque des réactions chimiques comme la production de l'ozone. La rotation de la terre sur son axe introduit une variation cyclique de l'énergie solaire et induit des mouvements de l'air connus sous le nom de vents ou, plus catastrophiquement, de tempêtes, cyclones ou ouragans. Ces mouvements de l'air

entraînent et dispersent dans l'atmosphère des substances chimiques produites au niveau du sol comme les poussières et les polluants lourds, non seulement à basse altitude mais aussi à haute altitude. Ces substances sont soumises à une irradiation intense par la lumière solaire, ce qui initie une série de réactions chimiques qui modifient la composition de l'atmosphère. Enfin, les pluies jouent un grand rôle dans la physico-chimie de l'atmosphère, notamment par leur effet de nettoyage de celle-ci.

III. Les polluants atmosphériques

La pollution atmosphérique a été longtemps considérée comme un problème local ; aujourd'hui avec les changements globaux, c'est devenu un problème mondial, entraînant la dégradation de la qualité de l'air, affectant tous les vivants sans discrimination, l'homme, les plantes et les animaux. La lutte contre cette pollution est relativement récente. Dans les années 1960-1970, cette lutte consistait essentiellement à réduire l'émission de poussières et ce n'est qu'à la fin des années 70 que le traitement de l'air et l'élimination de certains polluants tels que SO_2 et NO_x ont commencé. Les années 80 ont permis de mieux comprendre les phénomènes de pollution photochimique [21].

La pollution atmosphérique se décrit généralement en quatre étapes [22]:

- ❖ Emission de source,
- ❖ Transport de polluants sous l'effet des vents,
- ❖ Transformations chimiques,
- ❖ Immersion (présence dans l'air ambiant).

Ces étapes sont généralement sous la dépendance de la topographie (reliefs, rivières, vallées,...) et des conditions météorologiques locales (direction et vitesse du vent, température, humidité, pluie, couverture nuageuse, couche d'inversion,...). Il en découle que l'étude de la pollution atmosphérique est d'une extrême complexité physique, chimique, dynamique et thermique.

Les polluants atmosphériques peuvent se classer selon plusieurs approches:

- ❖ L'origine :
 - **Anthropique** (humaine), liée aux transports, aux effet photo-oxydants due à la lumière artificielle, à toutes les activités industrielles ...
 - **Naturelle**.

- ❖ La forme physique : solides, gaz, vapeurs, aérosols.
- ❖ L'approche de santé ou la toxicité.
- ❖ L'échelle géographique :
 - **Locale** : au voisinage des sources d'émission, des polluants « NO_x, COV, SO₂.... » peuvent provoquer de graves effets sur la santé et la corrosion de matériaux. En outre, des polluants comme H₂S, NH₃, Aldéhyde.... donnent des mauvaises odeurs.
 - **Régionale** : à une distance « de 10 à 100Km de la source d'émission », l'oxydation de SO₂ et NO_x en acides conduit à des pluies acides. Et aussi, dans la troposphère en présence de rayonnement solaire, des gaz comme COV, NO_x et CO provoquent l'apparition d'ozone qui est un gaz très nocif pour la santé et produit l'effet de serre climatique.
 - **Planétaire** : des polluants tels que NO_x et les composés fluoro-chlorés CFC attaquent la couche d'ozone stratosphérique qui protège des rayonnements ultraviolets (UV). De même, les polluants suivants : CO₂, CH₄, N₂O, O₃, CFC... piègent la chaleur rayonnée par la terre, donnant l'effet de serre.

On distingue trois catégories de polluants atmosphériques.

III.1. Les particules en suspension (PS)

Les poussières en suspension [22-24] sont constituées, selon leur origine, d'un mélange de substances minérales auxquelles s'ajoutent éventuellement certains hydrocarbures issus des combustions et des transports. Elles peuvent être d'origine naturelle (volcan, pollen) ou anthropique (sidérurgie, cimenteries, incinération de déchets, manutention de produits pondéraux, minerais et matériaux, circulation automobile,...). Ces particules peuvent être **fines** provenant des fumées des moteurs ou de vapeurs industrielles recondensées ou **grosses** provenant des chaussées ou d'effluents industriels.

- **Les effets sur la santé**: les plus grosses particules sont retenues par les voies aériennes supérieures. Les plus fines, à des concentrations relativement basses, peuvent, surtout chez l'enfant, irriter les voies respiratoires inférieures et altérer la fonction respiratoire dans son ensemble. Ces dernières peuvent transporter des composés toxiques dans les voies respiratoires inférieures (sulfates, métaux lourds, hydrocarbures). Certaines ont des propriétés mutagènes et cancérigènes. Des

recherches sont actuellement développées pour évaluer l'impact des émissions des véhicules. En effet, l'apparition d'asthme, d'allergies et d'irritations bronchiques est le témoin de la pollution due à ces particules.

- **Les effets sur l'environnement:** les effets de salissures et les poussières sédimentables.

III.2. Les polluants organiques

Les polluants organiques qui nous intéressent sont répartis en deux familles [22]:

III.2.1. Les composés organiques volatils COV

Ces composés peuvent se vaporiser facilement à la température ambiante. Leur émission provient des gaz d'échappement des véhicules, de l'évaporation des carburants automobiles mais aussi des combustibles liquides (gaz naturel, carburants industriels et activités industrielles variées comme l'usage de solvants...). Ces substances ont des propriétés chimiques et toxicologiques qui varient d'un composé à l'autre. Les effets sur la santé vont de la simple gêne olfactive, à l'irritation (aldéhydes), à une diminution de la capacité respiratoire jusqu'aux effets mutagènes et cancérogènes comme le benzène. Les COV [22-28] se regroupent en plusieurs grandes catégories :

- **Hydrocarbures aliphatiques et cycliques:** essence, éthane, hexane, cyclohexane, acétylène...
- **Hydrocarbures aromatiques monocycliques:** BTX (benzène, toluène et xylènes), ethylbenzène,...
- **Hydrocarbures chlorés:** trichloroéthylène, trichloroéthane,...
- **Hydrocarbures oxygénés, soufrés,... :** alcools, aldéhydes, acétones, esters, disulfure de carbone,...
- **Hydrocarbures mixtes:** chlorophénols, chlorofluorocarbones (CFC),...

Parmi ces polluants:

- ❖ Le méthane est un composant important des COV, il provient de plusieurs sources comme l'exploitation des mines de charbon, les décharges d'ordures ménagères, l'élevage, la distribution du gaz. Ses impacts sur l'environnement sont principalement liés à sa contribution au réchauffement de la planète et à la production de l'ozone au niveau du sol.

- ❖ Le benzène est un liquide sans couleur et clair, 80% de ses émissions viennent des véhicules à essence. Il est assez stable mais fortement volatil, s'évaporant aisément à la température ambiante.
- ❖ Les chlorofluorocarbones CFC sont des composants totalement artificiels émis par l'utilisation d'aérosols propulseurs, de mousses, d'extincteurs, de réfrigérants,... Ces composants sont inertes et non toxiques dans la basse atmosphère et ont des durées de vie suffisantes pour s'élever dans l'atmosphère jusqu'à l'altitude où réside la couche d'ozone. A cette altitude ils sont soumis au rayonnement ultraviolet du soleil qui les brise en libérant du chlore qui détruit la couche d'ozone.

III.2.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP

Certains de ces composés sont volatils et d'autres en phases condensées. Il y a plusieurs centaines de différentes formes de HAP [22], et les sources peuvent être naturelles et synthétiques (carbonisation d'huiles ou de gasoil). Des HAP peuvent être toxiques et causer le cancer comme le benzo(a)anthracène et benzo(a)pyrène, d'autres peuvent être mutagènes comme le pyrène.

III.3. Les polluants minéraux

III.3.1. Les métaux lourds

Parmi les métaux lourds [24-28] qui se trouvent dans l'atmosphère : le plomb (Pb), le fer (Fe), l'aluminium (Al), le zinc (Zn), l'arsenic (As), le mercure (Hg), le cadmium (Cd) et le magnésium (Mg). Ils sont issus majoritairement des activités industrielles (usines d'incinération de déchets, sidérurgie, industries du verre,...), du trafic automobile...

- ❖ **Le plomb (Pb)** provient principalement de la combustion des additifs au plomb contenu dans le carburant pour véhicules automobiles, « incorporé de façon systématique à l'essence en raison de ses propriétés antidétonantes ». Heureusement, sa teneur dans les carburants a été progressivement réduite, jusqu'à son interdiction définitive le 1er janvier 2000. Par conséquent, ce polluant perd aujourd'hui sa pertinence en tant qu'indicateur de la pollution automobile. Depuis 1994, les teneurs tendent à se stabiliser à un niveau relativement bas (entre 0,15 et 0,3 $\mu\text{g.m}^{-3}$). Ce polluant peut causer par exemple des problèmes de saturnisme chez les enfants (certaines vieilles peintures au plomb). Il s'infiltré dans le corps par inhalation, il peut

aussi traverser l'épiderme, passer dans le sang et perturber les échanges ioniques dans le cerveau. Cette action sur le système nerveux peut entraîner des retards de développement psychique chez les enfants.

- ❖ **Le mercure (Hg)** est émis en quantité faible, mais toujours trop importante, par la combustion du charbon, du pétrole, la production de chlore, mais aussi par l'incinération de déchets ménagers, hospitaliers et industriels. Les actions préventives ont permis de diminuer les émissions de mercure de façon notable au cours des dernières années. C'est un composant toxique et cancérigène car il peut se lier dans l'organisme aux molécules constituant la cellule vivante (acides nucléiques, protéines...) modifiant leur structure ou inhibant leurs activités biologiques.
- ❖ **Pour les autres métaux lourds**, leur dangerosité est liée à des propriétés cancérigènes et toxiques.

III.3.2. Le dioxyde de soufre (SO₂)

Gaz incolore, soluble dans l'eau, à odeur piquante, il peut se transformer en acide sulfurique (H₂SO₄). Il provient de la combustion de matières fossiles contenant du soufre (charbon, fuel, gazole,...) et des procédés industriels [22-29]. Compte tenu du développement du nucléaire, de l'utilisation de combustibles moins chargés en soufre et de certains systèmes de dépollution des cheminées, la concentration ambiante a diminué de plus de 50% depuis 1985.

- **Les effets sur la santé:** le SO₂ est un gaz irritant, il est associé à une altération de la fonction pulmonaire chez l'enfant et une exacerbation des symptômes respiratoires aigus chez l'adulte (toux, gêne respiratoire). Les personnes asthmatiques y sont particulièrement sensibles.
- **Les effets sur l'environnement:** en présence d'humidité, le SO₂ peut se transformer en acide sulfurique qui contribue alors au phénomène des pluies acides et à la dégradation de la pierre et des matériaux de certaines constructions.

III.3.3. L'ozone (O₃)

Gaz d'odeur assez forte et caractéristique, il se forme dans l'atmosphère à l'aide du rayonnement UV par des réactions photochimiques complexes en présence des gaz NO_x, CO et hydrocarbures. Ce gaz se compose de trois atomes d'oxygène, il est très oxydant et instable [22-25,27-28].

- **Les effets sur la santé :** il pénètre facilement jusqu'aux voies respiratoires profondes provoquant des irritations oculaires, de la toux et une altération des fonctions pulmonaires.
- **Les effets sur l'environnement :** il contribue aux pluies acides ainsi qu'à l'effet de serre.

III.3.4. Les oxydes de carbone (CO_x)

Le monoxyde de carbone CO

C'est un gaz [22-29] sans couleur, inodore, toxique, produit naturellement par les éruptions volcaniques, la décomposition de la chlorophylle et les feux de forêt et industriellement par les transports, les dépôts de déchets, les combustions industrielles incomplètes, la production d'acier, etc.... il est légèrement plus léger que l'air et il brûle dans l'air ou avec de l'oxygène avec une flamme bleue.

En présence d'un approvisionnement adéquat en O₂ la plupart du monoxyde de carbone produit pendant la combustion est immédiatement oxydé en dioxyde de carbone (CO₂). Cependant, ce n'est pas le cas dans l'étincelle d'allumage des moteurs d'automobiles, particulièrement au ralenti et dans les conditions de décélération. Ainsi, la source principale du monoxyde de carbone dans l'atmosphère est constituée par les transports routiers. De plus petites contributions viennent des processus impliquant la combustion de la matière organique, par exemple les centrales électriques et l'incinération des ordures.

Les niveaux d'origine naturelle du monoxyde de carbone se trouvent dans l'intervalle de 10-200ppb. Les niveaux dans les zones urbaines sont fortement variables, dépendant des conditions atmosphériques et de la densité du trafic. Les concentrations sont généralement moins de 10ppm mais peuvent être aussi hautes que 500ppm.

Le monoxyde de carbone est toxique une fois inhalé parce qu'il se combine avec de l'hémoglobine transportant l'oxygène, l'hémoglobine ne peut alors pas prendre l'oxygène de l'air. Le manque d'oxygène tue les cellules et les tissus.

Le dioxyde de carbone CO₂

C'est un gaz sans couleur et inodore [22-29]. C'est un constituant naturel de l'atmosphère, il contribue également à la pollution atmosphérique. Son émission provient de la combustion de tous les types de composés organiques, des éruptions volcaniques et la respiration des êtres vivants. En outre, la quantité de ce gaz rejeté dans l'atmosphère a

considérablement augmenté durant ce siècle, passant de 0,09 milliards de tonnes en 1850 à 5,5 milliards de tonnes de nos jours. Ce gaz est très important pour la vie des plantes afin de fabriquer leur nourriture ou bien les composées organiques, de plus il a une propriété spectroscopique d'absorption de l'énergie solaire qui aide à chauffer l'atmosphère, mais quant sa concentration augmente beaucoup, alors la chaleur dans l'atmosphère s'élève, donnant l'effet de serre.

III.3.5. Les oxydes d'azote (NO_x)

Ils sont constitués du monoxyde d'azote (NO) à 90-95% environ et du dioxyde d'azote (NO₂) [22-30].

L'oxyde nitrique (NO)

C'est un gaz inodore et sans couleur qui se forme par combinaison de l'azote (N₂) et de l'oxygène (O₂) de l'air lors de combustions à hautes températures à l'intérieur des véhicules, des radiateurs, des cuisinières et de quelques procédés industriels (production d'acide nitrique, fabrication d'engrais, traitement de surfaces,...). NO n'est pas très toxique. Ses effets sont assez mal connus et ils semblent négligeables pour les teneurs dont est responsable la pollution automobile. Une fois qu'il est mélangé à de l'air, il se combine rapidement avec de l'oxygène, formant du dioxyde d'azote (NO₂).

Le dioxyde d'azote (NO₂)

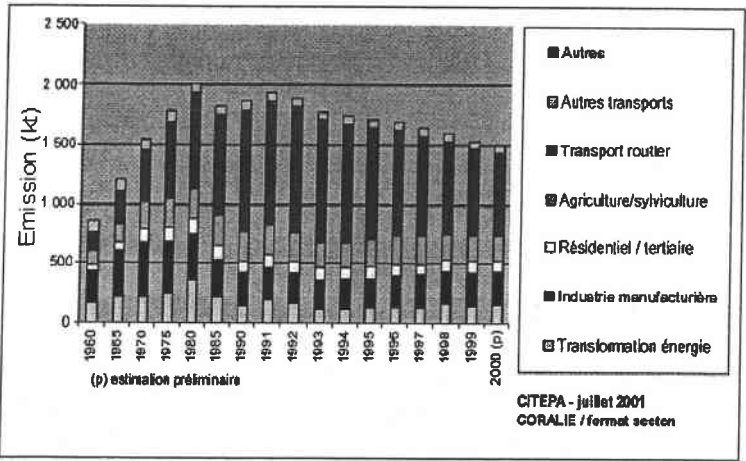
C'est un gaz d'un brun rougeâtre, ininflammable, avec une odeur discernable. La plus grande quantité de NO₂ provient de l'oxydation de NO, bien qu'une partie soit émise directement de la même source que NO. Ce gaz est présent également dans la fumée de tabac.

Dans des concentrations importantes (150ppm), il est fortement toxique et peut, à faible concentration, entraîner une altération de la fonction respiratoire et une hyperréactivité bronchique chez l'asthmatique et, chez les enfants, augmenter la sensibilité des bronches aux infections microbiennes [31]. D'autres effets sur la santé causés par une exposition au dioxyde d'azote incluent un manque de souffle et des douleurs à la poitrine.

Le dioxyde d'azote est un oxydant fort qui réagit dans le ciel pour former de l'acide nitrique corrosif, ainsi que des nitrates organiques toxiques. Il joue également un rôle important dans les réactions atmosphériques qui produisent de l'ozone ou le brouillard au niveau du sol. Puisque le dioxyde d'azote est un polluant lié au trafic routier, les émissions

sont généralement plus importantes dans les zones urbaines plutôt que rurales. Les concentrations moyennes annuelles de dioxyde d'azote dans les zones urbaines sont généralement dans entre 10 et 45ppb, et inférieures dans les zones rurales. Les niveaux changent de manière significative tout au long de la journée, avec des maximums se produisant généralement deux fois par jour aux heures de pointe. Les concentrations peuvent être aussi hautes que 200ppb.

La figure 1 présente l'émission des gaz NO_x en France métropolitaine de 1960 à 2000. Nous pouvons estimer que les émissions de NO_x restent dominées par le transport routier. Depuis l'année 1991, le niveau d'émission observé de NO_x a commencé à baisser grâce à l'équipement des véhicules en pots catalytiques et à l'introduction des équipements de dépollution sur les véhicules routiers.



¹Figure I.1: Emission en kilotonnes de NO_x dans l'air en France métropolitaine

III.3.6. Le sulfure d'hydrogène (H₂S)

C'est un gaz [23-24,28,32] incolore, d'odeur caractéristique désagréable "d'œuf pourri" qui peut être détecté à des concentrations de 20ppb. Il est très toxique, cause de l'irritation à 5ppm et est mortel à 100ppm. Il est surtout produit artificiellement par pétrochimie, industrie du papier, et naturellement par le volcanisme, les fermentations anaérobies,....

IV. La qualité de l'air Indice ATMO

C'est un indice qui qualifie la qualité globale de l'air dans les agglomérations [33-35], il a été développé par le ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement en

¹<http://www.citepa.org/pollution/sources.htm> juillet/2001 [28].

France en 1995. L'indice ATMO est calculé pour une zone entière contenant plusieurs stations de mesure de polluants et ne permet pas de mettre en évidence des phénomènes localisés de pollution dans une partie de la zone. Cet indice prend des valeurs situées entre 1 « la qualité de l'air est très bonne » et 10 « la qualité est très mauvaise ». Les polluants étudiés par cet indice sont SO₂, NO₂, O₃ et les poussières (PS). Pour calculer cet indice, les concentrations des polluants étudiés sont mesurées pour chaque station de zone, ensuite un sous-indice de chaque polluant est calculé à partir de la moyenne des moyennes journalières des différents appareils de mesures sélectionnés pour PS, et à partir de la moyenne des concentrations horaires maximales des différents appareils de mesures sélectionnés pour SO₂, NO₂, O₃; ensuite ces moyennes sont comparées avec les intervalles se trouvant dans le tableau I.1 afin d'obtenir les sous-indices de chaque polluant. Enfin, le sous-indice maximal donne la valeur d'indice ATMO ou bien la qualité de l'air correspondant au tableau I.2. Cet indice est diffusé quotidiennement aux habitants pour les informer de la qualité de l'air de chaque jour.

PS (µg/m³)	SO ₂ (µg/m³)	NO ₂ (µg/m³)	O ₃ (µg/m³)	Sous-indices
0 – 9	0 – 39	0 – 29	0 – 29	1
10 – 19	40 - 79	30 – 54	30 – 54	2
20 – 29	80 - 119	55 – 84	55 – 79	3
30 – 39	120 - 159	85 – 109	80 – 104	4
40 – 49	160 - 199	110 – 134	105 – 129	5
50 – 64	200 - 249	135 – 164	130 – 149	6
65 – 79	250 - 299	165 – 199	150 – 179	7
80 – 99	300 - 399	200 – 274	180 – 249	8
100 – 124	400 - 599	275 – 399	250 – 359	9
≥ 125	≥ 600	≥ 400	≥ 360	10

²Tableau I.1: Calcul de l'indice ATMO à partir des concentrations des gaz étudiés

Indices	Qualité de l'air
1	Très bon
2	Très bon
3	Bon
4	Bon
5	Moyen
6	Médiocre
7	Médiocre
8	Mauvais
9	Mauvais
10	Très mauvais

²Tableau I.2: La connaissance de la qualité de l'air à partir de l'indice ATMO

² <http://www.ademe.fr/jda/indatmo.htm> 15/03/2001 [34].

V. Les problèmes causés par la pollution

V.1. L'effet de serre

Seule une faible partie du rayonnement solaire est absorbée directement par l'atmosphère ; une autre est diffusée dans toutes les directions, enfin une troisième atteint le sol. Ce dernier renvoie à son tour vers l'espace cette énergie sous forme de chaleur rayonnante infrarouge, chaleur qui se trouve pour une part retenue, piégée par les gaz à effet de serre présents dans l'atmosphère (gaz carbonique, méthane, CFC, protoxyde d'azote, ozone...). Il en résulte une élévation de la température de l'air de la basse atmosphère. C'est cet échauffement de l'atmosphère par l'absorption des infrarouges émis par la terre que l'on nomme **effet de serre** [29,34,36]. Ce phénomène est naturel, car sans lui la terre aurait une température moyenne de -18°C contre $+15^{\circ}\text{C}$ actuellement. Mais aujourd'hui, du fait de l'accroissement des concentrations de gaz à effet de serre dans l'atmosphère, ce phénomène s'intensifie. Il pourrait entraîner dès les prochaines décennies une augmentation des températures, d'autant plus grave que rien ne serait fait pour inverser la tendance.

V.2. L'amincissement de la couche d'ozone

A 25–30km d'altitude, dans la stratosphère, se situe la couche d'ozone qui protège la vie sur la terre contre l'exposition excessive aux rayons ultraviolets du soleil, qui est une forme de lumière qui ne peut être perçue par l'œil. L'ozone est formé par une combinaison d'une molécule d'oxygène et d'un atome d'oxygène libre grâce à l'énergie du rayonnement ultraviolet (UV). Des polluants, tels que les oxydes d'azote, les chlorofluorocarbones (CFC), les halons, les tétrachlorométhanes et les trichloro-1,1,1-éthanes se propagent jusqu'à la stratosphère où ils se décomposent à l'aide du rayonnement UV dans leurs formes les plus simples donnant des radicaux très actifs, comme le chlore et le brome, qui peuvent détruire cette couche.

La quantité de rayons UV qui atteint la surface de la terre augmente au fur et à mesure que la couche d'ozone s'amincit. A l'heure actuelle, des ententes internationales stipulent des limites sur la production et la consommation des substances qui appauvrissent la couche d'ozone. Ces substances se désagrègent lentement dans la haute atmosphère et resteront présentes pendant un temps assez long. L'exposition aux rayons ultraviolets constitue une des principales causes du cancer de la peau. Le cancer n'est pas l'unique effet indésirable sur la santé. Les coups de soleil, le bronzage, le vieillissement prématuré de la peau, la diminution

de la réponse du système immunitaire et les cataractes peuvent également être attribués à l'exposition accrue aux rayons ultraviolets.

V.3. Les pluies acides

C'est un terme couramment utilisé pour décrire toutes les formes de précipitation acide (pluie, neige, grêle, brouillard,...) [24-25,29]. Les polluants atmosphériques, en particulier les oxydes de soufre et d'azote, peuvent rendre les précipitations plus acides une fois convertis en acides sulfuriques (H_2SO_4) et nitriques (HNO_3). Une pluie est dite acide lorsque son pH est inférieur à 5,6. Ces pluies acides provoquent également des brouillards très acides, le record étant un pH de 1,7. Ces pluies acides ont pour conséquences, l'acidification des sols et des eaux de surface, la solubilisation des métaux toxiques et des destructions de forêts.

VI. Conclusion

Nous constatons à la fin de cet exposé que la pollution atmosphérique est surtout un problème mondial partagé par tous. Les émissions de polluants sont d'origines très diverses, et peuvent avoir des conséquences non négligeables sur notre organisme, mais également sur notre environnement. Ces conséquences sont multiples, affectant aussi bien l'être humain par des maladies telles que le cancer (du poumon ou de la peau), que l'écosystème dans lequel il vit. Même si la pollution urbaine est un problème quotidien, les pluies acides, l'effet de serre et la destruction de la couche d'ozone sont des problèmes nettement plus difficiles à résoudre et qui pourraient être irréversibles. Il faut donc essayer de réduire la pollution à sa source, en essayant de réduire au maximum les émissions de gaz nocifs. Alors, pour résoudre le problème de cette pollution, il faut connaître la qualité de l'air en temps réel sur le site par des moyens de mesure simples et performants. Dans le cadre de notre travail, nous contribuons à la conception d'un nez électronique performant pour la détection de deux polluants très dangereux H_2S et NO_2 et si possible la mesure de leur concentration, en tenant compte de la température, du taux d'humidité et de la présence ou non de CO_2 .

Partie II

Le Nez Electronique

I. Introduction

Le but principal du nez électronique dans les applications environnementales est de compléter les techniques d'analyses classiques chimiques basées sur l'électrochimie ou les méthodes spectroscopiques, notamment pour quantifier de façon globale des ambiances complexes. Ces dernières techniques ont l'avantage de fournir des données analytiques précises. Cependant ce sont des instruments qui permettent difficilement d'obtenir une estimation rapide de toutes les espèces chimiques détectées et sont très chers et volumineux. Les nez électroniques, ayant l'avantage d'utiliser des capteurs de petite taille, pourront alors être des dispositifs peu chers et portables permettant des mesures d'odeurs ou de substances toxiques [37-38], pour lesquels les dispositifs classiques n'existent pas ou ne sont pas utilisés.

II. Du nez humain au nez électronique

Le but du nez électronique est de reproduire le principe olfactif humain [37,39-44] à l'aide de dispositifs électroniques. Cependant la grande difficulté vient de la complexité du fonctionnement du sens de l'odorat chez l'homme. Nous commençons par présenter le processus de l'odorat humain.

Si des molécules gazeuses odorantes sont inspirées, il se crée dans la cavité nasale des turbulences qui répartissent d'une manière homogène la substance inspirée sur l'épithélium olfactif (figure I.2).

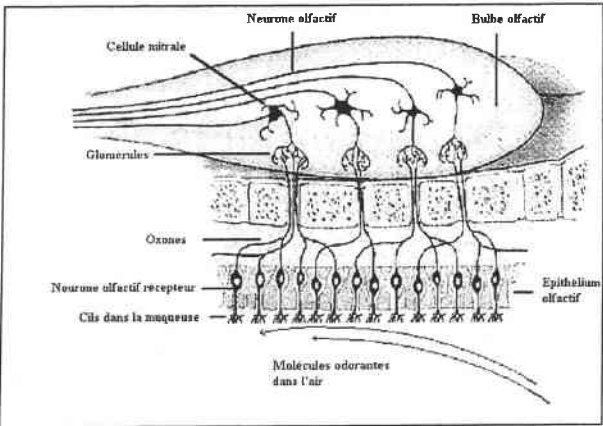


Figure I.2: Principe du système olfactif humain

Les cils olfactifs les conduisent sur les terminaisons nerveuses des neurones sensoriels olfactifs, qui réagissent sous forme de signaux électriques, transmettant l'information au cerveau. C'est celui-ci qui identifie l'odeur, et, éventuellement, la quantifie par seuil, grâce à son apprentissage préalable.

Ce traitement de l'information par le bulbe olfactif du cerveau est encore mal connu. Cependant, le nombre d'odeurs identifiées est très important, de l'ordre d'une dizaine de milliers. On doit aussi citer les principales caractéristiques du nez biologique, qui sont ses grandes sensibilité et sélectivité. Par contre l'inconvénient majeur est la non permanence de la sensibilité des récepteurs olfactifs, qui "s'habituent" à l'odeur au bout d'un temps plus ou moins long, jusqu'à ne plus la détecter.

On va chercher à reproduire le même principe avec le nez électronique, en utilisant une matrice de capteurs de gaz, dont on traite les réponses pour obtenir par apprentissage une empreinte caractéristique qui permet d'identifier les substances gazeuses étudiées.

III. principe du nez électronique

Le nez électronique est un instrument analytique (figure I.3) basé sur une matrice de capteurs de gaz, associée à des techniques de traitement du signal et à des méthodes de classification, servant à identifier, et, si possible, quantifier des constituants gazeux simples ou complexes [37,45].

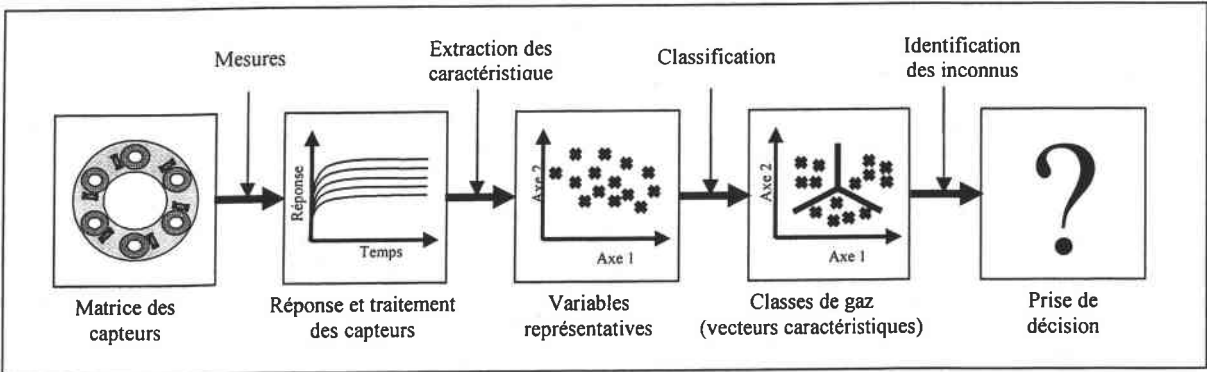


Figure I.3: Principales étapes constituant un nez électronique

III.1. Système d'échantillonnage

En amont, est situé le système d'échantillonnage de la substance gazeuse, dont le rôle, très important, est de fournir à la matrice de capteurs les substances gazeuses à analyser. Il existe deux méthodes, la première se base sur un principe statique par "injection et

stabilisation" de la substance gazeuse dans un volume clos contenant les capteurs. La seconde est une méthode dynamique pour laquelle l'échantillon gazeux circule de façon continue à travers la cellule de mesures contenant les capteurs. Le choix de l'une ou l'autre méthode se fait selon l'application désirée.

III.2. Matrice de capteurs

La matrice de capteurs comporte en général de 4 à 24 capteurs de gaz, qui peuvent être de technologies différentes [46-54]. Contrairement au système olfactif humain, les capteurs utilisés à l'heure actuelle ne sont pas parfaitement sélectifs à une espèce chimique. Pour permettre d'identifier au mieux les composants d'une atmosphère gazeuse, la matrice doit être composée de capteurs choisis avec des sensibilités croisées.

III.3. Traitement de la réponse des capteurs

Lorsque les capteurs sont soumis à un échantillon gazeux à analyser, un processus physique ou chimique de réaction aux gaz est traduit en un signal électrique analogique au niveau de chaque capteur. Chacune de ces réponses est collectée durant un intervalle de temps précis, pour ensuite être traitée (filtrée, numérisée) pour en extraire les paramètres caractérisant cette réponse (variables représentatives).

III.4. Apprentissage et Identification

La matrice de capteurs doit être ensuite soumise à un grand nombre d'atmosphères gazeuses, afin de constituer la phase d'apprentissage des capteurs.

Chacune des réponses collectées durant cette phase est traitée pour en extraire les variables représentatives qui sont regroupées dans une base de données, appelée base d'apprentissage. Cette base d'apprentissage est ensuite analysée par différentes méthodes de classification. On utilise généralement des méthodes de reconnaissance de formes, qui peuvent aussi bien être des méthodes d'analyse de données multidimensionnelles que des techniques neuronales ou connexionnistes.

Certaines méthodes dites supervisées déterminent des règles de décision, **qui permettent l'identification d'échantillons gazeux inconnus, ce qui est le but du nez électronique.**

Pour être fiable, l'apprentissage doit comporter un nombre suffisant de mesures, qui, de plus, doivent être bien représentatives de toutes les atmosphères possibles à identifier.

Le tableau I.3 résume les propositions actuelles de nez électroniques (commercialisés ou en développement) [37,55-59]. On peut ainsi avoir une idée des types et nombre de capteurs employés, ainsi que les méthodes d'identification associées.

Fabricant	Pays	Type de Capteur	Nombre de capteurs	Méthode d'analyse
Airsense Analysis GmbH	Allemagne	MOS ¹	10	ANN ^A , DC ^B , PCA ^C , SPR ^D
Alpha MOS	France	MOS, CP ² , SAW ³ , QMB ⁴	6-24	ANN, DFA ^E , PCA
AromaScan PLC	Royaume Uni	CP	32	ANN
Bloodhound Sensors Ltd.	Royaume Uni	CP	14	ANN, CA ^F , PCA
Cyrano Sciences Inc.	Etats-Unis	CP	32	PCA
EEV Ltd. Chemical Sensor Systems	Royaume Uni	MOS, CP, SAW, QMB	8-28	ANN, DFA, PCA, PA ^G
HKR-Sensorsysteme GmbH	Allemagne	QCM	6	ANN, CA, DFA, PCA
Lennartz Electronic GmbH	Allemagne	MOS, QCM	16-40	ANN, PCA, PCR ^H
Nordic Sensor Technologies AB	Suède	IR ⁵ , MOS, MOSFET ⁶ , QCM	22	ANN, PCA
RST Rostock Raumfahrt und Umweltschatz GmbH	Allemagne	MOS, QCM, SAW	6-10	ANN, PCA

NB1 : Applications généralement utilisées dans les revues internationales de langue anglaise ; 1) MOS : Capteurs à oxyde métallique semiconducteur , 2) CP : Capteurs à base de polymères conducteurs, 3) SAW : Capteurs à ondes acoustiques de surface, 4) QMB : Capteurs microbalances à quartz, 5) IR : Capteurs optiques infrarouges, 6) MOSFET : Capteurs de type transistor à effet champ.

NB2 : Méthodes d'analyses généralement utilisées dans les revues internationales de langue anglaise ; A) ANN : Analyse de réseaux de neurones, B) DC : Classification de distances, C) : PCA : Analyse en composantes principales « ACP en français », D) SPR : Reconnaissance statistique de la forme, E) DFA : Analyse factorielle discriminante « AFD en français », F) CA : Méthodes de classification, G) PA : Algorithme de probabilité, H) PCR : Régression en composantes principales.

Tableau I.3: Quelques fabricants de nez électroniques

III.5. Applications des nez électroniques

L'utilisation du nez électronique a débuté dans le domaine agroalimentaire [60] pour le contrôle de la qualité de la nourriture. Ses applications se sont ensuite très diversifiées. A titre d'exemple:

a. Applications agroalimentaires

- Le contrôle de la qualité [61-62] et l'évaluation du rancissement des huiles ou des graisses [63]

- Le contrôle de la qualité de nourritures [64] : viande [65-66], poisson [67], fromages [68], vins [69-71], lait [72], jus de fruits [136], céréales [54], café [73,74]...
- La mesure de la maturité et la qualité des fruits [56,75]
- L'identification des arômes et des odeurs [74,76]
- L'estimation de la durée de conservation du produit

b. Chimie, pharmacie, biologie et médecine

- L'analyse de la qualité des produits cosmétiques (parfums...) [77]
- La détermination de la durée de vie et de la qualité des huiles lubrifiantes
- Le diagnostic des maladies et la détection de bactéries [78-81]

c. Applications industrielles

- Le contrôle de la fermentation
- La détection des odeurs des emballages
- Le contrôle de la pureté des produits conçus à base de cellulose

d. Environnement

- Le contrôle de la qualité de l'atmosphère [82] ou de l'eau potable [83]
- La détection des polluants atmosphériques [57,60] ou des polluants de l'eau [84]
- La protection dans le domaine automobile [85-86]

III.6. Capteurs utilisés pour les nez électroniques

La matrice de capteurs est l'élément-clé des dispositifs du type "nez électronique". Le choix d'un type de capteurs se fait pour une application précise. D'autre part, il faut s'assurer une fourniture fiable de la part des fabricants.

Les principaux capteurs de gaz utilisés sont classés en quatre catégories:

- les capteurs piézoélectriques
- les capteurs de type MOSFET
- les capteurs à fibres optiques
- les capteurs à variation de conductivité

a. Les capteurs piézoélectriques

Parmi les capteurs piézoélectriques, on peut citer essentiellement les capteurs microbalances à quartz (*QMB: Quartz MicroBalance*) et les capteurs à ondes acoustiques de surface (*SA W: Surface Acoustic Wave*).

- **Les capteurs microbalances à quartz**: ces capteurs sont principalement constitués d'un disque résonateur sur lequel est déposé une couche de polymères servant de matériau actif (figure I.4). De part et d'autre de ce disque, sont disposées des électrodes de métal par l'intermédiaire desquelles sera appliqué un signal oscillant [37].

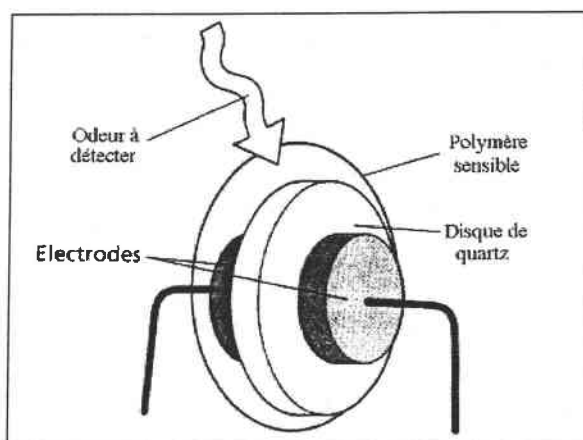


Figure I.4: Capteur microbalance à quartz

Lorsque les molécules d'un gaz sont adsorbées à la surface du polymère, il y a une augmentation de la masse du disque, ce qui diminue sa fréquence de résonance. Ces capteurs ont l'avantage d'avoir une réponse linéaire, on peut donc s'affranchir du bruit en effectuant une mesure différentielle. La principale difficulté réside dans le choix du matériau absorbant utilisé. En effet, ce dernier va déterminer la dépendance à l'humidité du capteur, mais aussi sa sélectivité et sa stabilité dans le temps [87].

- **Les capteurs à ondes acoustiques de surface**: ils sont composés d'un barreau de quartz sur lequel sont déposées principalement deux électrodes interdigitées (transducteurs) ainsi qu'une couche sensible au gaz à déterminer (figure I.5).

Pour fonctionner, il est nécessaire d'appliquer à ces capteurs un signal sinusoïdal sur le transducteur d'émission. Il va alors se former une onde acoustique de surface qui se propage sur le matériau piézoélectrique en direction du transducteur de sortie. L'adsorption de la substance gazeuse à détecter par la couche sensible va donc modifier les caractéristiques de

l'onde (vitesse de phase). Ces modifications sont alors traduites par le transducteur de sortie en variation de la fréquence d'oscillation [88].

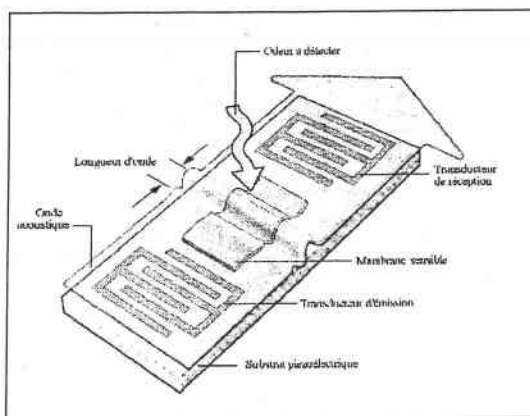


Figure I.5: Capteur à onde acoustique de surface

Ces capteurs ont les mêmes principaux avantages que les capteurs microbalances à quartz, à la différence qu'ils peuvent fonctionner à des fréquences plus élevées (plusieurs centaines de mégahertz). Le principal désavantage de ces capteurs vient de leur instrumentation qui est complexe [42,87].

b. Les capteurs de type MOSFET

Les MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) sont basés sur des transistors à effet de champ dont la grille est constituée d'une membrane de métal catalytique, sensible aux espèces chimiques à analyser (figure I.6). Ils sont principalement composés d'un substrat qui contient deux régions dopées, notées source et drain, sur lesquelles il y a des contacts en métal. La présence de la substance chimique à détecter au niveau de la grille provoque une réaction qui va changer les propriétés électriques du transistor à effet de champ [37,87]: il va se créer entre la source et le drain un canal conducteur de conductivité variable en fonction de la quantité de substance chimique.

Bien qu'ils puissent avoir des sélectivités et sensibilités optimisées et l'avantage d'être fabriqués par les procédés de circuits intégrés, ces capteurs sont très peu utilisés dans des applications commerciales du nez électronique. Leur principal inconvénient vient du fait que la réaction catalysée produite doit pouvoir traverser de manière répétitive la couche de métal poreux pour modifier la charge dans le canal.

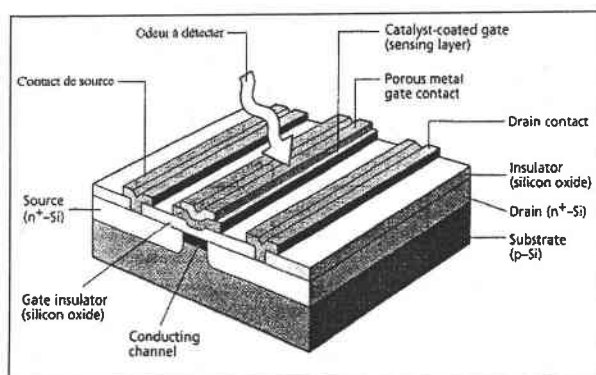


Figure I.6: Capteur de type MOSFET

c. Les capteurs à fibres optiques

Ces autres sortes de capteurs font partie de la famille des capteurs optiques. Ils sont composés essentiellement de fibres de verre recouvertes d'une couche mince de matériau actif. Pour fonctionner, ces capteurs utilisent une source lumineuse de fréquence unique permettant de mettre en évidence les caractéristiques de leur matériau actif. En présence d'un gaz, ce matériau va adsorber les molécules de gaz, entraînant une modification des propriétés de l'onde d'excitation en fonction de la concentration de gaz (figure I.7) [37].

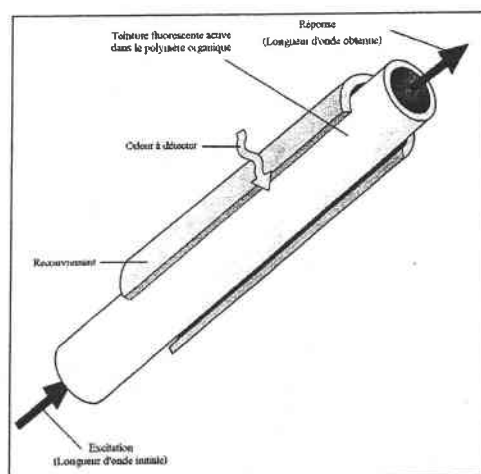


Figure I.7: Capteur à fibre optique

Compte tenu de sa sensibilité à une grande gamme de gaz, ces détecteurs pourraient facilement être utilisés dans des applications au nez électronique, en réalisant une matrice de ces capteurs composée de différents matériaux actifs. Cependant, la complexité de leur instrumentation à laquelle il faut ajouter leur coût de fabrication élevé et leur durée de vie limitée, en font des éléments peu utilisés pour des applications commerciales courantes.

d. Les capteurs à variation de conductivité

Les capteurs à variation de conductivité sont principalement de trois sortes, les capteurs catalytiques, les capteurs à oxyde métallique (*MOS: Metal Oxide Sensors*) et les capteurs à base de polymères conducteurs (*CP: Conducting Polymers*). Ce sont tous des éléments qui offrent une réponse non linéaire en fonction de la concentration de gaz à détecter. Leurs principales caractéristiques sont les suivantes:

- **Les capteurs catalytiques:** Le principe de fonctionnement de ces capteurs se base sur la mesure de la chaleur dégagée par la combustion du gaz inflammable à détecter [87]. Leur fabrication utilise les technologies de la microélectronique. Elle comporte deux éléments chauffants identiques en couches de platine déposés sur une membrane de nitrure de silicium qui constitue un bon compromis adhérence isolation thermique et électrique avec le substrat de silicium. Sur l'une des résistances de platine est déposé un catalyseur (métal précieux tel que le palladium le plus souvent), l'autre sert de référence (figure I.8).

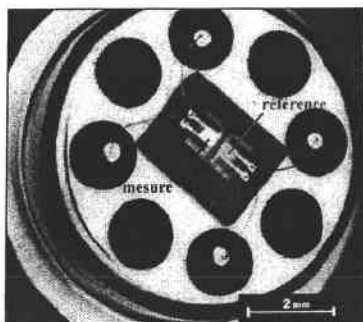


Figure I.8: capteur catalytique

Lors de la combustion du gaz sur la couche active il en résulte une variation de température de cette couche et donc de résistivité du platine. Ce type de capteur possède un excellent temps de réponse ($<10s$) et une bonne linéarité, mais il ne peut détecter que des gaz combustibles. Son principal inconvénient est l'empoisonnement du catalyseur par certaines espèces chimiques (le plomb tétraéthyle des supercarburants par exemple).

Une autre procédure peut être exploitée avec les capteurs catalytiques : c'est de faire travailler le capteur à température constante, ainsi la quantité d'énergie pour maintenir la température sera-t-elle différente, sur l'élément sensible en contact avec le gaz, de celle de l'élément de référence. Notons que la température optimale est différente selon le gaz combustible, il est ainsi possible de déterminer plusieurs constituants d'un mélange avec le

même capteur: selon les travaux de Zdanévitch & al. [89] l'hexane peut être mesuré à 400°C, le butane et le propane vers 600°C le méthane à partir de 800°C et l'hydrogène à 200°C.

• **Les capteurs à oxyde métallique:** ce sont les plus couramment utilisés dans des applications capteurs intelligents de type nez électronique [37]. Ils se composent essentiellement d'un matériau semiconducteur (oxydes de zinc, d'étain, de titane, de tungstène, d'iridium, ...) dopé avec d'autres oxydes ou encore des catalyseurs tels que le platine ou le palladium. Ce matériau est déposé entre deux contacts de métal sur un substrat sous lequel on retrouve une résistance chauffante (figure I.9) qui permet d'élever la température de fonctionnement du capteur entre 200°C et 500°C. Ces capteurs peuvent être fabriqués par différentes méthodes. Toutefois, l'utilisation de la micro-fabrication permet de réduire la consommation de puissance et la dissipation thermique, ce qui est un critère important d'utilisation.

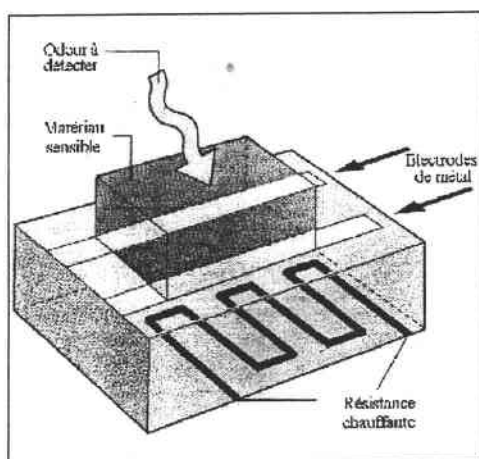


Figure I.9: Capteur à oxyde métallique semiconducteur

Avec ces capteurs, lorsque le gaz atteint la surface du matériau actif, la résistance entre les électrodes de métal change en proportion avec la concentration de gaz. Ces capteurs sont malheureusement sensibles à l'humidité, [90-92] ils sont aussi susceptibles d'être empoisonnés irréversiblement par des composés sulfureux présents dans la composition gazeuse à détecter. A tout cela, nous pouvons également ajouter qu'ils sont sujets à des dérives à court et long terme. Cependant, compte tenu de leur grande disponibilité commerciale, leur robustesse, leur prix relativement peu élevé, ils sont aujourd'hui les capteurs les plus utilisés.

• **Les capteurs à base de polymères**: ils sont aussi très utilisés dans des applications utilisant le nez électronique. Comme précédemment, ils se composent essentiellement d'un matériau actif déposé sur un substrat entre deux électrodes de métal (figure I.10). Cette fois, le matériau actif est un polymère conducteur de la famille des poly-pyrroles, des thiophènes, des indoles, ou des furannes. Ils ont l'avantage de fonctionner à la température ambiante et ne nécessitent donc pas d'élément de chauffage. De plus, ils ont également le mérite d'être très sensibles aux composés polaires. Cependant, l'inconvénient majeur de cette technologie vient de la très grande sensibilité de ces capteurs à l'humidité relative qui, d'une façon générale, est plus importante que celle observée sur les capteurs à oxyde métallique [37,93].

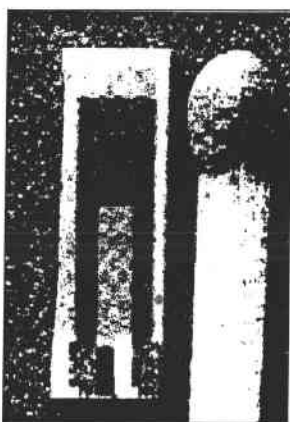


Figure I.10: Capteur à base de polymère

IV. Conclusion

Dans les nez électroniques, deux choix essentiels sont à faire: le choix des capteurs et le choix de la méthode d'analyse et d'identification.

En ce qui concerne les capteurs, les principaux critères permettant d'établir un choix pour une application précise viennent essentiellement de leur sensibilité au gaz à détecter ainsi que de leur reproductibilité pour l'application considérée. De plus, leur sensibilité à l'humidité doit être minimale pour des applications concernant des substances naturelles ou environnementales [93-95]. A ces principales caractéristiques, il faut aussi rajouter leur disponibilité, leur longue durée de vie, ainsi que leur prix qui doit être abordable.

Pour l'identification des atmosphères gazeuses inconnues, on peut coupler plusieurs méthodes: méthodes de représentation permettant une représentation graphique des observations pour une discrimination en familles de données dans le meilleur espace réduit, puis méthodes de discrimination qui donnent des règles de séparation de groupes de données pré-établis, et permettent l'identification d'atmosphères gazeuses inconnues (Annexe I).

Chapitre II
Capteurs
et
Dispositif Expérimental

I. Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons d'abord les capteurs de gaz utilisés et leur principe de fonctionnement. Puis nous détaillons largement les paramètres influant sur la mesure, pour décrire enfin la matrice de capteurs choisie. Ceci nous permet d'aborder ensuite le dispositif expérimental réalisé et les différents modules le composant, pour terminer par la mise en œuvre expérimentale et le protocole de mesures élaboré pour minimiser les effets des facteurs interférents.

II. Les capteurs de gaz résistifs à base d'oxyde métallique

Nous avons choisi pour cette étude des capteurs à base d'oxyde métallique en raison de leur robustesse, faible coût et encombrement. Il existe sur le marché une grande variété de capteurs de ce type, pour la détection de nombreux gaz. Leur fabrication est très suivie, et leur renouvellement assuré. D'autre part, bien que chaque type de capteur soit dédié à un gaz cible, ou un type de gaz, les capteurs à base d'oxyde métallique présentent une sensibilité croisée très intéressante pour le nez électronique.

II.1. Composition d'un capteur résistif

Ce type de capteur de gaz est composé d'un substrat de céramique superposé d'une couche sensible poreuse d'oxyde métallique sur laquelle sont déposées deux électrodes métalliques. L'oxyde métallique utilisé d'une manière industrielle est souvent de l'oxyde d'étain [135].

L'élément sensible peut être fabriqué par diverses méthodes de fabrication telles que la technologie planar, la sérigraphie (couches épaisses), l'évaporation, la pulvérisation, le dépôt en phase vapeur (couches minces), le frittage,...[96]. Le capteur a, en général, plusieurs formes : en tube (figure II.1-a) ou en plaquette (figure II.1-b).

Un élément chauffant est ajouté pour atteindre la température de bon fonctionnement du capteur, car la réaction entre les gaz et la couche sensible dépend de la température qui, généralement, est de l'ordre de 350 à 430°C.

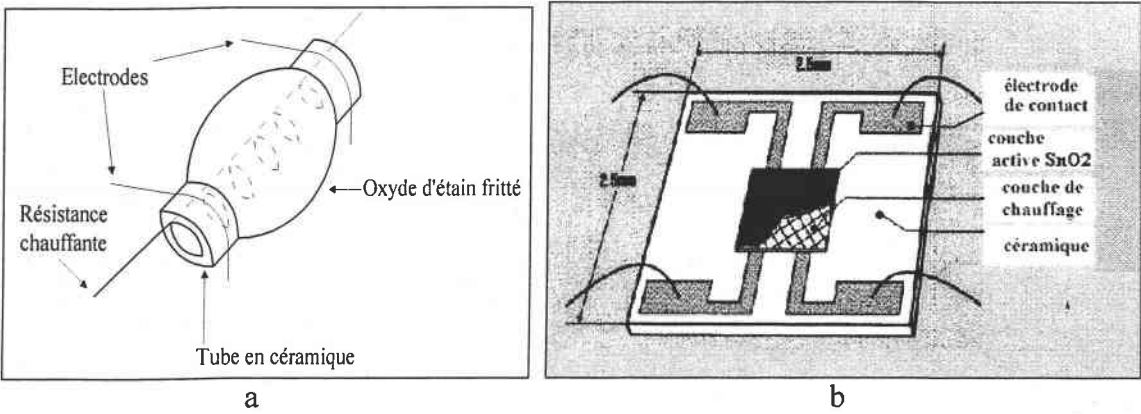


Figure II.1: Schémas de la couche sensible de capteur de gaz résistif; a) tube, b) plaquette

Le dioxyde d'étain, qui est l'élément sensible principal d'un grand nombre de ces capteurs, est un semiconducteur de type n de stœchiométrie de SnO_{2-x} . D'une façon générale, il se présente comme un agglomérat de grains séparés par des joints de grains. Dans sa maille, on retrouve des lacunes d'oxygène qui jouent le rôle de donneurs d'électrons. C'est grâce à ces lacunes que l'adsorption de molécules d'oxygène de l'air environnant est rendue possible à la surface du matériau. Lors de la fabrication des capteurs, le dioxyde d'étain est déposé sous la forme d'une couche poreuse et granuleuse afin de faciliter ces mécanismes d'adsorption. Puis, l'utilisation d'un recuit permet d'obtenir une bonne homogénéisation et une meilleure stabilisation de la couche sensible. Pour améliorer la sensibilité de cette couche aux différents gaz, le dioxyde d'étain est souvent dopé avec des métaux nobles (Pt, Pd,...) [97], jouant le rôle de catalyseurs, ou encore avec d'autres oxydes de métaux (PbO , Li_2O_3 ,...) [98]. Dans les capteurs commerciaux, la combinaison de ces divers additifs rend possible la fabrication de capteurs destinés à des applications diverses, notamment la détection de gaz issus de la combustion et de la pollution. Dans des capteurs de nouvelle génération, d'autres oxydes métalliques sont parfois employés, mais le principe de base est identique.

En fait, ces capteurs fonctionnent par variation de la conductance de la couche semiconductrice en présence d'un gaz. La conductance est généralement définie pour un semiconducteur par la relation (Eq. II.1) suivante:

$$G = q.n.\mu.\frac{b.h}{l}$$

(Eq. II.1)

Où q représente une charge élémentaire ; n , la densité de ces charges ; μ , leur mobilité ; b , h et l , correspondent aux dimensions géométriques du semiconducteur. Nous verrons par la suite que c'est la densité ou encore la mobilité des charges qui sera modifiée par la présence d'un gaz [99]. Ceci induit alors la variation de la conductance du capteur.

II.2. Principe de fonctionnement en présence de gaz

Le principe de ce type de capteurs est basé sur une réaction chimique qui induit une variation de la conductance de leur couche sensible. Les principaux mécanismes de conduction en présence d'un gaz peuvent se résumer par les différentes étapes suivantes:

- ❖ D'abord, lorsque la couche semiconductrice est chauffée à de hautes températures, en absence d'oxygène, des électrons de la bande de valence sont transférés dans la bande de conduction, donc le nombre d'électrons libres dans la bande de conduction augmente, et ils circulent librement à travers les grains de la couche de dioxyde d'étain.
- ❖ Puis, en présence de l'air, lorsque le capteur est en contact avec les molécules d'oxygène qui ont une affinité d'électrons très élevée, celles-ci sont adsorbées sur sa couche sensible et captent des électrons de la couche semiconductrice. Ceci provoque une diminution de la densité d'électrons libres dans le cristal (Eq. II.2), à cause de la formation d'une barrière de potentiel au niveau des joints de grains, dont la hauteur est fonction de la concentration de molécules d'oxygène adsorbées. Cette barrière de potentiel a pour effet de bloquer le flux des électrons lors du passage d'un grain à l'autre et provoque une diminution de la conductance de la couche sensible (figure II.2-a).



L'indice bas permet de repérer l'atome qui occupe le site

- ❖ Lorsque le capteur est en présence d'une atmosphère contenant un gaz réducteur, les molécules d'oxygène adsorbées réagissent avec les molécules de ce gaz, ce qui provoque une oxydation du gaz, entraîne une rupture des liaisons oxygènes de surface, d'où une augmentation de la densité d'électrons libres dans le cristal. Ceci a pour effet de diminuer la barrière de potentiel bloquant le flux des électrons et ainsi d'augmenter la conductance du capteur (figure II.2-b).

Un gaz oxydant provoque l'effet inverse, mais nettement plus faiblement. D'une façon générale, les différentes réactions, entre les gaz et l'oxygène en surface d'une couche semiconductrice, dépendent de la température de l'élément sensible et de la nature du

matériau. Le tableau II.1, résume le comportement obtenu pour tous les types de capteurs à base d'oxyde métallique (type n ou p) en fonction de la nature du gaz.

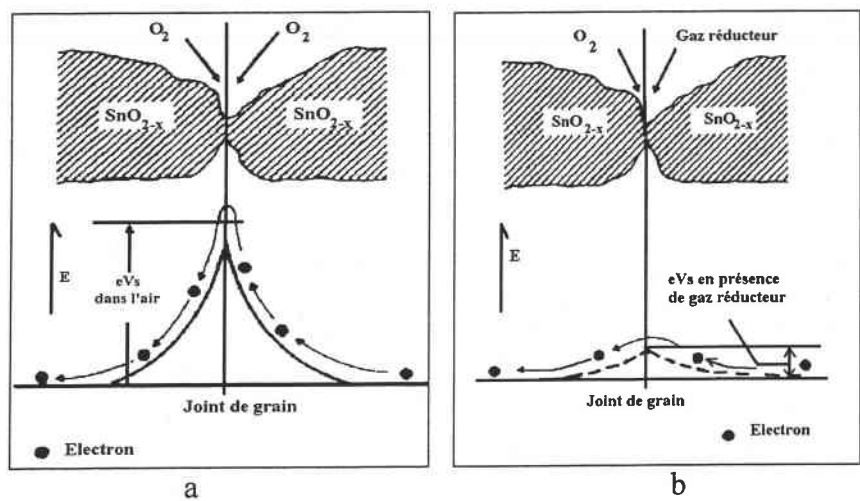


Figure II.2: Mécanismes de conduction des capteurs à base de SnO₂
a) en présence d'oxygène b) en présence d'un gaz réducteur

	Gaz oxydant	Gaz réducteur
Type n	G↘	G↗
Type p	G↗	G↘

Tableau II.1: Comportements sous gaz des capteurs de gaz à oxyde métallique

II.3. Paramètres influents

Ces capteurs sont donc sensibles à une large gamme de gaz, ils sont peu coûteux, robustes et de petit taille. D'autre part, ils ont des réponses rapides et une longue durée de vie par rapport aux capteurs électrochimiques. Mais ils sont largement influencés par des conditions environnementales comme l'humidité et la température [60,100], peu sélectifs de par leur principe de fonctionnement (sensibilité croisée) et présentent de plus un problème important de dérives à court et long termes [101].

II.3.1. La température

La température est un facteur important dans le fonctionnement des capteurs à oxyde métallique. En effet, les adsorptions chimiques dépendent de la température de la couche sensible des capteurs. En particulier, le nombre de vacances augmente avec la température jusqu'à une température de seuil, et, d'autre part, ces vacances migrent vers la surface de l'oxyde quand la température augmente [102], favorisant les réactions d'adsorption en surface.

C'est pourquoi il est nécessaire de rechercher systématiquement la température de fonctionnement du capteur correspondant au maximum de sensibilité au gaz étudié. Le travail de F. Sarry [101] a mis en évidence l'effet de la température représenté par la tension de chauffe dans la réponse d'un capteur (figure II.3). Cette figure présente un maximum pour l'ensemble des concentrations en fréon à une tension de chauffage donnée de $V_H=5$ volts, en accord avec la tension de chauffage prescrite par la société Figaro. C'est le point de fonctionnement qu'il faudra respecter pour ce capteur. Nous avons contrôlé les points de fonctionnement de chaque type de capteurs, que nous avons gardés constants quelle que soit l'atmosphère étudiée (gaz seul ou en mélange, atmosphère sèche ou humide).

La température de l'effluent gazeux peut modifier la température du capteur. Il faut donc la contrôler et la maintenir constante durant les mesures. Ceci impose également de ne pas prendre un débit de gaz trop élevé.

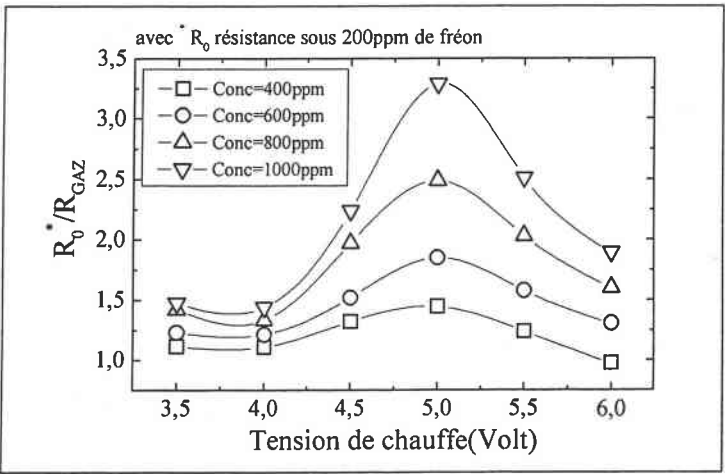
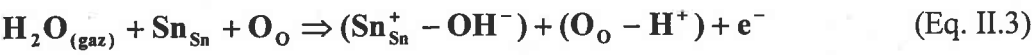


Figure II.3: Sensibilité du capteur TGS 832 en fonction de la tension de chauffe

II.3.2. L'humidité

C'est un paramètre influent non négligeable sur les réponses de capteurs à base d'oxyde métallique. En fait, la variation de conductance des capteurs est due à la réaction entre sa couche sensible et l'humidité. Cette réaction [90,103-104] commence par l'adsorption de la molécule H_2O gazeuse sur la surface de la couche sensible. Ensuite, la molécule se décompose en hydroxyle « OH^- » et hydrogène « H^+ » et réagit avec la couche sensible (Eq. II.3). A partir de cette relation, nous pouvons voir clairement que la réaction des molécules d'eau avec la surface de la couche sensible libère des électrons, et que la conductance du capteur augmente. Nous pouvons ainsi considérer que l'humidité joue un rôle de gaz réducteur.



De nombreux travaux ont été menés pour réduire l’influence de ce paramètre. Des groupes de recherche ont choisi l’ajout de matériaux tels que le Palladium ou le Vanadium [102,105-106] à la couche sensible du capteur pendant la fabrication pour réduire l’effet de l’humidité.

Un autre groupe [107] a pu fabriquer un capteur de méthane insensible à l’humidité à base de SnO₂ dopé par le noir de platine fonctionnant à 550°C.

C. Delpha et al. [60] nous montrent l’effet de l’humidité (figure II.4). Pour prendre en compte ce paramètre, ils ont choisi une méthode basée sur le traitement mathématique, en considérant l’humidité comme un gaz réducteur appartenant à l’atmosphère étudiée. L’humidité constitue donc une famille d’individus dans la base de données d’apprentissage de leur système, utilisée ensuite par des méthodes de reconnaissance de formes telles que l’Analyse en Composantes Principales (ACP) et l’Analyse Factorielle Discriminante (AFD) afin d’obtenir une identification de leurs gaz cibles quel que soit le taux d’humidité. Nous utiliserons cette même méthode durant ce travail.

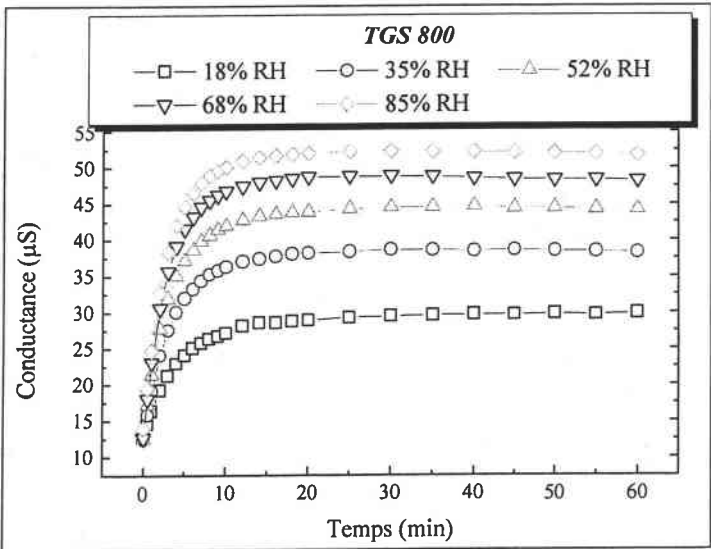


Figure II.4: Réponse de capteur TGS 800 à l’humidité

II.3.3. La dérive des capteurs

La dérive est un des facteurs connus [60,101,108] et les moins contrôlables des capteurs à base d’oxyde métallique. Cette dérive est de deux types : **la première à court terme** et **la deuxième à long terme**.

Il existe plusieurs origines à ces problèmes, parmi eux:

❖ à court terme

- la fluctuation de la température de la couche sensible (source d'alimentation électrique, température et arrivée du gaz)
- l'effet de changement du type de gaz (de réducteur H_2S à oxydant NO_2 ou l'inverse)
- la variation de la vitesse du débit gazeux

❖ à long terme

- l'arrêt puis la réutilisation du capteur
- le vieillissement et l'histoire du capteur
- les gaz très concentrés
- l'empoisonnement de la couche sensible par certains gaz nocifs pour elle

Le problème de dérive à court terme peut être en partie représenté par le point de début « G_0 : la conductance obtenue à la fin de la période de régénération ».

Afin de réduire l'effet de ces dérives sur les mesures, de nombreuses méthodes de prétraitement ont été utilisées [45,57,109-111], employant en général des valeurs différentielles ou relatives de la valeur stabilisée G_s par rapport à la valeur initiale G_0 .

Les travaux de C. Delpha et al. [60] exposent la dérive représentée par le décalage du début des réponses du capteur TGS-800 soit sous l'exposition de Forane (figure II.5-a) ou soit sous l'exposition de CO_2 (figure II.5-b), chaque mesure étant intercalée par une régénération de 1h.

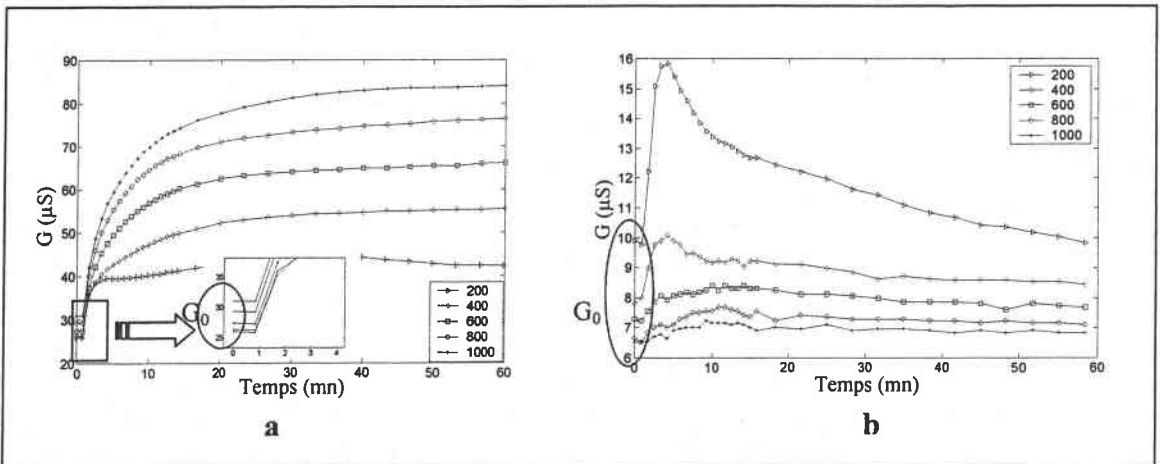


Figure II.5: Réponses temporelles du capteur TGS-800 en présence de; a) Forane, b) CO_2

Les travaux de F. Sarry et al. [101] nous montrent clairement (figure II.6) la dérive de G_0 produite entre des mesures successives après une exposition à un gaz réducteur (Forane) ou un gaz oxydant (dioxyde de carbone).

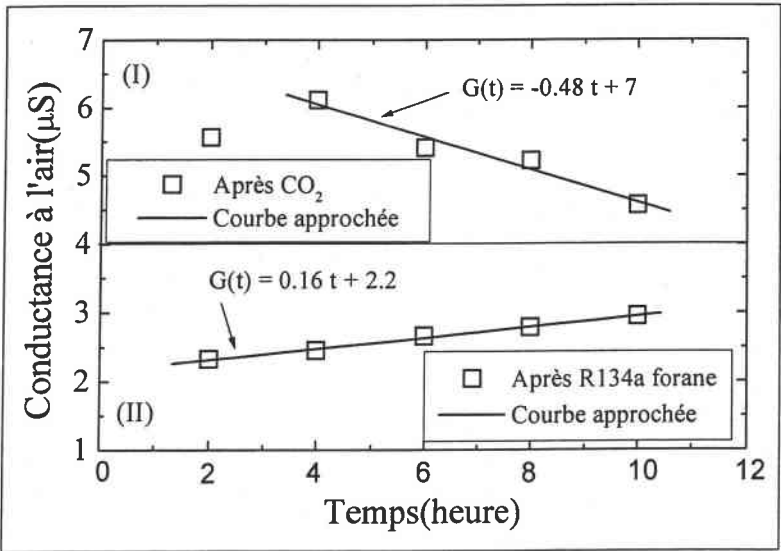


Figure II.6: Variation de la conductance initiale G_0

Nous remarquons que la régénération des capteurs reste un problème important à prendre en compte surtout pour un nez électronique à application environnementale sur site. Nous proposerons dans ce travail de prendre en compte cette dérive, non pas par un prétraitement destiné à corriger les mesures, mais en utilisant cette valeur initiale G_0 comme variable explicative dans la base de données d'apprentissage de notre système.

II.3.4. La sensibilité croisée

Bien que ciblés pour un gaz particulier, de par leur mécanisme de réponse aux atmosphères gazeuses, les capteurs à base d'oxyde métallique sont également sensibles à la présence de nombreux autres gaz. C'est le phénomène de sensibilité croisée.

F. Sarry [101] nous présente cet effet sur le capteur commercial TGS-832 (figure II.7). Sur cette figure, nous voyons la comparaison de comportement temporel de la conductance sous 1000ppm de gaz pur (Forane ou CO₂) et des mélanges Forane/CO₂ et CO₂/Forane dans des proportions 1000ppm/1000ppm, avec des ordres d'introduction de gaz différents. Ce capteur est évidemment bien plus sensible au Forane qu'au CO₂, mais nous notons une réponse aux mélanges Forane/CO₂, différente suivant l'ordre d'introduction des gaz.

En conclusion, la détection d'un gaz unique sur un site naturel ne peut se faire, d'une manière fiable, à l'aide d'un seul capteur. D'où l'utilisation de « nez électroniques », c'est-à-

dire de systèmes utilisant une matrice de capteurs tous différents les uns des autres, présentant une sensibilité croisée intéressante, associée à des méthodes d'analyse de données permettant d'obtenir une identification fiable des composants d'une atmosphère gazeuse complexe, ceci évidemment, à partir d'une base d'apprentissage suffisante.

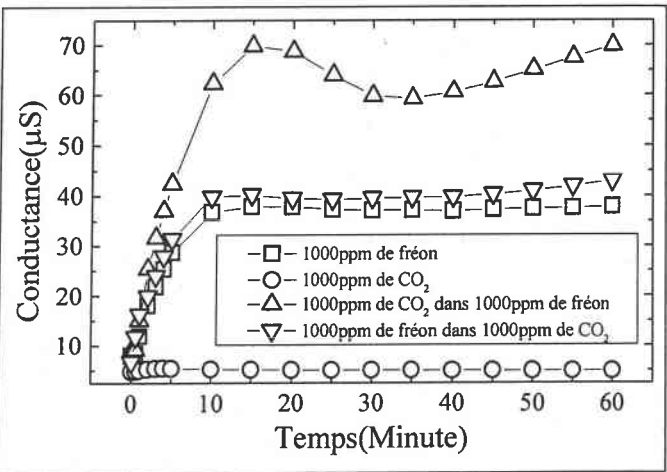


Figure II.7: Comparaison des réponses temporelles pour les différents gaz testés

II.3.5. La matrice de capteurs

Dans le cadre de notre travail, nous avons choisi une série de capteurs de gaz résistifs commerciaux de type TGS « Tagushi Gas Sensor » fournis par la société japonaise (tableau II.2) Figaro Engineering Incorporation (Annexe II). La fabrication de ces capteurs a débuté dans les années 60 pour une application destinée à la protection des explosions dues aux fuites de gaz dans les installations domestiques [102]. Leur fabrication a été ensuite diversifiée et ces capteurs sont devenus les plus répandus commercialement.

Capteur	Applications industrielles (gaz cible)
TGS-800	Contrôle de la qualité de l'air
TGS-813	Gaz combustible
TGS-822	Vapeurs de solvants
TGS-825	H ₂ S
TGS-832	Forane
TGS-2105	NO ₂

Tableau II.2: Série des capteurs choisis

Le montage d'utilisation de ces capteurs est très simple. Pour mesurer les variations de conductance dues à la présence d'un gaz, les capteurs sont placés dans un circuit en demi-pont (figure II.8).

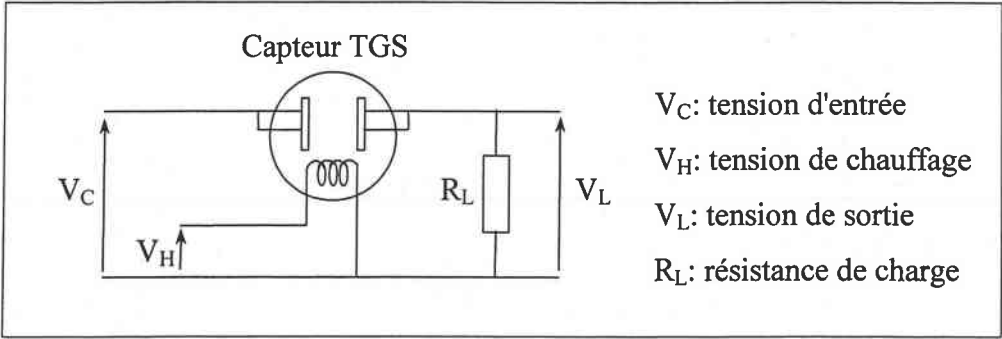


Figure II.8: Circuit de conditionnement d'un capteur TGS

Dans ce montage, les variations de la conductance G du capteur (Eq. II.4) sont traduites en variation de tension aux bornes d'une résistance de charge R_L .

$$G = \left[R_L \cdot \frac{V_C - V_L}{V_L} \right]^{-1} \quad (\text{Eq. II.4})$$

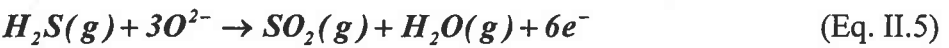
Avec V_C , la tension d'entrée, R_L , la résistance de charge, G , la conductance du capteur et V_L , la tension de sortie.

En fait, cette résistance de charge R_L sert également de protection contre les fortes consommations de puissance du capteur. Ainsi, sa valeur doit être judicieusement choisie pour obtenir les plus grandes variations de la tension de sortie dans la gamme de concentrations étudiée [102]. Ces variations de tension pourront alors être numérisées puis traitées.

L'équation II.4 nous permet de convertir les réponses des capteurs de la grandeur tension en la grandeur conductance du capteur.

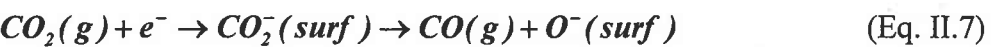
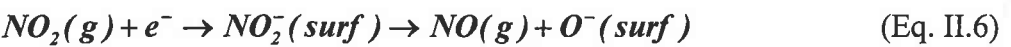
Dans la littérature, les réactions chimiques proposées dans le cas des gaz que nous avons choisis [1,60,101,112-113] sont traduites par les équations suivantes:

- dans le cas de H_2S :



Ce gaz étant réducteur, cette équation montre bien la libération d'électrons de conduction.

- dans le cas de NO_2 et CO_2 :



Ici, les électrons de conduction sont captés par NO_2 ou CO_2 , et il y a formation de liaisons oxygène de surface.

III. Dispositif expérimental

Plusieurs types de dispositifs peuvent être mis en œuvre [114-115]. Ils se distinguent par l'introduction de l'échantillon gazeux.

- ❖ Le premier type est **un dispositif ouvert** [114] très simple. La substance odorante se trouve dans un cristalliseur ouvert, la matrice de capteurs étant située au-dessus (figure II.9-a). C'est un dispositif très facile à réaliser, mais qui présente beaucoup d'inconvénients. Car la détection de l'effluent gazeux n'est pas répétitive et peut être faussée par plusieurs grandeurs interférentes telles que les paramètres atmosphériques (variations de l'humidité, de la température ou de la vitesse de l'effluent) ou encore par d'autres gaz ou polluants contenus dans l'air (parfums, fumées de cigarettes,...).
- ❖ Le deuxième type est **un dispositif statique** [40,109]. Il se compose d'une enceinte hermétique de verre, de téflon ou d'acier inoxydable, inerte aux gaz étudiés, dans laquelle se trouvent la matrice de capteurs et le ventilateur (figure II.9-b). Une seringue est utilisée pour injecter dans l'enceinte les gaz étudiés. Les avantages d'un tel dispositif sont la simplicité et le faible prix de sa réalisation. Mais il faut porter une attention particulière au volume de l'enceinte car il faut la choisir assez grande pour obtenir une concentration gazeuse presque constante durant la mesure, ce qui implique des problèmes liés aux temps d'équilibre et de diffusion gazeuse, et ainsi que de répétition des mesures.
- ❖ Le troisième type est **un dispositif dynamique** [40,116-117]. Il se compose d'une matrice de capteurs soumise sans interruption à un courant d'effluent gazeux permanent. Ce courant gazeux est contrôlé par des débitmètres massiques dans une enceinte hermétique avec une entrée et une sortie de gaz (figure II.9-c). Ce type de dispositif offre l'avantage d'être rapide, de contrôler les paramètres expérimentaux, et de faire des mesures reproductibles et fiables. Notre système expérimental est basé sur ce principe.

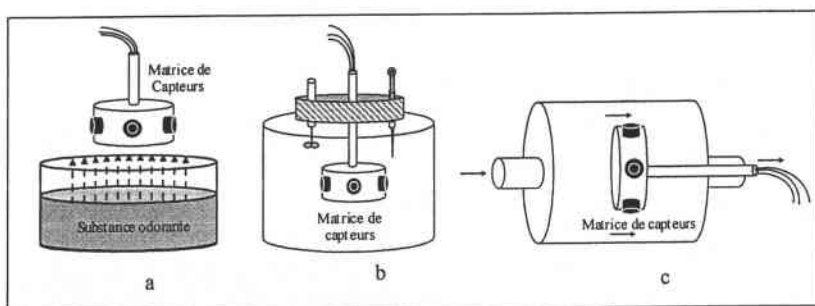


Figure II.9: Dispositif expérimental; a) ouvert, b) statique, c) dynamique

L'ensemble du dispositif expérimental réalisé dans le cadre de ce travail a été conçu avec des matériaux inerts aux gaz étudiés afin d'éviter tous les phénomènes d'adsorption, de

désorption et de réaction avec les gaz étudiés. Il se compose de deux parties principales (figure II.10 et 11):

- 1. l'unité de mesures,
- 2. les unités d'acheminement de gaz et de l'air humidifié à taux variable.

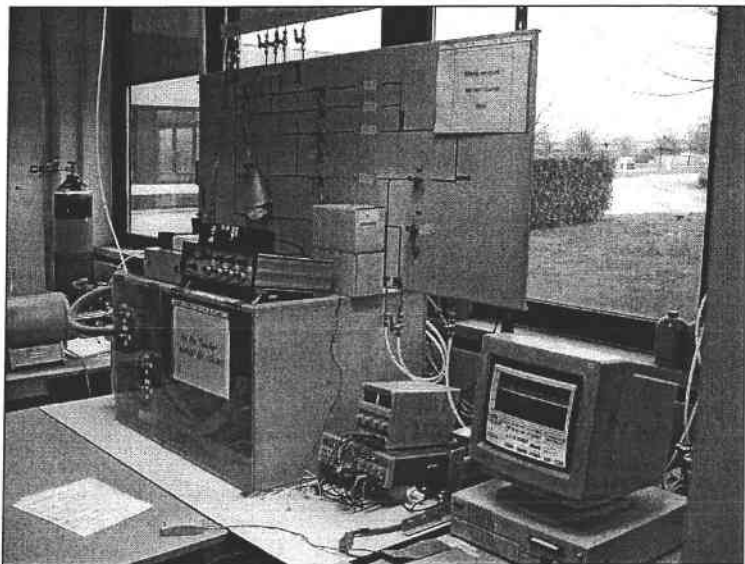


Figure II.10: Dispositif expérimental utilisé

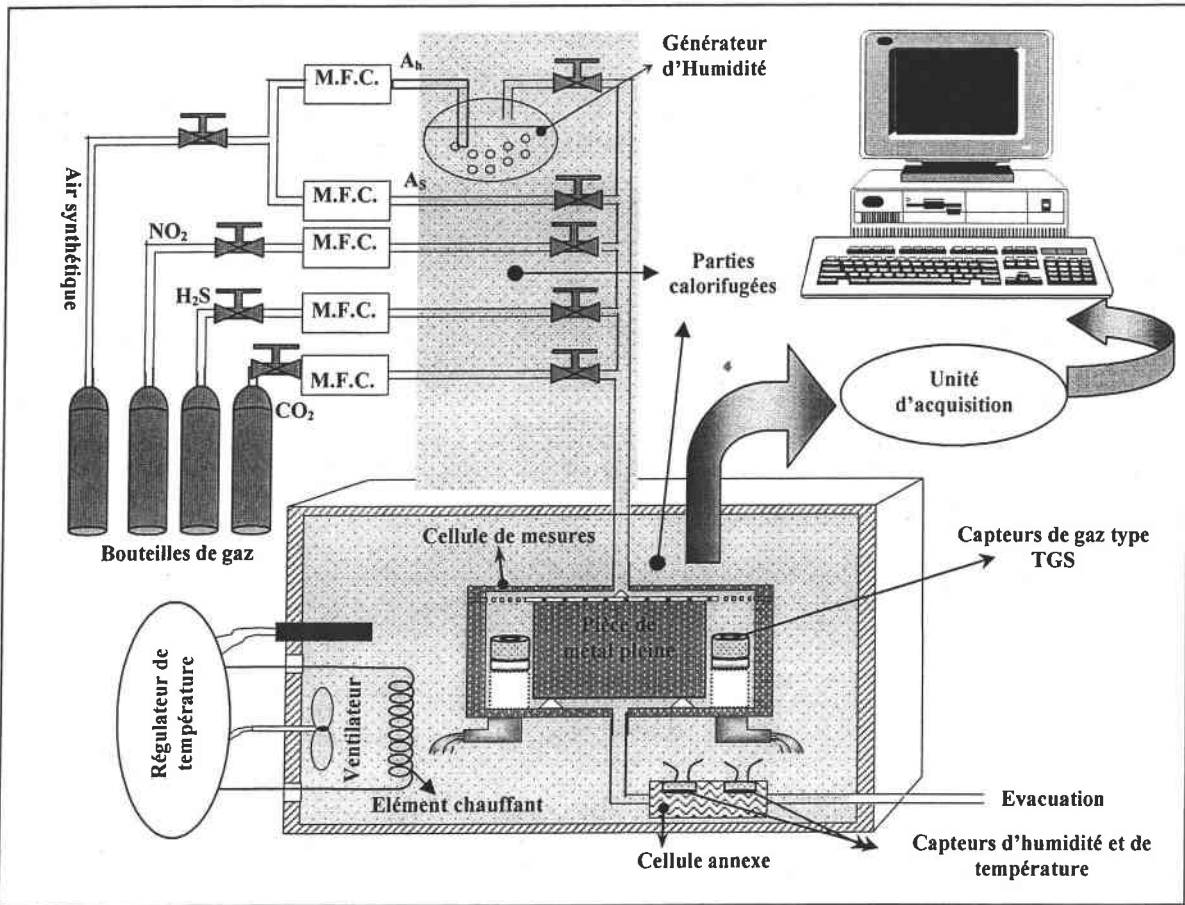


Figure II.11: Schéma du dispositif expérimental

III.1. L'unité de mesures

La cellule de mesure est une partie très importante car elle va accueillir la matrice de capteurs de gaz à caractériser. Il en existe plusieurs types (rectangulaire, cylindrique ...) [118-119].

Nous avons opté pour une forme cylindrique dans laquelle les capteurs se placent sur un plan perpendiculaire à l'axe central du cylindre, face à l'entrée de gaz, ce qui permet de soumettre tous les capteurs à une situation identique d'exposition au gaz.

Elle a été conçue en « acier inoxydable 316L » (figure II.12), matériau inerte aux gaz.

Les six capteurs TGS étudiés y sont disposés régulièrement en cercle sur la périphérie (figure II.13). Une pièce centrale pleine est placée au centre de la cellule afin d'en réduire le volume à 370cm^3 . Au sommet de cette pièce, une forme conique a été conçue afin de permettre de guider l'effluent gazeux vers les capteurs. Sur cette pièce centrale est placée une grille qui permet d'obtenir un flux laminaire du gaz à analyser, afin que tous les capteurs soient soumis aux mêmes conditions expérimentales.

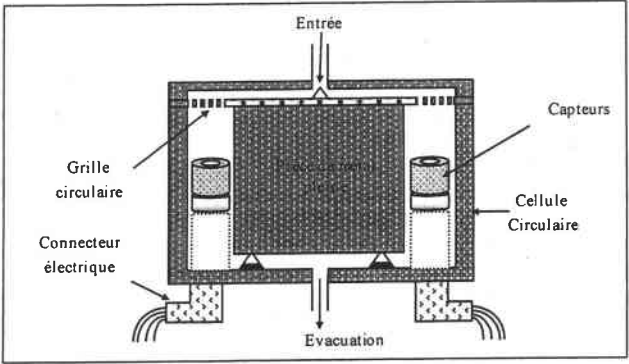


Figure II.12: Schéma de la cellule de mesure

Compte tenu du volume (370cm^3) et du débit (100ml/mn) choisi, il est alors possible d'obtenir un remplissage de la cellule en 4mn. Ce débit a été choisi afin de ne pas perturber la température de fonctionnement des capteurs, et d'obtenir une réponse de rapidité acceptable.

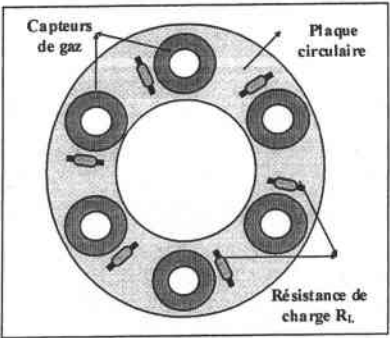


Figure II.13: Matrice de capteurs

La matrice de capteurs est connectée à l'alimentation électrique de commande V_C et de chauffe V_H et à l'unité d'acquisition à l'aide de deux connecteurs électriques étanches.

Un capteur commercial de température de type **LM35CZ** fourni par la société **National semi-conducteur** et un capteur capacitif commercial d'humidité de type **HS1101** fourni par la société **Humirel** se trouvent dans la petite cellule annexe située à la sortie de la cellule de mesures. Ces deux capteurs sont isolés des autres afin d'éviter un échauffement par les capteurs de type TGS dont la température de fonctionnement est de l'ordre de 350 à 450°C.

Un ordinateur équipé d'une carte d'acquisition de données **Lab-PC+ « National Instruments »** [137] recueille les réponses temporelles des capteurs à une cadence d'échantillonnage de 1s.

Afin de contrôler la température de l'environnement des capteurs et donc la température de gaz à analyser, la cellule de mesures est placée dans une enceinte dont la température est contrôlée à 33°C (figureII.14). En fait selon le chapitre I, toute variation de la température de l'effluent gazeux constituant l'environnement des capteurs implique une dérive de la réponse de ces derniers [60]. C'est pour éviter ce phénomène ainsi que la condensation due à la présence d'humidité que nous avons mis au point ce dispositif.

L'unité de régulation de température est composée de trois parties:

- 1. Une sonde à résistance (Pt100)
- 2. Un régulateur de température (**de type JUMO dTRON 16.1**) de type **PID**
- 3. Un élément chauffant et un ventilateur pour assurer l'homogénéité de température.

III.2. Les unités d'acheminement de gaz et d'humidité.

Dans le cadre de ce travail, quatre bouteilles de gaz fournies par la société **Air Products** sont utilisées, dont les compositions et les concentrations sont montrées dans le tableau II.3.

Bouteille	Composition
Air zéro synthétique sec	20% d'oxygène + 80% d'azote
Sulfure d'hydrogène	100 ppm de H ₂ S dans l'air sec
Dioxyde d'azote	100 ppm de NO ₂ dans l'air sec
Dioxyde de carbone	10000 ppm de CO ₂ dans l'air sec

Tableau II.3: Bouteilles de gaz utilisées

L'acheminement est assuré par un système de tubes et de vannes en acier inoxydable. Les débits gazeux sont contrôlés à l'aide de débitmètres massiques [138] de la société **Brooks Instrument** de type **5850TR**.

Un générateur d'humidité permet d'humidifier les mélanges gazeux de 0% à 100% d'humidité relative. Ce générateur d'humidité, conçu sur le principe du bulleur gazeux, est essentiellement constitué d'une enceinte étanche calorifugée en acier inoxydable contenant de l'eau distillée maintenue à température constante 30°C à l'aide d'une résistance chauffante contrôlée par un régulateur de température (figure II.14) de type **JUMO dTRON 16.1** et une sonde à résistance « Pt100 ».

L'humidificateur utilisé se base sur le principe de la division d'un courant d'air sec en deux parties. La première partie « $A_{1\text{-sec}}$ » est introduite à débit constant contrôlé pour un taux d'humidité donné. Cet air va buller, se charger en humidité, pour obtenir en sortie de l'air saturé « $A_{\text{Saturé}}$ » en vapeur d'eau. La deuxième partie d'air sec « $A_{2\text{-sec}}$ » est mélangée à l'air saturé permettant de générer de l'air humide au taux d'humidité désiré.

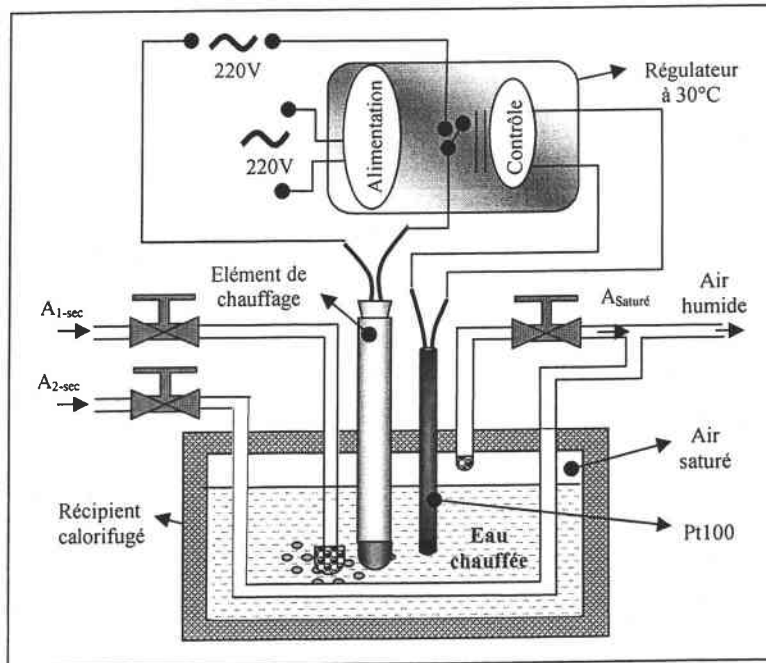


Figure II.14: Générateur d'humidité

Afin d'éviter des problèmes de condensation, tous les matériaux et l'environnement situés après ce générateur doivent être maintenus à une température de 33°C supérieure à celle de l'air humide qui est de 30°C. Ce dispositif nous permet d'humidifier l'effluent gazeux à des teneurs d'humidité relative bien contrôlées. Pour nos applications nous utilisons des taux

d’humidité de 0, 30, 50 et 68%. Nous avons choisi le taux maximal de 68% afin d’éviter la détérioration rapide des capteurs causée par des expositions longues et répétitives à des gaz très humides.

Ce système d’humidification réalisé par notre laboratoire [60] a été étalonné pour un débit total de gaz fixé à 100ml/mn à l'aide d'un hygromètre à condensation.

IV. Mise en œuvre expérimentale et protocole de mesures

IV.1. Pré-chauffage

Tous les capteurs sont soumis à une tension de chauffage V_H de 5 volts pour la série de capteurs TGS-8XX et 7 volts pour le capteur TGS-2105 (Annexe II) et une tension de commande V_C de 10 volts pendant 15 jours en continu afin de stabiliser leur couche sensible et garantir une bonne répétitivité de mesures [120].

IV.2. Conditions expérimentales

- le flux gazeux est fixé à 100ml/mn pour toutes les mesures
- la durée de passage du flux gazeux et de la régénération est de 50mn
- la tension de chauffage V_H des capteurs est 5 volts pour les capteurs TGS-8XX et 7 volts pour le capteur TGS-2105
- la tension de commande V_C de tous les capteurs est de 10 volts
- les concentrations des gaz étudiées se trouvent dans le tableau II.4
- la température de l’eau distillée dans l’humidificateur est fixée à 30°C
- la température de l’air ambiant de l’enceinte de mesure est fixée à 33°C

Gaz	Concentration étudiée
H ₂ S	1,3 ,5 ,7 ,9 et 11 (ppm)
NO ₂	1, 2, 3, 4 et 5 (ppm)
Humidité	0, 30, 50, 68 (%)
CO ₂	500 (ppm)

Tableau II.4: Concentrations des gaz étudiées (valeurs usuelles de la pollution industrielle)

IV.3. Protocole de mesures

Une fois la vérification terminée, nous commençons les mesures par une journée de passage d’air sec synthétique pour bien stabiliser la couche sensible des capteurs aux

conditions de travail et bien éliminer les possibles traces gazeuses de tous les tubes et de la cellule de mesure.

Nous effectuons la caractérisation selon un protocole de mesures bien établi. Chaque cycle, qui dure une journée expérimentale complète, a le rythme suivant:

1. Passage du gaz étudié cette journée à une forte concentration pour activer la couche sensible des capteurs.
2. Passage d'air synthétique sec pour régénérer les capteurs.
3. Passage du gaz de référence de cette journée, il existe trois gaz de référence: air synthétique sec, air synthétique humide, l'air synthétique humide contenant 500ppm de CO_2 .
4. Passage du mélange gazeux étudié, à la plus faible concentration.
5. Régénération des capteurs par l'air de référence.
6. Répétition des étapes 4 et 5 par ordre croissant de concentration du mélange gazeux.
7. Passage d'air synthétique sec pur pour régénérer les capteurs en fin de journée.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord présenté le principe de fonctionnement des capteurs choisis pour notre travail. Nous avons particulièrement insisté sur les paramètres influents qui peuvent fausser les mesures, et les moyens pour les minimiser. Dans une seconde partie, nous avons décrit le dispositif expérimental mis au point, puis défini très précisément le protocole de mesures adopté pour la caractérisation des capteurs.

Chapitre III

***Caractérisation des capteurs
aux gaz cibles H_2S et NO_2***

I. Introduction

Cette caractérisation consiste en l'étude du comportement des capteurs aux gaz cibles, afin de déterminer leurs caractéristiques dynamiques et statistiques, telles que la sensibilité aux gaz, que l'on sait non linéaire, le temps de réponse, la dérive, la reproductibilité ...

Elle sera effectuée suivant trois atmosphères de référence, et pour différentes concentrations des gaz cibles (H_2S et NO_2) seuls ou en mélanges. Les concentrations utilisées correspondent aux concentrations mesurées près des sources émissives industrielles. Les atmosphères étudiées dans ce chapitre correspondent aux airs de références (air sec, air humide, air humide + CO_2), H_2S (H_2S sec, H_2S humide, H_2S humide + CO_2) et NO_2 (NO_2 sec, NO_2 humide, NO_2 humide + CO_2).

Pour permettre l'évaluation de ces caractéristiques, nous avons extrait des réponses temporelles en conductance quatre variables représentatives et non redondantes.

Dans ce chapitre, nous présenterons pour chaque type d'atmosphère gazeuse étudiée les réponses temporelles des six capteurs, suivies des évolutions des variables représentatives. Il nous a semblé essentiel de faire cette présentation, car ce sont les variables représentatives qui sont employées pour l'identification des atmosphères gazeuses à l'aide de l'analyse de données. D'autre part, la dispersion des mesures est présentée sous forme d'histogrammes, ce qui permet de vérifier si l'on peut assimiler cette dispersion à une loi gaussienne, nécessaire pour l'analyse de données.

Nous avons choisi deux capteurs dédiés à nos gaz cibles, le TGS-825 pour H_2S , et le TGS-2105 pour NO_2 , de technologie différente par rapport aux autres capteurs de la matrice. Les quatre capteurs TGS-800, 813, 822, et 832 sont dédiés à la détection de différents gaz de pollution de type réducteur.

Chaque mesure est répétée plusieurs fois pour tester la reproductibilité des mesures et créer une base d'apprentissage de taille suffisante pour une identification fiable.

II. Variables représentatives

Les variables représentatives choisies tiennent compte du comportement dynamique ou du comportement statique de la réponse temporelle des capteurs. Dans les précédents travaux réalisés au laboratoire [60,101], ces variables représentatives (sauf le pic) ont été sélectionnées (figure III.1) et validées. Leur non redondance a été démontrée.

Nous avons essayé d'autres variables représentatives comme les résistances normalisées, mais elles ne donnaient pas un résultat aussi bon.

1. La conductance de référence G_0 : valeur de la conductance prise au début de la mesure sous atmosphère gazeuse à étudier. Elle nous permet de prendre en compte la dérive à court terme des capteurs, et donc la qualité de la phase de régénération, quelle que soit l'atmosphère de référence. D'autre part, étant donné notre protocole de mesures, elle peut prendre des valeurs bien différentes suivant l'atmosphère de référence utilisée.
2. La pente de conductance dG/dt : valeur prise durant la phase dynamique, calculée durant les premières minutes de la réponse aux gaz.
3. La conductance stabilisée G_s : valeur de la conductance après stabilisation de la réponse obtenue à environ 50mn pour toutes les atmosphères gazeuses étudiées.
4. Le temps Pic: valeur du temps d'apparition d'un pic minimum en conductance, observé sur la réponse en conductance en présence de H_2S pour une concentration supérieure à 3ppm [121-122].

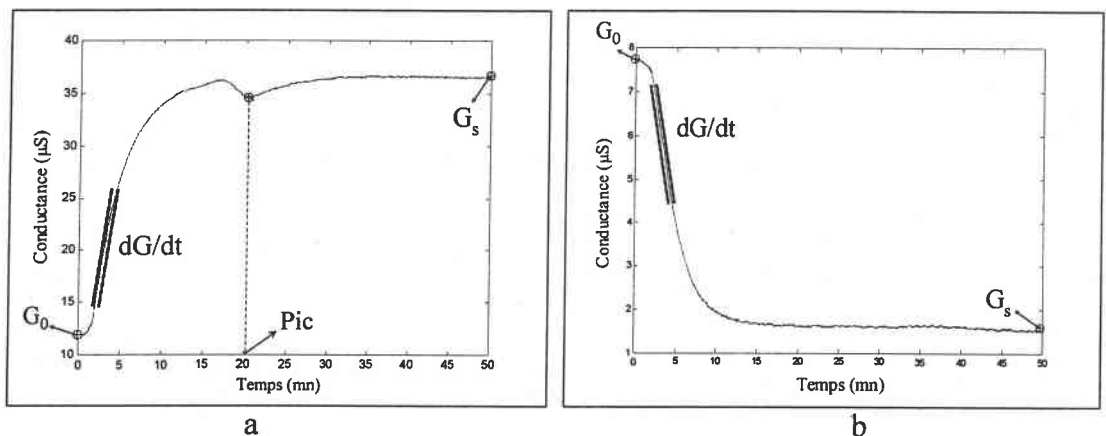


Figure III.1: Variables représentatives sélectionnées sur la réponse temporelle des capteurs
a) pour la réponse à H_2S b) pour la réponse à NO_2

Lors d'une mesure sous atmosphère gazeuse (50mn) les signaux des capteurs sont numérisés et enregistrés à la cadence d'échantillonnage de 1s. Le fichier initial obtenu dispose donc au total de 18000 (3000×6 capteurs) valeurs représentant des tensions numérisées (V_L) sur un format 12 bits non signé, prélevées aux bornes de la résistance de charge (R_L) de chacun des 6 capteurs (cf figure II.9).

Les variables G_0 et G_s correspondent aux parties stables de la réponse. Elles sont obtenues par un moyennage des 20 premiers (G_0) et 20 derniers (G_s) points du fichier de mesure en conductance.

La variable dG/dt est déterminée en appliquant la méthode des moindres carrés sur un intervalle de 200 secondes (200 points) à partir du point de départ de la réponse. Ce point correspond au 1% de la valeur de la conductance stabilisée G_s .

La recherche du temps d'apparition de la variable Pic est une méthode comparative, basée sur la recherche d'une valeur minimale suivant une première valeur maximale.

III. Comportement des capteurs aux atmosphères de référence

Nous avons utilisé trois atmosphères de référence différentes, l'air synthétique sec, l'air synthétique humide, et l'air synthétique humide additionné de 500ppm de CO₂. Ces atmosphères de référence ont été choisies afin de bien mettre en évidence l'effet sur les capteurs de l'humidité seule, puis de l'humidité avec du dioxyde de carbone, toujours présent dans l'atmosphère terrestre. **Ces deux effets doivent être distingués de l'effet des gaz cibles.**

III.1. Comportement à l'air sec

Dans des travaux précédents [101] nous avons montré qu'il était important de maintenir les capteurs à leur température de fonctionnement, et sous atmosphère inerte (air synthétique sec), en dehors des mesures de caractérisation. Nous avons systématiquement prélevé la valeur de la conductance des capteurs à l'air sec au début de chaque journée de mesures. Les valeurs G_i de cette conductance initiale de la journée nous permettent de suivre la dérive, et donc le vieillissement des capteurs. Hormis le capteur TGS-832, qui montre une dispersion aléatoire notable, les cinq autres capteurs présentent une faible dérive sur pratiquement une année de mesures (figure III.2).

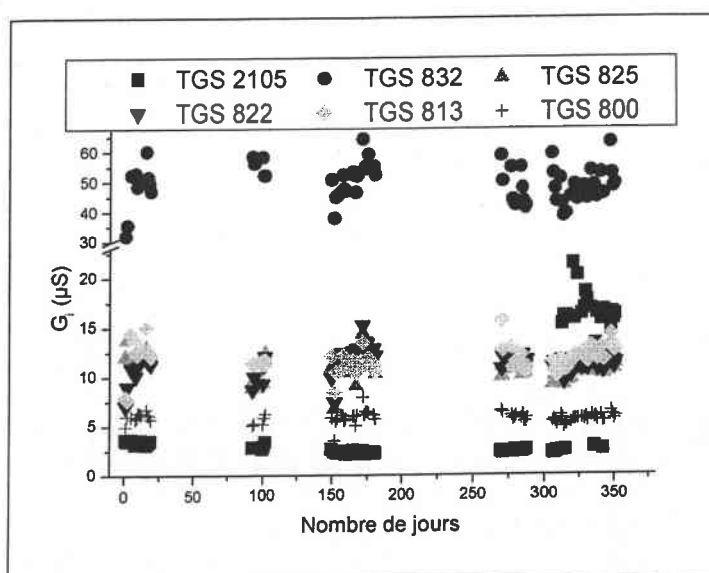


Figure III.2: Dérive de la réponse des capteurs sous air sec

III.2. Comportement à l'air humide

Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre précédent, l'humidité a une forte influence sur les capteurs à base d'oxyde métallique, qui peut gêner ou même masquer la réponse à certains gaz.

Nous avons choisi d'utiliser trois différents taux d'humidité relative: 30, 50, 68%, ce qui correspond à des taux qui existent couramment. Selon des travaux précédents [60], nous savons que l'humidité a un effet "réducteur" sur les capteurs: la conductance augmente au moment de l'exposition à l'humidité, pour se stabiliser au bout d'environ 30mn (figure III.3).

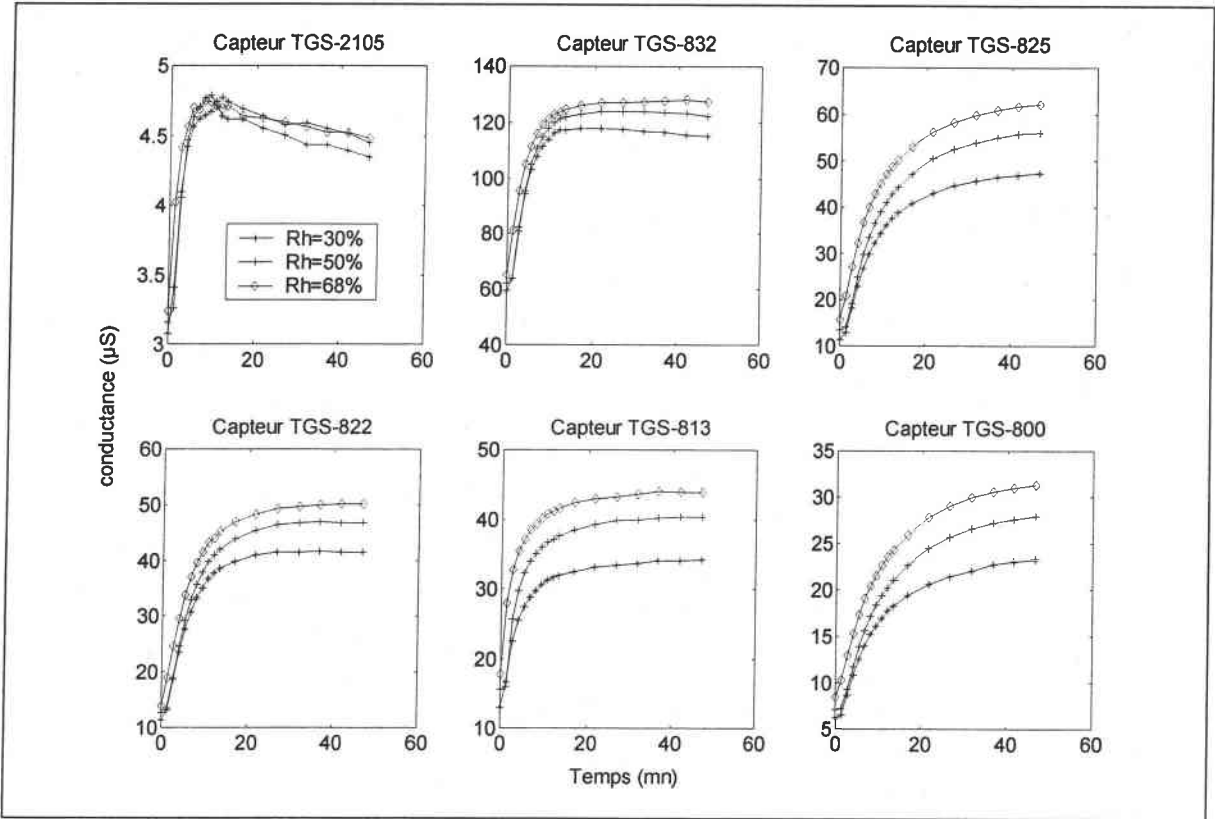


Figure III.3: Réponse temporelle en conductance des six capteurs étudiés en présence d'air humide pour différents taux d'humidité

Nous avons étudié l'effet de l'humidité sur les variables représentatives G_0 , G_S et dG/dt (figure III.4). La conductance de référence G_0 augmente très légèrement ce qui montre la faible dérive à court terme, due à une régénération suffisante. La conductance stabilisée G_S et la pente dynamique de conductance dG/dt augmentent pour tous les capteurs avec le taux d'humidité, ce qui montre bien l'effet "réducteur" de l'humidité, à l'exception du capteur TGS-2105, qui répond très faiblement à l'humidité.

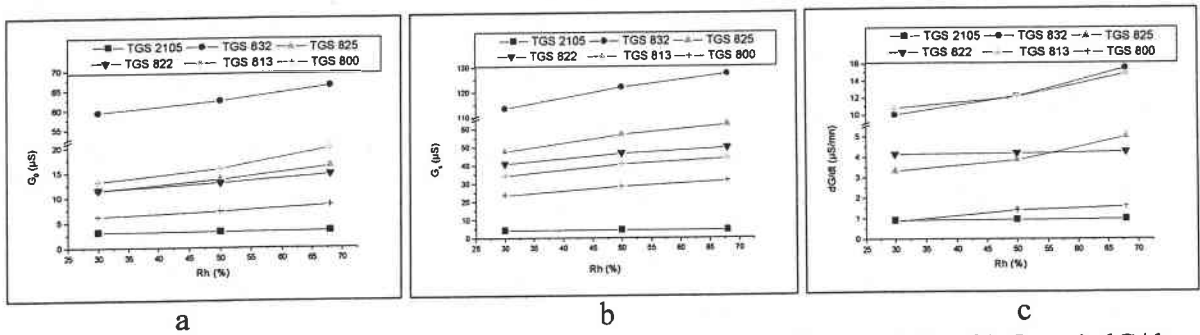


Figure III.4: Effet de l'humidité sur les variables représentatives; a) G_0 , b) G_S , c) dG/dt

En ce qui concerne la dérive à long terme, les valeurs de référence G_i en fonction du temps (figure III.5) nous montrent une légère décroissance. C'est encore le capteur TGS-832 qui présente la plus forte dispersion.

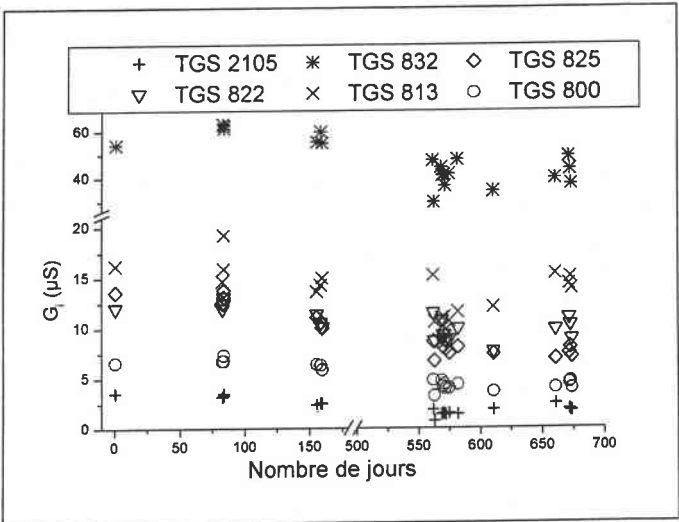


Figure III.5: Dérive de la réponse des capteurs sous air humide (50%HR)

III.3. Comportement à l'air humide contenant 500ppm de dioxyde de carbone

Cette atmosphère de référence s'approche le plus des conditions environnementales. Nous avons donc choisi un taux moyen de CO_2 , en tenant compte que les capteurs utilisés sont peu sensibles à ce gaz [60].

Comme pour l'exposition à l'air humide seul, la réponse des capteurs présente un caractère réducteur (figure III.6). Nous obtenons des valeurs légèrement plus faibles que celles obtenues pour l'air humide seul, ce qui est certainement dû à la présence du dioxyde de carbone, à l'effet oxydant antagoniste.

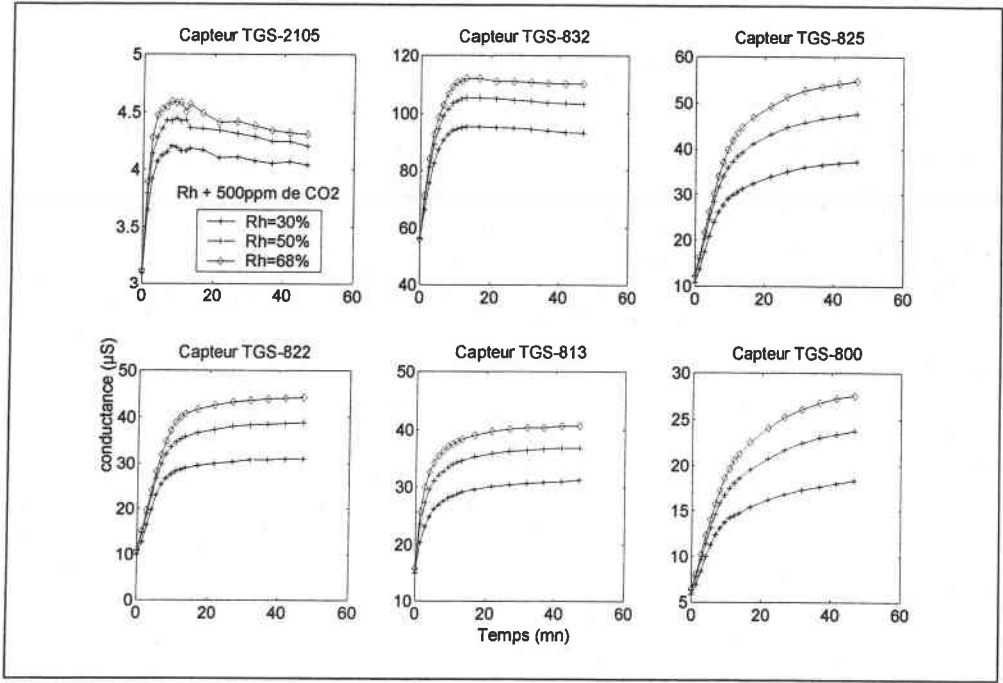


Figure III.6: Réponse temporelle en conductance des six capteurs étudiés en présence d'air humide contenant 500ppm de CO₂

La variation des variables représentatives (figure III.7) est légèrement plus faible que dans le cas humidité seule.

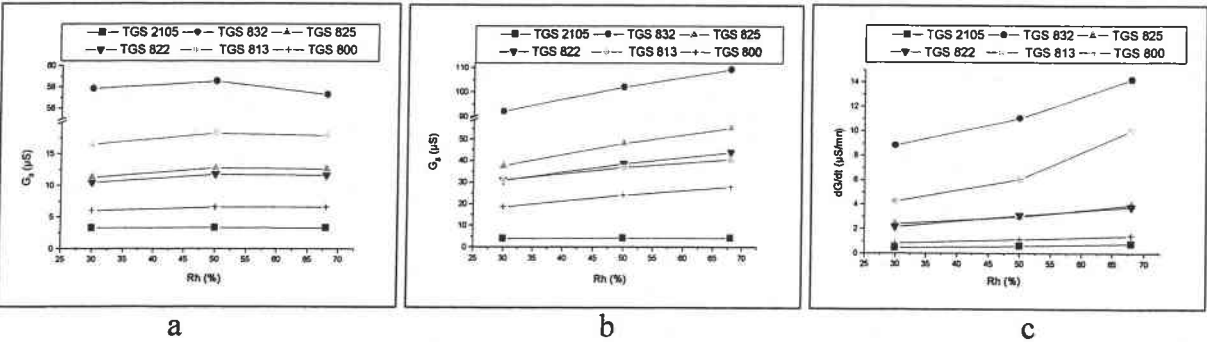


Figure III.7: Effet de l'atmosphère humide contenant 500ppm de CO₂ sur les variables représentatives: a) G_0 , b) G_s , c) dG/dt

Nous possédons assez de mesures (105) pour représenter une étude de leur dispersion. On peut observer une allure quasi-gaussienne des trois variables représentatives pour tous les capteurs. La figure III.8 présente la dispersion pour le TGS-2105 (dédié à NO₂) et 825 (dédié à H₂S).

Pour les deux capteurs, quel que soit le taux d'humidité, la valeur moyenne de G_0 est quasiment identique, la régénération entre deux mesures est bien faite. Pour le capteur TGS-2105, les valeurs moyennes de G_s et dG/dt sont, aussi, quasiment identiques d'un taux à l'autre, ce qui montre la faible influence de l'humidité sur ce capteur. Alors que le capteur

TGS-825 montre bien l'augmentation avec le taux d'humidité de G_s et dG/dt , et donc l'aspect réducteur de l'humidité. Les quatre autres capteurs ont un comportement analogue à celui du TGS-825.

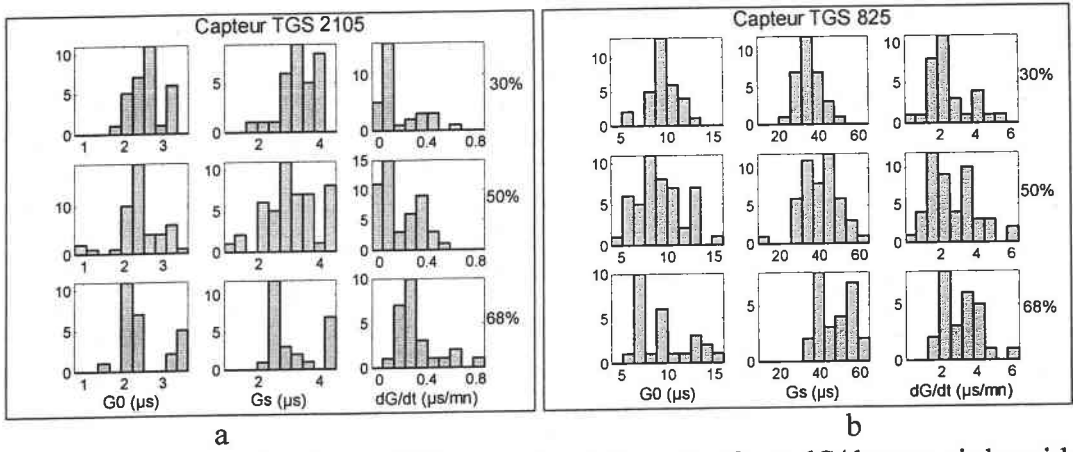


Figure III.8: Dispersion des variables représentatives G_0 , G_s et dG/dt sous air humide contenant 500ppm de CO_2 ; a) pour le capteur TGS-2105, b) pour le capteur TGS-825

La dérive à long terme en fonction du temps est semblable à celles observées pour les deux précédentes atmosphères de référence (figure III.9), c'est-à-dire faible pour cinq capteurs, et plus importante pour le TGS-832.

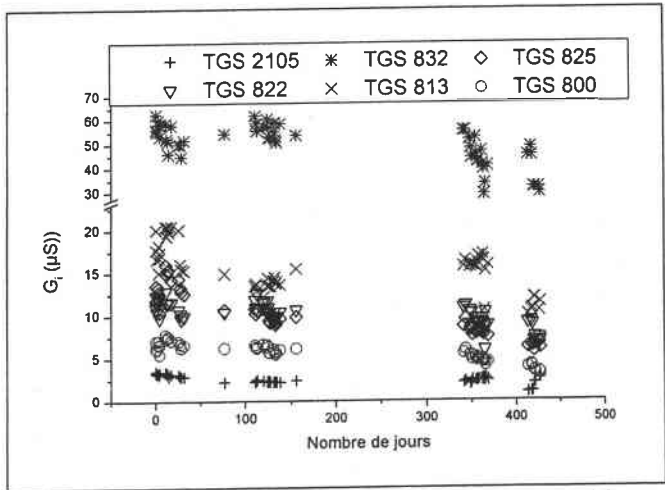


Figure III.9: Dérive des capteurs sous air humide contenant 500ppm de CO_2 (50%HR)

IV. Comportement des capteurs au premier gaz cible H_2S

Pour l'étude du comportement des capteurs en présence de H_2S , nous avons utilisé les trois atmosphères précédemment décrites: air synthétique sec, air synthétique humide, air synthétique humide +500ppm de CO_2 . Pour chacune de ces atmosphères, nous avons étudié le comportement temporel de la matrice de capteurs en fonction de la concentration de gaz

appliquée (1 à 11ppm par pas de 2ppm), ainsi que l'évolution de ses réponses permanente puis dynamique.

IV.1. Air sec

Comme H₂S est un gaz réducteur, la conductance de la couche sensible doit augmenter en sa présence. Sur la figure III.10, nous remarquons que tous les capteurs répondent avec une bonne sensibilité à l'ensemble des concentrations choisies de H₂S. Nous observons tout d'abord une phase dynamique avec augmentation rapide de la conductance. Pour la concentration de 1ppm, la conductance se stabilise d'une manière uniforme. Pour les autres concentrations, nous observons une diminution de la conductance, sous forme d'un "pic minimum" [121-122], qui croît ensuite pour parvenir à sa valeur stabilisée. Ceci est bien vérifié pour les concentrations supérieures à 3ppm. Pour cette dernière concentration, le temps d'apparition du pic est très proche du temps de fin de mesure, la stabilisation n'est pas complètement atteinte.

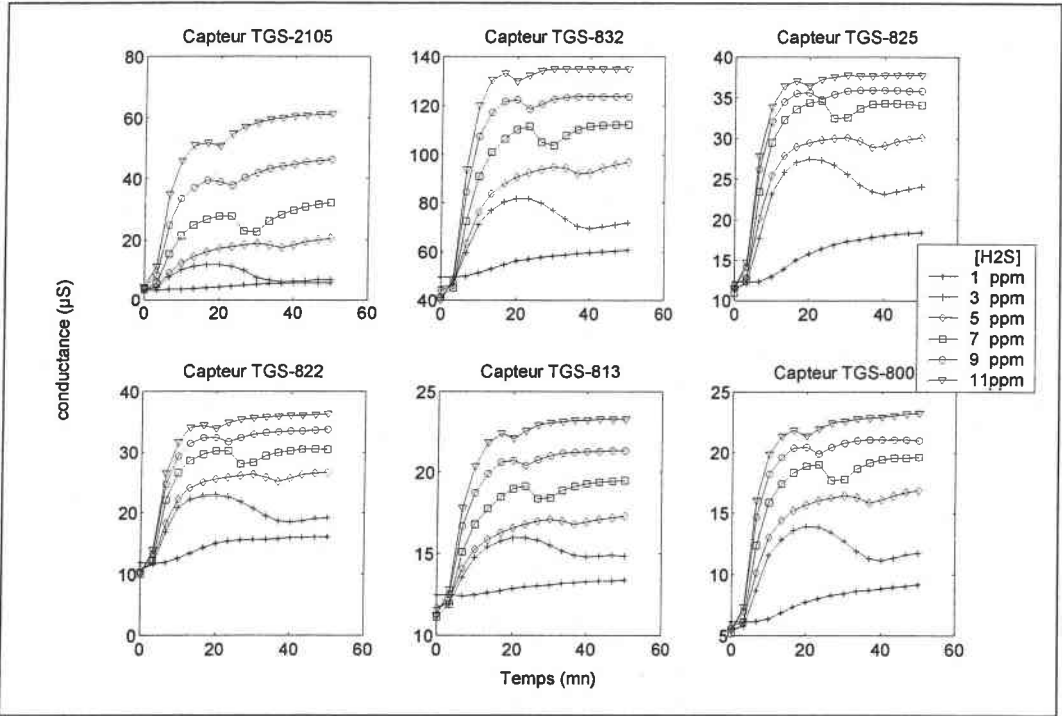


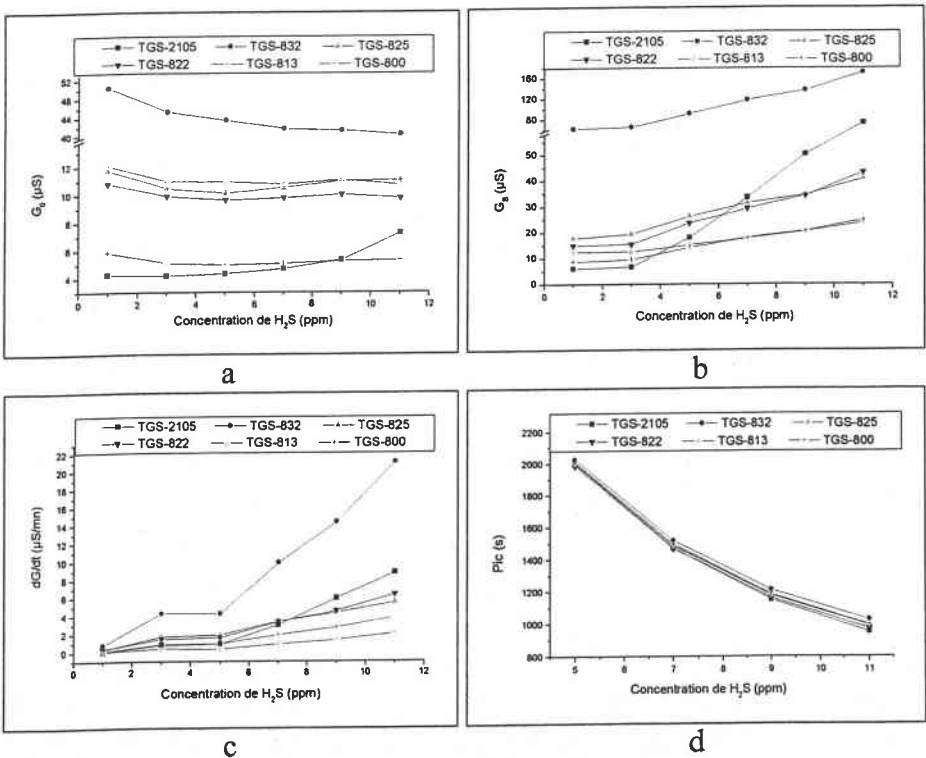
Figure III.10: Réponse temporelle en conductance des six capteurs étudiés selon la concentration de H₂S dans l'air synthétique sec

Ce pic n'a jamais été décrit dans la littérature. En interchangeant les conduites de gaz, nous avons contrôlé que c'était bien dû à la présence de H₂S, et non à une conception spécifique de la rampe de gaz.

IV.1.1. Etude des variables représentatives

Pour H_2S , nous avons quatre variables représentatives, G_0 , dG/dt , G_s , déjà utilisées, et Pic, temps d'apparition du pic spécifique de H_2S (figure III.11). La dérive à court terme des capteurs pendant une journée de mesures, représentée par G_0 , se traduit par une très légère diminution dont l'amplitude est faible par rapport à la valeur de leur conductance stabilisée G_s , pour les cinq capteurs autres que le TGS-2105. Nous avons une légère augmentation pour ce dernier, dédié au dioxyde d'azote NO_2 . Dans tous les cas, ces faibles dérives de G_0 nous montrent que la durée de régénération des capteurs est suffisante. Les deux variables G_s et dG/dt croissent sensiblement en fonction de la concentration utilisée, ce qui correspond bien à l'aspect réducteur de H_2S , mais parfois d'une manière non linéaire, surtout pour les concentrations de 1 et 3ppm.

En ce qui concerne le pic caractéristique de H_2S , nous constatons que son temps d'apparition décroît quand la concentration augmente. Le pic n'étant bien visible qu'à partir de 5ppm de H_2S , les variations de ce paramètre ne sont présentées qu'à partir de cette concentration. D'autre part, nous obtenons exactement la même courbe pour tous les capteurs. La variable Pic est donc indépendante du type de capteurs.



Nous avons remarqué pour les six capteurs un comportement assez homogène des variables représentatives G_s , dG/dt , Pic , en fonction de la concentration, à partir de 5ppm. Ceci nous a incités à chercher une loi mathématique pour ce comportement (figure III.12). La variation de la conductance stabilisée suit une loi non linéaire [60,101-102,123-124] du type:

$$G_s = A.[H_2S]^B$$

où A et B sont des constantes dépendantes à la fois du type de capteur et du gaz considéré, et $[H_2S]$ est la concentration de H_2S .

Par contre la réponse dynamique des capteurs représentée par dG/dt suit un comportement quasi linéaire en fonction de la concentration [60,101], caractéristique d'un gaz réducteur. Son étude s'avèrera intéressante en vue d'une estimation rapide de la concentration de H_2S [125].

En ce qui concerne la variable Pic , son comportement se modélise suivant la relation [121]:

$$Pic = 8647.[H_2S]^{-0.91}$$

Nous voyons ici que les constantes de modélisation sont identiques pour les six capteurs, ce qui montre bien que le temps d'apparition du pic est caractéristique de la concentration de H_2S .

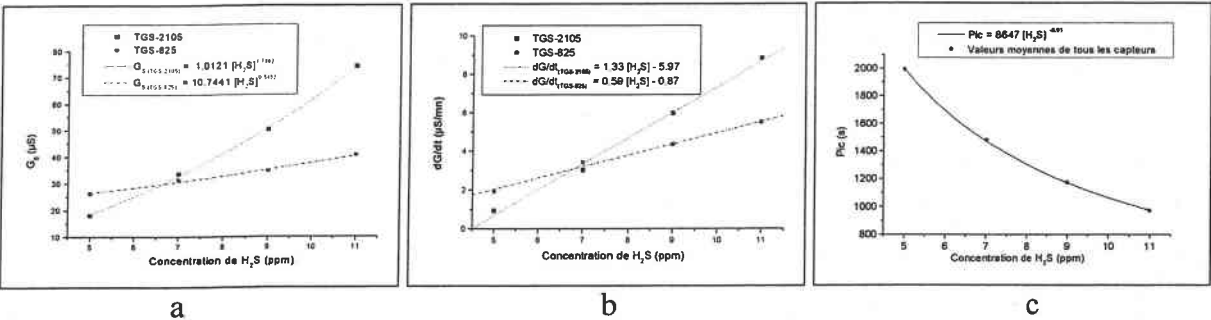


Figure III.12: Modélisation des variables représentatives ; a) G_s b) dG/dt c) Pic

Cette modélisation en exponentielle est valable dans ce travail pour toutes les atmosphères étudiées, et les trois atmosphères de référence. Comme nous ne les avons pas utilisées dans l'exploitation des données, nous ne les exposons que dans cette partie.

Proposition de mécanismes d'apparition du Pic

L'apparition de ce pic (figure III.13) pourrait être justifiée par l'un des mécanismes suivants:

- Tout d'abord un mécanisme mettant partiellement en jeu les ions soufre, puisque ce pic est caractéristique de H_2S . Dans une première phase les ions hydrogène positifs réagissent en premier avec les ions oxygène adsorbés avec libération des électrons de conduction (Eq. III.1), d'où une action réductrice, et une augmentation de la conductance. Dans une deuxième phase, les ions soufre négatifs créés lors de la première phase réagissent en surface avec l'oxyde métallique (Eq. III.2) ou les additifs (inconnus), ce qui freine la première réaction, et entraîne une diminution de la conductance. Cette seconde réaction arrive vite à saturation, et en troisième phase, l'action des ions hydrogène l'emporte et nous retrouvons l'action réductrice, et donc l'augmentation de la conductance jusqu'à sa valeur stabilisée.

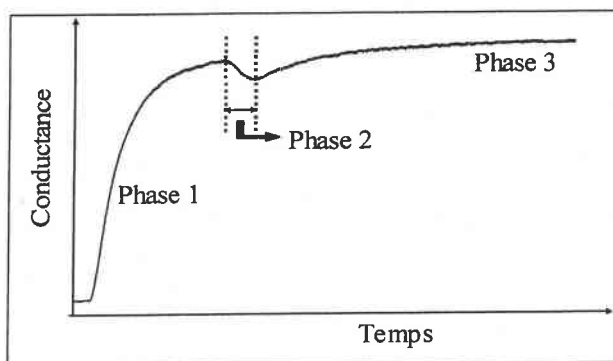
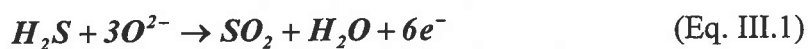


Figure III.13: Réponse temporelle typique des capteurs au H_2S

V. V. Malyshev et co-auteurs [117] ont proposé comme réaction globale concernant les ions oxygène adsorbés:



et concernant les ions soufre:



On voit bien que la première réaction libère des électrons de conduction, d'où augmentation de la conductance.

- Une seconde explication pourrait être un effet de condensation de H_2S lorsqu'il atteint son point de rosée au niveau de la couche sensible, d'où le pic, puis réévaporation pour récupérer la forme normale de la réponse temporelle. Quand la concentration augmente, l'effet de condensation pourrait se produire plus tôt, entraînant la diminution des temps d'apparition du pic.

IV.1.2. Dispersion et Dérive

La figure III.14 présente la dispersion des variables représentatives pour les capteurs les plus représentatifs de notre travail TGS-2105 (dédié à NO₂) et TGS-825 (dédié à H₂S). Pour les deux capteurs, la dispersion de G₀ est faible. La dispersion de G_S et dG/dt est faible aussi, et on note bien le décalage de leur valeur moyenne en fonction de la concentration de H₂S. La variable Pic offre la dispersion la plus faible, avec une diminution de sa valeur moyenne quand la concentration augmente. On peut assimiler la représentation de G_S, dG/dt, et Pic à une distribution gaussienne.

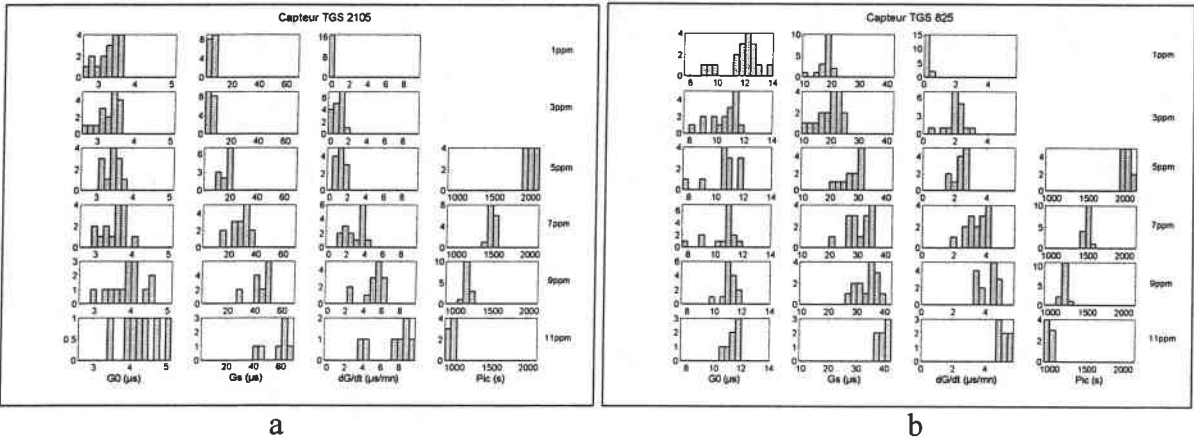


Figure III.14: Etude de la dispersion des variables représentatives correspondant à l'exposition sous H₂S sec; a) pour le capteur TGS-2105, b) pour le capteur TGS-825

IV.2. Air humide

Après la caractérisation à l'air sec, qui nous a permis de bien étudier la réponse spécifique des capteurs au gaz cible H₂S, nous avons introduit dans l'atmosphère de référence l'humidité, toujours présente dans l'atmosphère. Cette étude comporte moins de mesures que l'étude sous air sec, et air humide + CO₂, car elle a été menée seulement pour une comparaison avec cette dernière atmosphère, qui est celle que l'on trouve dans l'environnement. Les taux utilisés sont 30, 50 et 68% d'humidité relative. Nous avons vu au début de ce chapitre que l'humidité agissait comme réducteur sur les capteurs à base d'oxyde métallique, mais avec une très faible sensibilité pour le capteur TGS-2105. Nous attendons donc un double effet réducteur sur les capteurs: H₂S + humidité.

La figure III.15 présente les réponses temporelles à H₂S humide pour les différentes concentrations de H₂S, pour les six capteurs.

On constate que les capteurs répondent avec une bonne sensibilité à toutes les concentrations, et que les valeurs stabilisées sont supérieures à celles obtenues pour H₂S sec, sauf pour le capteur TGS-2105, dont la valeur stabilisée diminue.

Afin de mettre en évidence l'effet de l'humidité, nous présentons sur la figure III.16 la réponse temporelle des deux capteurs TGS-825 et 2105 pour une concentration fixe de 7ppm de H₂S et quatre taux d'humidité (0,30,50,68%HR). On remarque bien que la conductance augmente avec le taux d'humidité pour le capteur TGS-825 et ne varie pas significativement pour le capteur 2105. En fait, ce capteur répond à la présence de l'humidité, indifféremment de la concentration. **L'humidité influence le capteur dédié à NO₂, en abaissant sa sensibilité à H₂S, mais cette influence est indépendante du taux d'humidité relative présent dans l'atmosphère étudiée.**

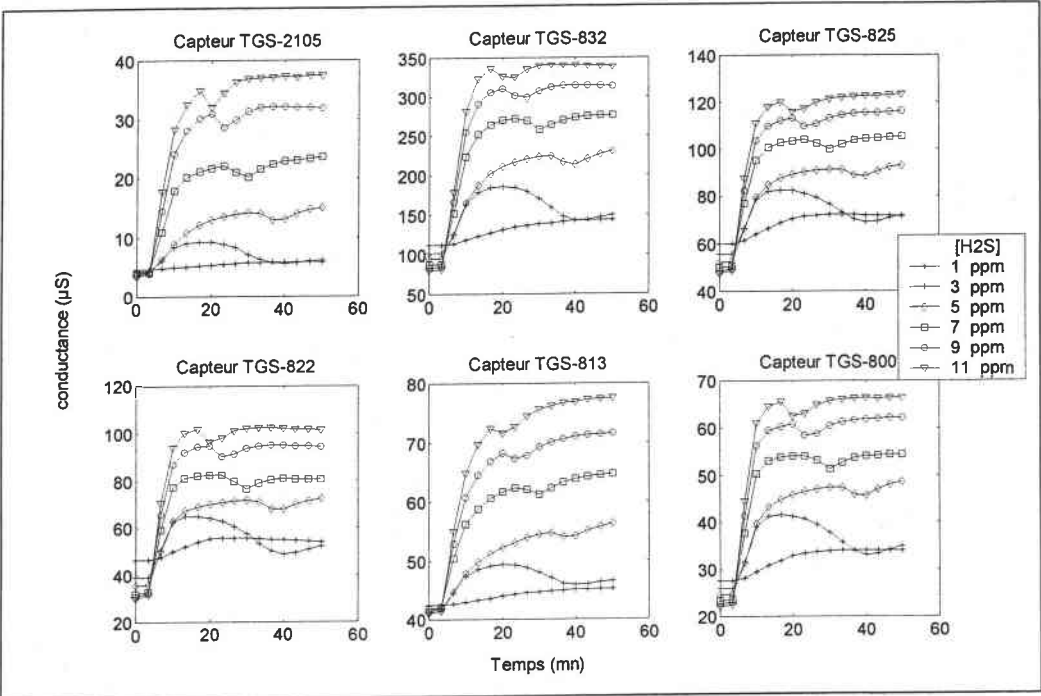


Figure III.15: Réponse temporelle en conductance des six capteurs sous H₂S humide (50%HR)

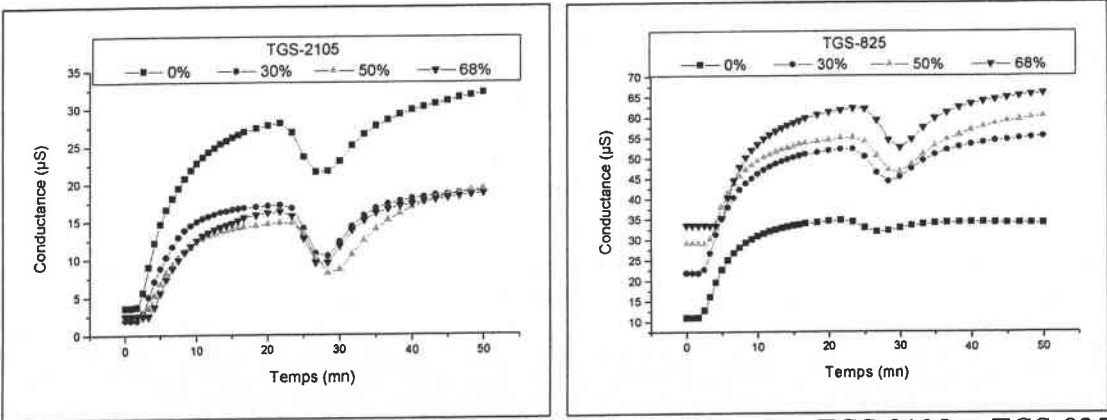


Figure III.16: Réponse temporelle en conductance des capteurs TGS-2105 et TGS-825 sous H₂S humide fixé à 7ppm

IV.2.1. Etude des variables représentatives

Nous étudions les mêmes quatre variables représentatives que précédemment (figure III.17), pour les six capteurs utilisés, en fonction de la concentration de H₂S.

La dérive à court terme G_0 est très faible, comparée aux valeurs stabilisées de chaque capteur (cf figure III.15). Les variations de la conductance stabilisée G_s et de la pente dG/dt montrent bien l'effet réducteur de H₂S. Cependant la représentation de dG/dt pour les valeurs 1 et 3ppm de H₂S est certainement erronée, à cause de l'emplacement du pic sur les réponses temporelles.

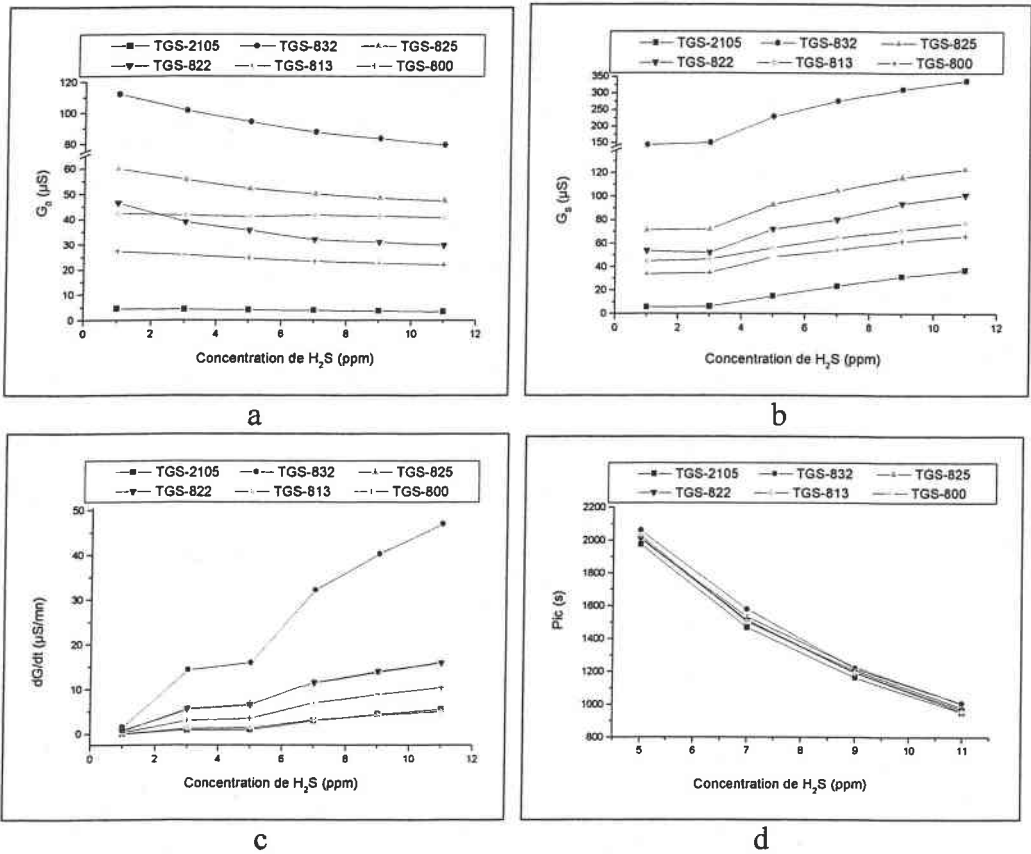


Figure III.17: Effet de H₂S humide (50%HR) sur les variables représentatives
a) G_0 b) G_s c) dG/dt d) Pic

IV.2.2. Dispersion et Dérive

Nous ne pouvons pas présenter pour cette étude la dispersion des mesures et la dérive à long terme, car nous n'avons pas effectué un nombre suffisant de mesures sous cette atmosphère. Cependant, nous pouvons dire que les fluctuations des variables représentatives dans les mêmes conditions de mesure restent acceptables, et que la régénération entre deux mesures est satisfaisante.

IV.3. Air humide + CO₂

Cette dernière atmosphère de référence s'approche le plus des conditions environnementales. Sa composition nous incite à penser qu'elle doit ajouter à l'effet de H₂S un effet réducteur dû à l'humidité et oxydant antagoniste dû au CO₂. La figure III.18 nous présente les réponses temporelles des six capteurs pour les différentes concentrations de H₂S étudiées. Nous notons une augmentation de la conductance, caractéristique d'un effet global réducteur, et la présence du pic caractéristique de H₂S, bien formé à partir de 5ppm de H₂S.

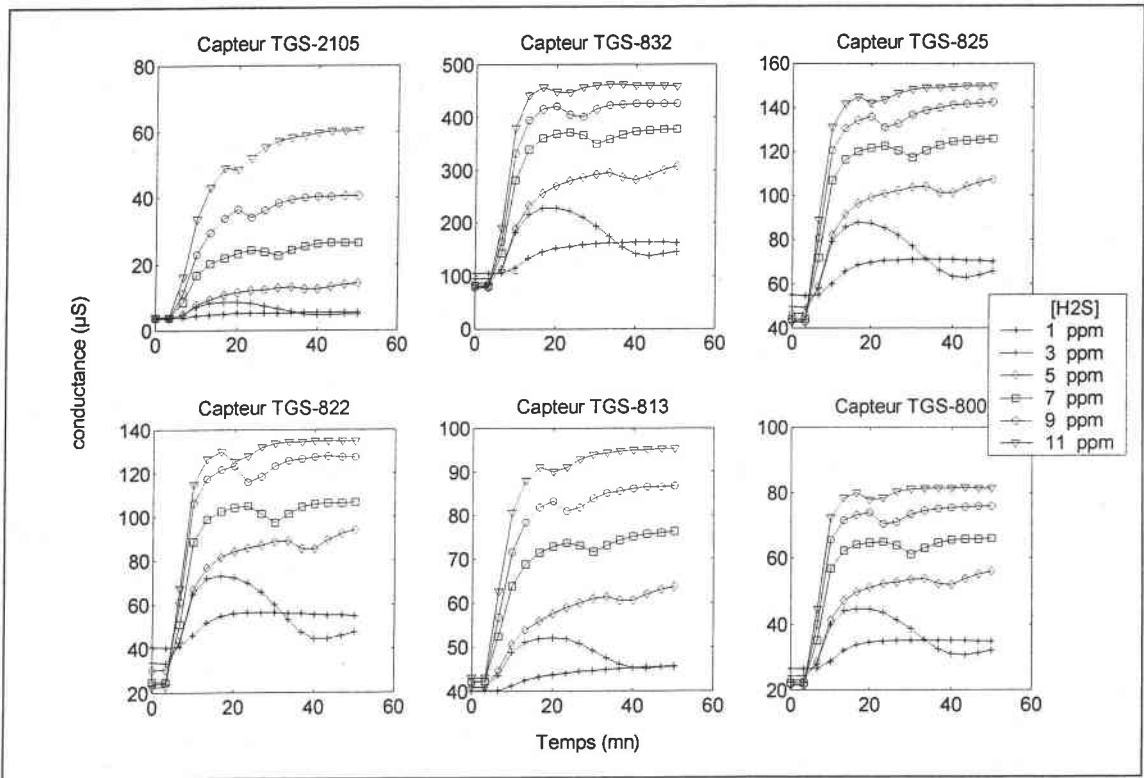


Figure III.18: Réponse temporelle en conductance des six capteurs en fonction de la concentration de H₂S humide (50%HR) contenant 500ppm de CO₂

Cependant, il faut remarquer que, pour tous les capteurs, la stabilisation de la conductance se produit pour des valeurs systématiquement plus élevées que dans le cas de l'air synthétique humide seul. **Apparemment, l'apport de CO₂ provoque une meilleure sensibilité à l'effet réducteur de H₂S.**

Nous présentons sur la figure III.19 l'effet des différents taux d'humidité pour une même concentration de H₂S (7ppm). On voit bien que la conductance du capteur TGS-825 augmente avec le taux d'humidité, tandis que celle du capteur TGS-2105 n'est pas influencée par la variation du taux d'humidité. Nous avons d'ailleurs vu, dans le paragraphe précédent, que

l'humidité provoque une diminution de la réponse temporelle de ce capteur. Par conséquent, nous pouvons dire que la présence de CO₂ dans l'air humide provoque pour tous les capteurs une meilleure sensibilité à H₂S.

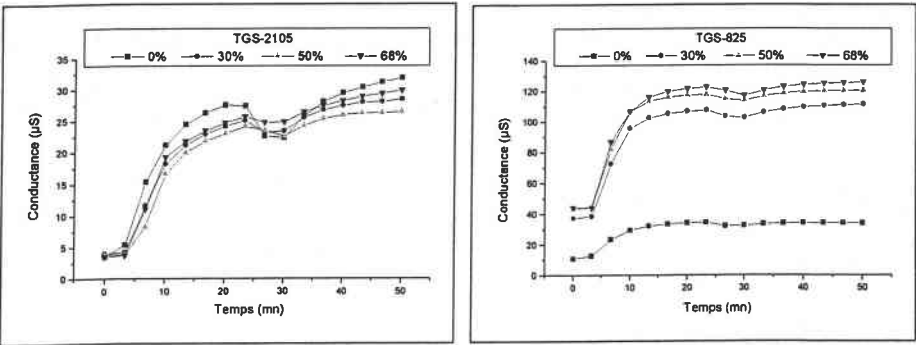


Figure III.19: Réponse temporelle en conductance des capteurs TGS-2105 et TGS-825 sous 7ppm de H₂S et pour les 3 taux d'humidité étudiés

IV.3.1. Etude des variables représentatives

La figure III.20 nous présente la variation des quatre variables représentatives en fonction de la concentration de H₂S.

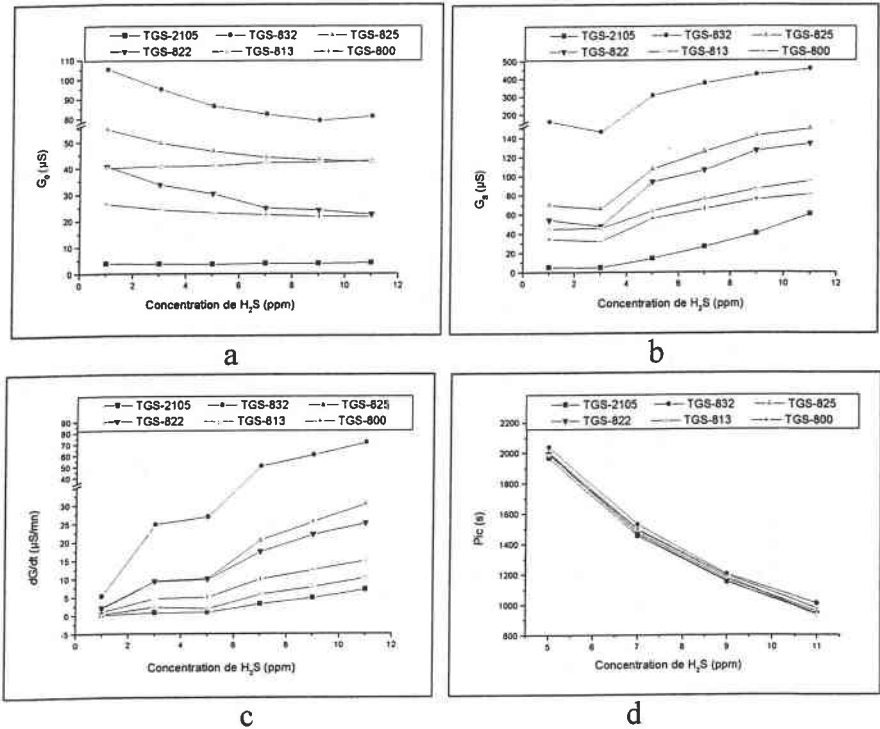


Figure III.20: Variables représentatives sous H₂S en présence de 50% d'humidité relative et 500ppm de CO₂; a) G₀ b) G_S c) dG/dt d) Pic

Nous retrouvons globalement le même comportement pour G_S et dG/dt que sous atmosphère humide, mais avec des valeurs différentes. La dérive à court terme varie peu. Et le

temps d'apparition du pic suit une loi absolument identique à celle correspondant à l'atmosphère humide seule, et à l'atmosphère sèche.

Ceci nous confirme bien que ce paramètre est bien caractéristique de H_2S seul.

IV.3.2. Dispersion et Dérive

La valeur moyenne de G_s et dG/dt augmente quand la concentration de H_2S augmente, effet typiquement réducteur. La valeur Pic, elle, diminue quand la concentration de H_2S augmente. On retrouve la même courbe que dans les autres cas (air sec, air humide).

En ce qui concerne G_0 , la dispersion des valeurs de ce paramètre est très faible pour le capteur TGS-2105, un peu plus importante pour le capteur TGS-825, mais la valeur moyenne reste stable.

Quant à la dérive à long terme, elle est insignifiante sur toute la durée des mesures à l'air humide + CO_2 .

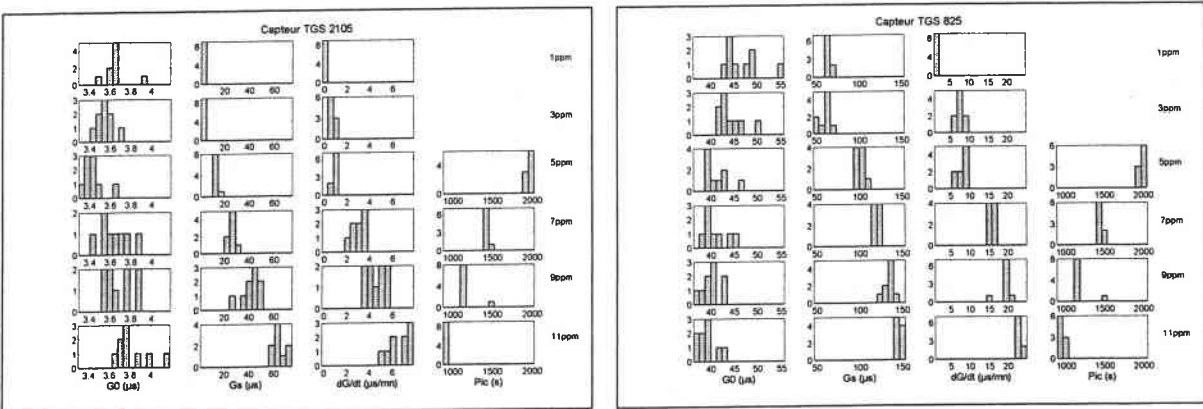


Figure III.21: Dispersion des variables représentatives pour l'atmosphère H_2S humide (50%HR) contenant du CO_2

IV.4. Conclusion pour la caractérisation de H_2S

Les réponses temporelles à H_2S des six capteurs présentent une allure identique pour les trois atmosphères de référence utilisées, avec la présence d'un "pic minimum" spécifique de la présence de H_2S . Lorsque l'atmosphère de référence est l'air synthétique humide, (30,50,68%HR), les réponses à H_2S montrent que le capteur TGS-2105 est seulement sensible à la présence de l'humidité (avec une diminution de la conductance par rapport à l'atmosphère sèche), par contre les cinq autres capteurs ont un comportement semblable, avec une augmentation de la conductance quand le taux d'humidité croît. La présence de 500ppm de

CO₂ dans l'atmosphère humide provoque une augmentation globale de la conductance pour les six capteurs utilisés, et donc une meilleure sensibilité des capteurs à H₂S.

Ce que nous résumons dans le tableau III.1 suivant, où nous reportons la variation (ΔG_S) de la variable représentative G_S entre 1 et 11ppm de H₂S pour les trois atmosphères de référence étudiées, et les deux capteurs les plus représentatifs TGS-2105 et 825.

La dispersion des variables représentatives est faible, assimilée à une allure gaussienne. Ce qui valide le cycle de mesures employé.

Capteur	TGS-2105 ΔG_S (μS)	TGS-825 ΔG_S (μS)
sec	55.72	19.62
Humide	31.59	51.73
Humide+CO ₂	55.28	79.71

Tableau III.1: Gammes de variation de G_S pour les trois atmosphères de référence étudiées

V. Comportement des capteurs au second gaz cible NO₂

Cette étude est semblable à celle que nous venons d'exposer concernant H₂S. Par contre, il faut tenir compte que NO₂ est un gaz oxydant, ce qui doit entraîner une diminution de la conductance quand la concentration de NO₂ croît. Les concentrations étudiées vont de 1 à 5ppm par pas de 1ppm.

V.1. Air sec

Comme nous avons choisi des concentrations proches de la limite de sensibilité de la plupart des capteurs, nous n'observons une bonne réponse temporelle (figure III.22) que pour des concentrations supérieures à 2ppm pour les quatre capteurs autres que le TGS-813 et le TGS-2105.

En effet, ce dernier, d'ailleurs dédié au NO₂ nous offre une très bonne réponse, rapide, pour toutes les concentrations utilisées. Le capteur TGS-813 a une réponse quasiment nulle à NO₂. Pour la suite de ce travail, nous présentons souvent le comportement du capteur TGS-813, en même temps que les capteurs TGS-825 et 2105, à cause de son insensibilité à NO₂. Nous voyons d'autre part sur la courbe des réponses que les valeurs de G_S pour le capteur TGS-2105 et pour les différentes concentrations de NO₂, sont très rapprochées

et proches de zéro. Cependant, notre système de mesures, basé sur une numérisisation de signal de bonne résolution, nous permet une bonne distinction des valeurs.

D'autre part, aucune courbe ne présente un pic minimum, comme pour l'étude de H₂S. C'est pourquoi nous travaillerons uniquement sur trois variables représentatives.

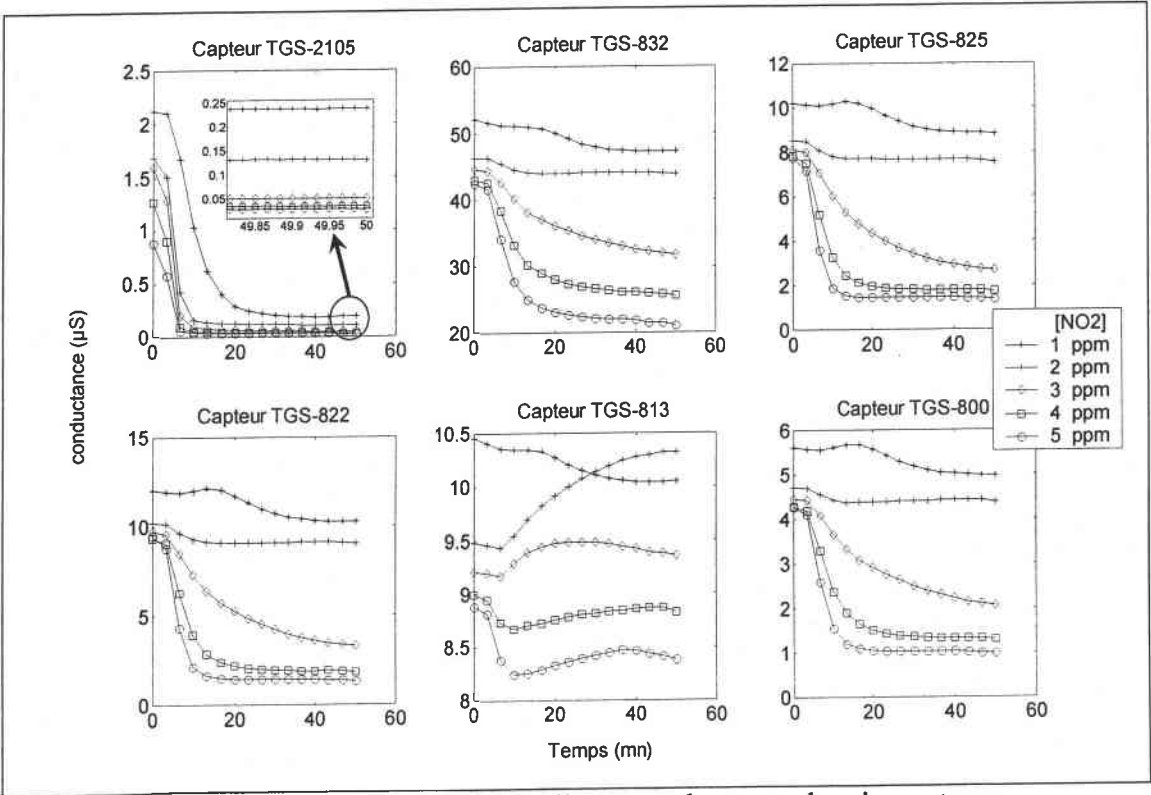


Figure III.22: Réponse temporelle en conductance des six capteurs selon la concentration de NO₂ dans l'air synthétique sec

V.1.1. Etude des variables représentatives

Les variations des variables représentatives sont présentées pour les trois capteurs TGS-813, 825 et 2105 (figure III.23).

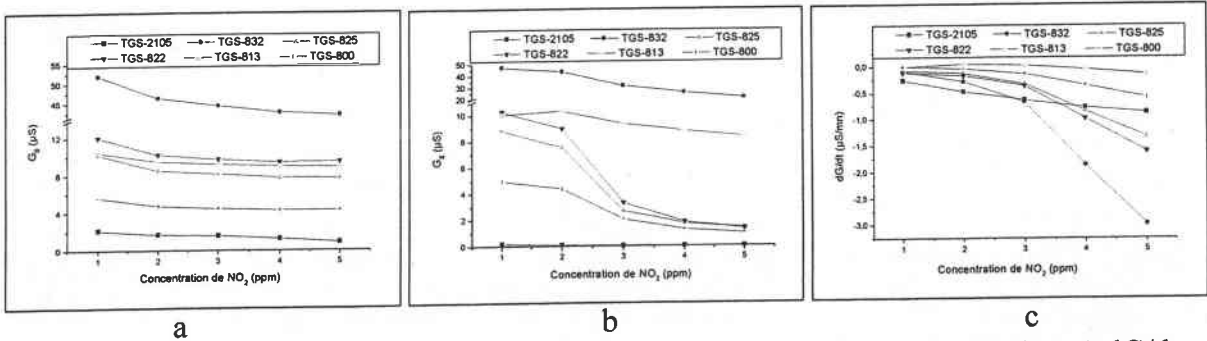


Figure III.23 : Effet de NO₂ sec sur les variables représentatives; a) G₀, b) G_S, c) dG/dt

G_0 , qui représente la dérive à court terme, diminue légèrement au cours de la journée de mesures pour tous les capteurs. La régénération est un peu moins efficace que pour l'exposition à H_2S .

La conductance stabilisée G_s et la pente de la conductance dG/dt diminuent significativement quand la concentration de NO_2 augmente, en général selon une loi non linéaire, sauf pour le capteur TGS-813.

V.1.2. Dispersion et Dérive

La figure III.24 présente la dispersion des variables représentatives pour les capteurs TGS-825 et 2105. On retrouve bien la dispersion de G_0 pour les deux capteurs. Les valeurs moyennes de G_s et dG/dt diminuent bien quand la concentration de NO_2 augmente. La dérive à long terme n'est pas significative.

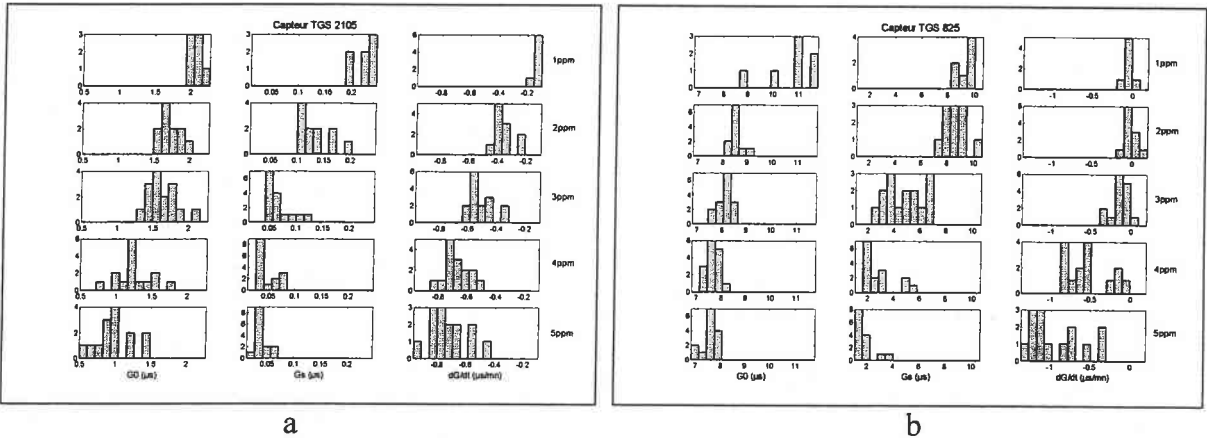


Figure III.24: Dispersion des variables représentatives
a) pour le capteur TGS-2105 b) pour le capteur TGS-825

V.2. Air humide

L'existence de l'humidité dans une atmosphère d'air synthétique et de NO_2 apporte un effet réducteur antagoniste à l'effet oxydant dû au NO_2 .

Nous voyons (figure III.25) que les réponses temporelles, pour tous les capteurs, concentrations de NO_2 , et taux d'humidité utilisés, ont une allure de type "oxydant".

Si on compare ces réponses à celles obtenues à l'air sec, nous voyons que ces réponses sont de meilleure qualité: amplitude plus importante dès 1ppm, due à une sensibilité accrue par la présence d'humidité, sauf pour le capteur TGS-813. **L'humidité améliore la sensibilité à NO_2 .**

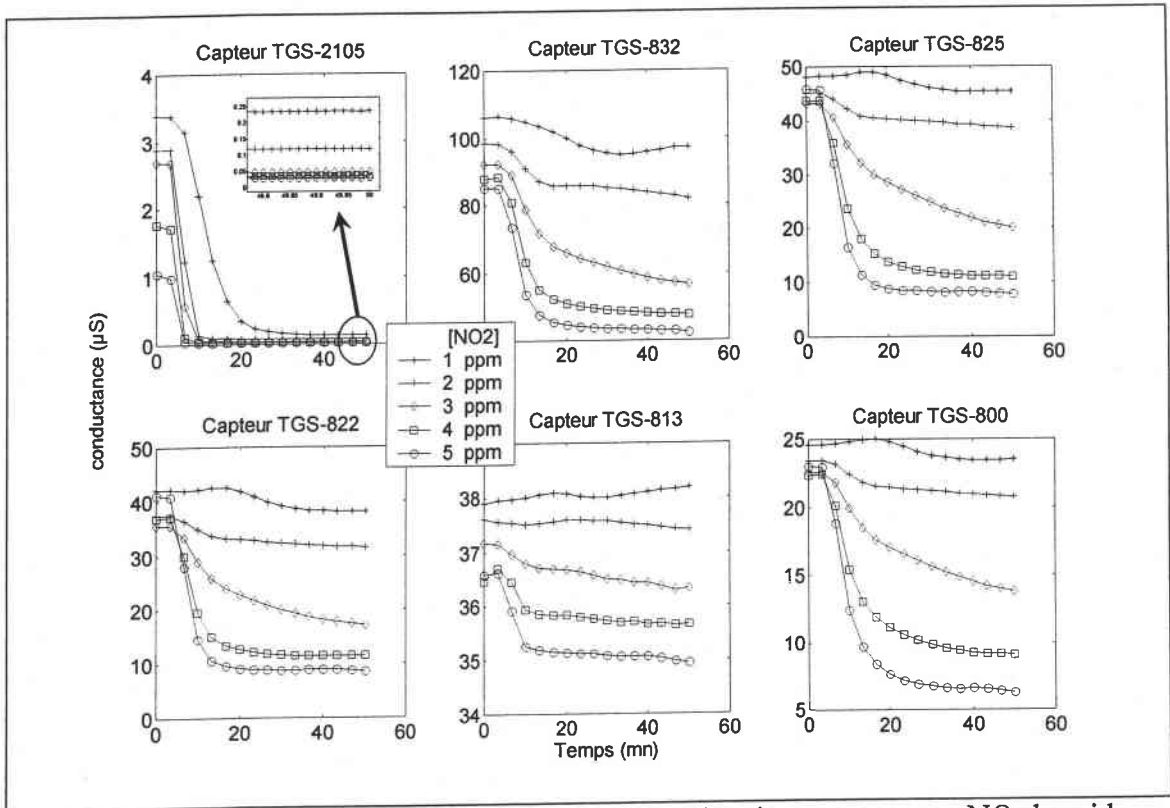


Figure III.25: Réponse temporelle en conductance des six capteurs sous NO₂ humide (50%HR)

Pour montrer l'effet de la variation de l'humidité sur ces réponses, nous présentons (figure III.26) la réponse à 4ppm de NO₂ pour les trois taux d'humidité et l'air sec, et pour les deux capteurs TGS-825 et TGS-2105.

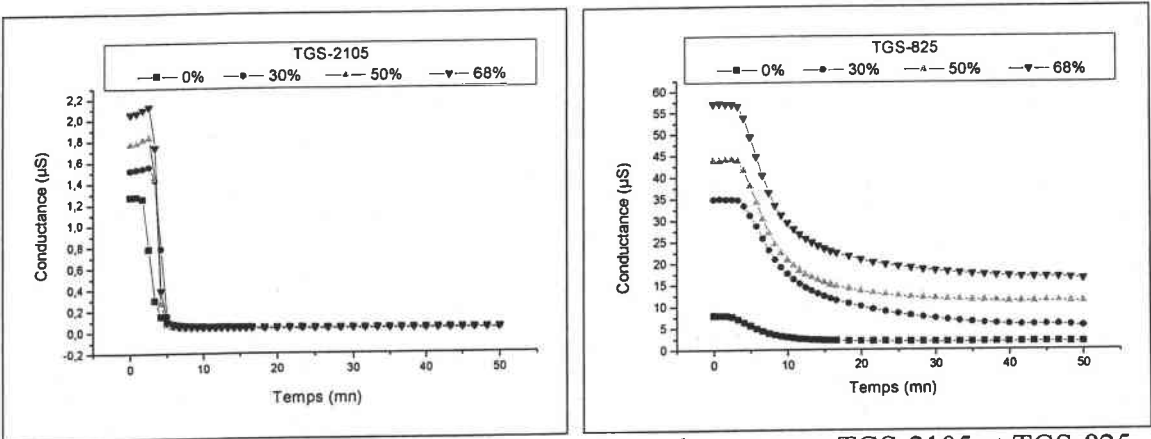


Figure III.26: Réponse temporelle en conductance des capteurs TGS-2105 et TGS-825 sous NO₂ fixé à 4ppm et pour différents taux d'humidité

Pour les deux capteurs, la partie dynamique est plus rapide qu'à l'air sec. La chute est d'autant plus rapide que le taux d'humidité croît. En ce qui concerne le TGS-2105, l'amplitude change légèrement, mais les valeurs de G_s sont confondues à cause de la saturation du signal

de mesure. Par contre, pour le capteur TGS-825, l'amplitude de la réponse est beaucoup plus importante qu'à l'air sec, et les valeurs de G_S augmentent avec le taux d'humidité. On voit ici l'effet réducteur de l'humidité.

V.2.1. Etude des variables représentatives

Nous reportons sur la figure III.27 les variations des variables représentatives pour tous les capteurs en fonction de la concentration de NO_2 . La variation de G_0 est plus faible que celle correspondant à l'air sec. La régénération est meilleure. La diminution de la conductance stabilisée G_S et de la pente dynamique dG/dt quand la concentration de NO_2 augmente montre la prépondérance de l'effet oxydant de NO_2 sur l'humidité, pour tous les capteurs sauf le TGS-813.

V.2.2. Dispersion et dérive

Nous ne disposons pas d'assez de mesures répétitives pour présenter un diagramme de dispersion. Nous pouvons dire cependant que la variation des trois variables représentatives est faible et aléatoire pour des conditions de mesures identiques (même concentration, même taux d'humidité). La dérive à long terme est négligeable.

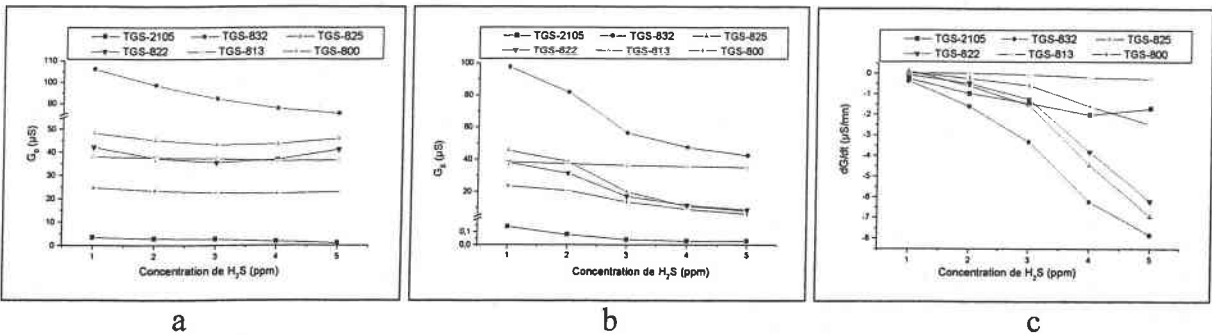


Figure III.27: Effet de NO_2 humide (50%HR) sur les variables représentatives
a) G_0 b) G_S c) dG/dt

V.3. Air humide + CO_2

Comme pour les deux atmosphères de référence précédentes, les réponses temporelles sont caractéristiques d'une atmosphère oxydante. Il est difficile de mettre en évidence une quelconque influence du CO_2 sur la réponse temporelle à NO_2 des six capteurs (figure III.28), par comparaison à la réponse à l'humidité seule (figure III.25).

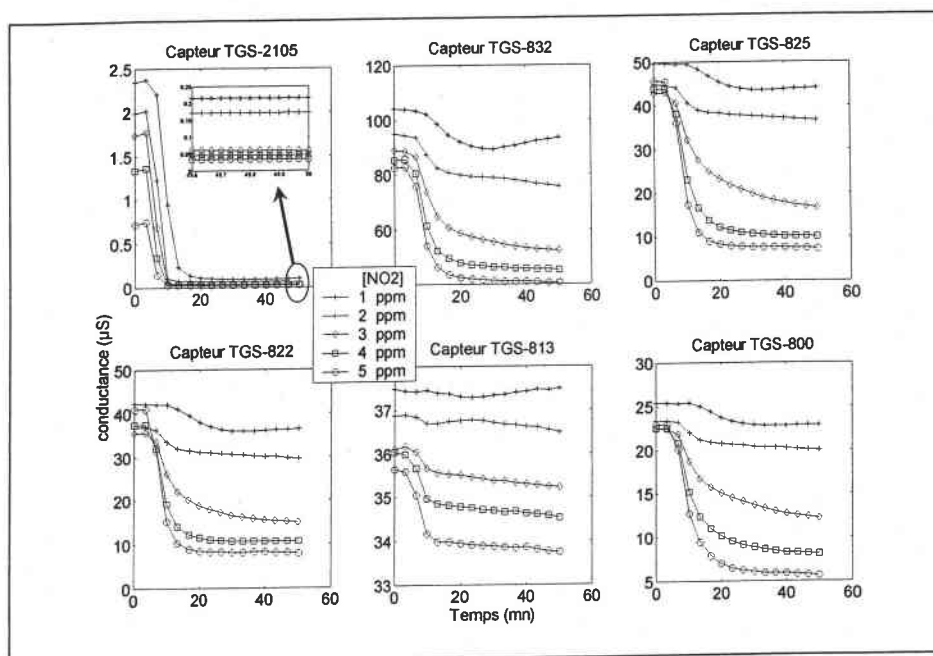


Figure III.28: Réponse temporelle en conductance des six capteurs en fonction de la concentration de NO_2 humide (50%HR) contenant 500ppm de CO_2

Il en est de même pour l'influence de la variation du taux d'humidité pour une concentration constante de NO_2 (figure III.29), qui est semblable au cas de l'atmosphère humide seule. L'effet réducteur de l'humidité se révèle par l'augmentation de la conductance avec le taux d'humidité, pour les capteurs autres que le TGS-2105.

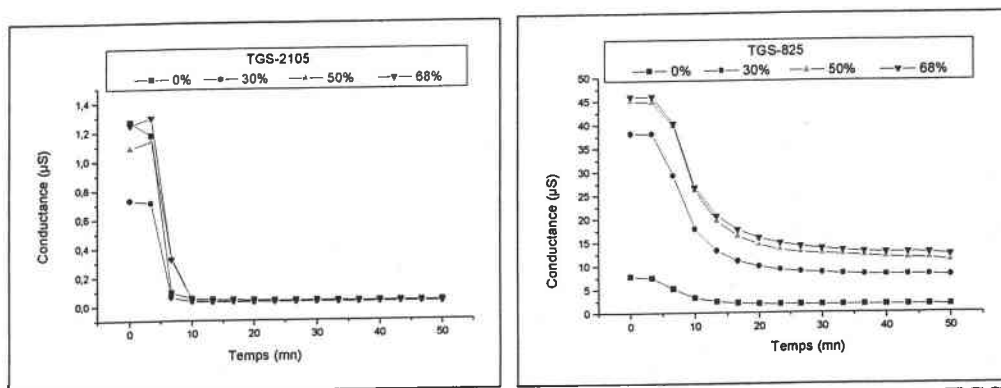


Figure III.29: Réponse temporelle en conductance des capteurs TGS-2105 et TGS-825 sous NO_2 humide (4ppm) en présence de CO_2

V.3.1. Etude des variables représentatives

La représentation des variables représentatives (figure III.30) pour tous les capteurs offre le même comportement que pour les atmosphères précédentes. G_0 décroît très légèrement en général. De même que pour l'humidité seule, la régénération est suffisante. La

conductance stabilisée G_s et la pente dynamique dG/dt décroissent significativement pour tous les capteurs, quand la concentration de NO_2 croît, sauf pour le capteur TGS-813.

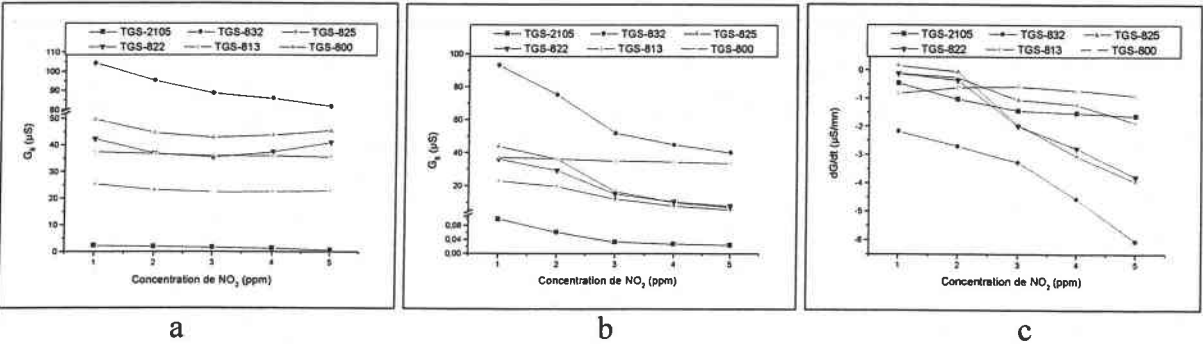


Figure III.30: Effet de NO_2 humide (50%HR) contenant du CO_2 sur les variables représentatives
a) G_0 b) G_s c) dG/dt

V.3.2. Dispersion et dérive

La représentation de G_0 montre une dispersion faible. Sa valeur moyenne diminue légèrement quand la concentration augmente. Les valeurs moyennes de la conductance stabilisée G_s et de la pente de la conductance dG/dt diminuent significativement quand la concentration augmente. Lors de cette caractérisation, la dérive à long terme est quasiment inexistante.

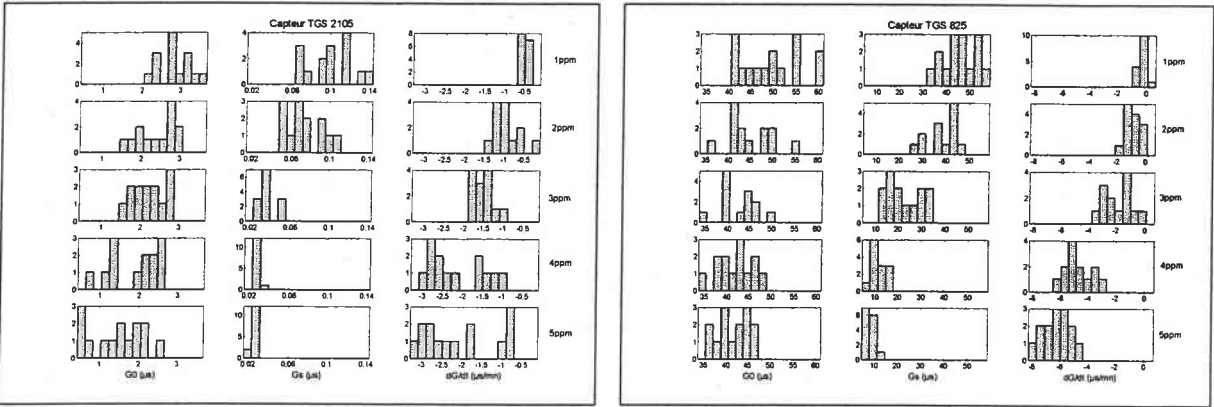


Figure III.31: Dispersion des variables représentatives sous NO_2 humide (50%HR) contenant du CO_2

V.4. Conclusion pour la caractérisation de NO_2

Les réponses temporelles à NO_2 des capteurs autres que le TGS-813, qui n'a pas de réponse notable à ce gaz, présentent une allure similaire oxydante pour les trois atmosphères de référence utilisées. Comme NO_2 est un gaz oxydant, la présence d'un autre gaz oxydant,

CO₂, n'a pas d'effet significatif. D'autre part, pour une concentration fixe de NO₂, la conductance augmente avec le taux d'humidité, sauf encore pour le capteur TGS-2105, qui n'est pas sensible à l'humidité en présence de la concentration de NO₂ utilisée. Ce que nous résumons dans le tableau III.2 suivant, où nous reportons la variation (ΔG_s) de la variable représentative G_s entre 1 et 5ppm de NO₂, pour les trois atmosphères de référence étudiées et les deux capteurs les plus représentatifs TGS-825 et 2105. On voit bien que, aux erreurs de mesures près, essentiellement dues aux dérives, ΔG_s ne varie pas pour le capteur TGS-2105 à l'ajout d'humidité, ou d'humidité + CO₂, au contraire du capteur TGS-825.

Capteur	TGS-2105 ΔG_s (μS)	TGS-825 ΔG_s (μS)
sec	-0.21	-7.45
Humide	-0.206	-14.78
Humide+CO ₂	-0.182	-36.72

Tableau III.2: Gammes de variation de G_s pour les trois atmosphères de référence étudiées

La dispersion des variables représentatives est faible, assimilée à une allure gaussienne. Ce qui valide le cycle de mesures employé.

Chapitre IV

**Caractérisation des capteurs
aux mélanges de H_2S et NO_2**

I. Introduction

Cette caractérisation de différents mélanges des deux gaz cibles a été menée selon le même cycle de mesures que celui employé pour la caractérisation des gaz cibles seuls. Les mélanges ont été réalisés en utilisant les mêmes concentrations que pour la caractérisation précédente: pour H₂S, 1 à 11ppm par pas de 2ppm, pour NO₂, 1 à 5ppm par pas de 1ppm. Ce qui donne en tout trente combinaisons différentes. Comme il ne peut être effectué que 5 à 6 mesures par journée, nous avons choisi pour une journée de mesures de fixer la concentration de H₂S et de faire varier la concentration de NO₂. Les deux gaz constituant le mélange sont introduits simultanément dans la cellule.

Nous avons utilisé les trois atmosphères de référence: air synthétique sec, air synthétique humide, air synthétique humide contenant 500ppm de CO₂.

Dans ce chapitre, nous présenterons uniquement la caractérisation des trois capteurs TGS-813 (qui n'est pas sensible à NO₂), TGS-825 (dédié à H₂S) et TGS-2105 (dédié à NO₂). Les trois autres capteurs ont un comportement comparable à celui du TGS-825.

II. Air sec

Pour résumer le comportement des capteurs aux mélanges, nous présentons les réponses temporelles à NO₂ des trois capteurs TGS-813, 825 et 2105 pour trois concentrations représentatives de la gamme de concentrations utilisées de H₂S: 1ppm, 7ppm, 11ppm (figure IV.1). Sur cette figure, nous constatons que les trois capteurs réagissent avec une bonne sensibilité, bien que différemment, à toutes les compositions gazeuses réalisées [26,127].

- Comme le capteur TGS-2105 est dédié à NO₂, il réagit préférentiellement à ce gaz. Pour 1ppm de H₂S, nous retrouvons une décroissance de la conductance, caractéristique d'un effet oxydant, quelle que soit la concentration de NO₂. Pour 7ppm de H₂S, l'effet réducteur de H₂S commence à apparaître pour les faibles concentrations de NO₂ (1 à 3ppm): apparition du pic spécifique à H₂S, et augmentation de la conductance après le minimum. Cependant l'ordre de grandeur de la conductance est nettement plus proche de la valeur de la réponse à NO₂ seul qu'à H₂S seul pour ce capteur (cf figure III.10,III.22). L'effet oxydant se retrouve pour les concentrations plus élevées de NO₂ (4 et 5ppm). Pour 11ppm de H₂S, le pic est présent pour toutes les concentrations de NO₂, l'effet réducteur est plus marqué sur la conductance, qui augmente nettement après le minimum. Globalement, les valeurs de la conductance

augmentent avec la concentration de H_2S , tandis que les valeurs stabilisées de la conductance diminuent quand NO_2 augmente, comme c'est le cas pour la réponse stabilisée à NO_2 seul.

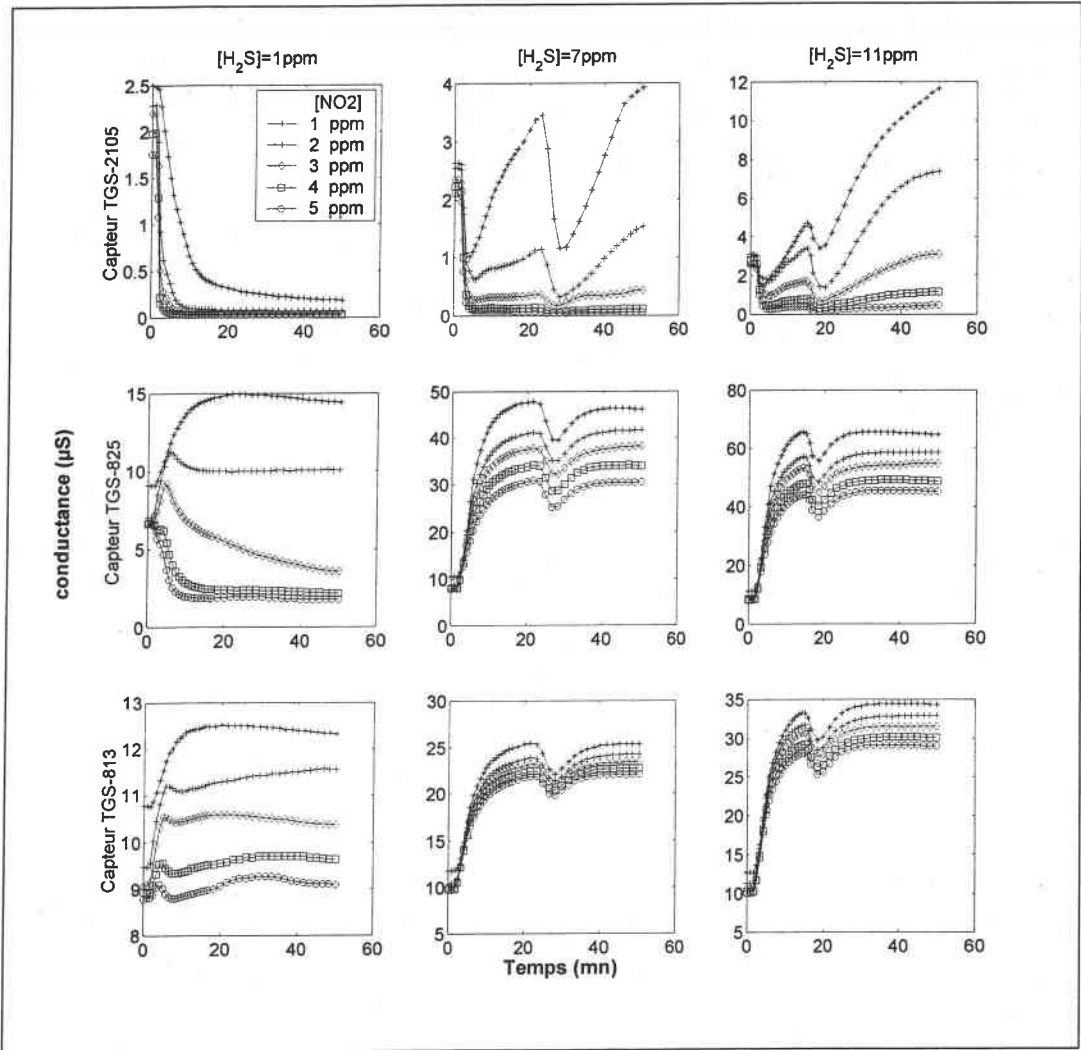


Figure IV.1: Réponse temporelle des capteurs TGS-2105, TGS-825 et TGS-813 pour les mélanges $H_2S(1,7,11ppm)+NO_2(1,2,3,4,5ppm)$ secs

- Le capteur TGS-825, dédié à H_2S , est donc très sensible à la présence de ce gaz. C'est pourquoi, pour les concentrations de 7 et 11ppm de H_2S , nous constatons sur les réponses temporelles l'influence réductrice de H_2S , avec un pic bien prononcé, et une augmentation nette de la conductance par rapport à la conductance de référence (début de mesure) G_0 . Sur ces courbes, les valeurs de la conductance sont supérieures aux valeurs de la conductance correspondant à la caractérisation sous H_2S seul (cf figure III.10): **la présence de NO_2 provoque l'augmentation de la réponse à H_2S** . Pour la faible valeur de H_2S (1ppm), nous obtenons des réponses très différentes: de type réducteur, avec pic, pour 1 et 2ppm de NO_2 , mixte pour 3ppm de NO_2 (conductance décroissante, mais existence d'un pic), de type oxydant pour 4 et 5ppm de NO_2 .

• Nous avons vu dans le chapitre précédent que le capteur TGS-813 n'était que très faiblement sensible à NO_2 . Dans le cas des mélanges, l'ajout de H_2S augmente la sensibilité à ce gaz. Pour 1ppm de H_2S , l'amplitude de la réponse temporelle est faible, plutôt de type réducteur, sauf pour 5ppm de NO_2 . Pour 7ppm et 11ppm de H_2S , les réponses sont vraiment caractéristiques de H_2S , avec un pic dont le temps d'apparition reste indépendant de la concentration de NO_2 . Les valeurs de la conductance stabilisée diminuent quand la concentration de NO_2 augmente (effet oxydant).

II.1. Etude des variables représentatives

Nous étudions les variations des variables représentatives pour toutes les concentrations de H_2S et NO_2 étudiées.

La variation de la conductance de référence G_0 est faible pour les trois capteurs, comparée aux valeurs stabilisées des réponses temporelles. La régénération entre deux mesures est correcte.

La figure IV.2 présente les variations de la conductance stabilisée G_s , pour chaque valeur de la concentration de H_2S , en fonction de la concentration de NO_2 . **Alors que les réponses temporelles présentent parfois des allures mixtes mélangeant des effets oxydant et réducteur, la variation de la conductance stabilisée suit une même règle générale pour les trois capteurs.** Pour une concentration donnée de H_2S , G_s diminue quand la concentration de NO_2 augmente (effet oxydant). Si on fixe une valeur de la concentration de NO_2 , la conductance stabilisée croît avec la concentration de H_2S (effet réducteur). D'autre part, les valeurs de la conductance sont bien mieux séparées pour le capteur TGS-825 que pour le capteur TGS-2105, qui sature pour les concentrations élevées de NO_2 .

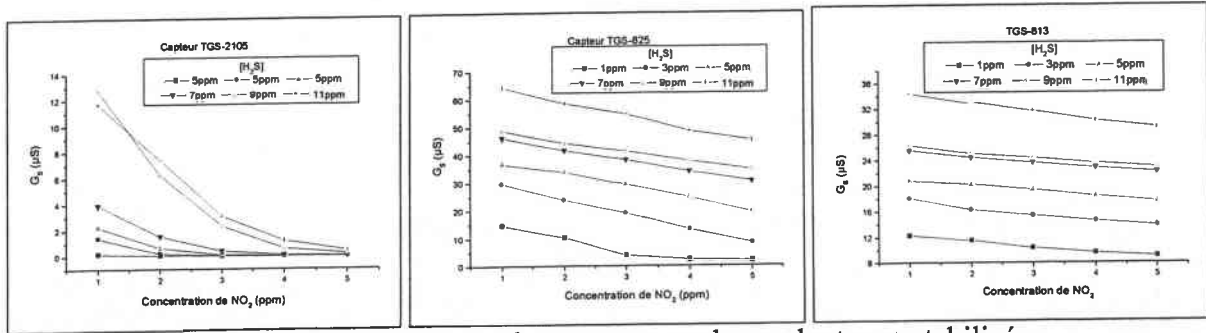


Figure IV.2: Effet des mélanges secs sur la conductance stabilisée

La variable représentative de la réponse dynamique des capteurs, la pente dG/dt , est présentée figure IV.3. **Pour les trois capteurs, cette variable diminue quand la**

concentration de NO_2 augmente (effet oxydant), pour une concentration de H_2S donnée. Pour les capteurs TGS-825 et 813 et pour une concentration de NO_2 donnée, on observe bien une augmentation de la pente avec la concentration de H_2S (effet réducteur). C'est la même règle que pour la conductance stabilisée. Par contre, pour le capteur TGS-2105, on ne peut pas dégager une règle de comportement bien définie, à cause de la variété des formes des réponses temporelles, surtout lors de la phase dynamique.

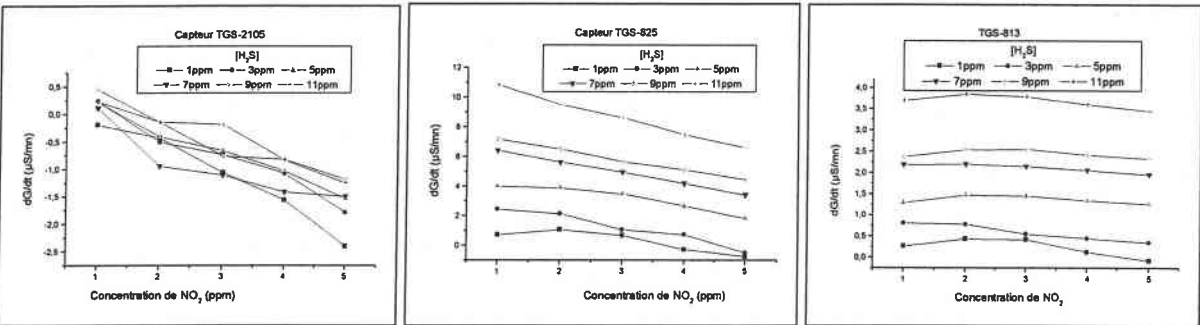


Figure IV.3: Effet des mélanges secs sur la pente dynamique de conductance

Enfin, la dernière variable représentative, Pic , est reportée figure IV.4, pour des concentrations de H_2S supérieures à 3ppm, car l'apparition du Pic pour 1 et 3ppm de H_2S n'est pas systématique. Pour les trois capteurs, on remarque que le temps d'apparition du pic est indépendant de la concentration de NO_2 . Si on compare les valeurs obtenues, on voit que les temps d'apparition du pic sont, aux erreurs de mesures près, égales pour une même concentration de H_2S . De plus, il diminue inversement à la concentration. Ceci confirme bien que cette variable représentative est bien spécifique à H_2S .

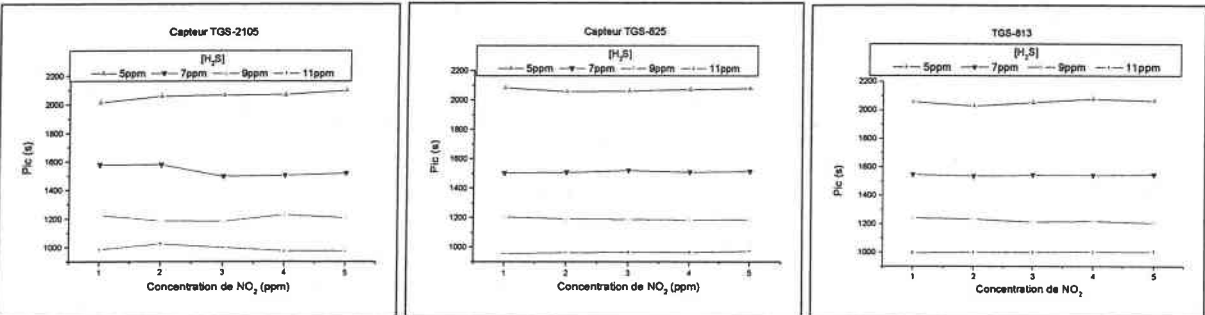


Figure IV.4: Effet des mélanges secs sur le temps d'apparition du pic

II.2. Dispersion et dérive

La figure IV.5 présente la dispersion des mesures des quatre variables représentatives pour les deux capteurs TGS-825 et 2105, pour 7ppm de H_2S et toutes les concentrations de

NO_2 . La dérive de G_0 est faible et aléatoire. La régénération est suffisante. Les valeurs moyennes de G_S et dG/dt respectent l'influence oxydante de NO_2 . Ces variables sont d'allure gaussienne avec, en général, une dispersion réduite. Nous observons bien que le temps d'apparition du pic est indépendant de la concentration de NO_2 , avec une dispersion très faible, car cette variable représentative n'est en aucun cas affectée par la dérive à court terme ou long terme des capteurs.

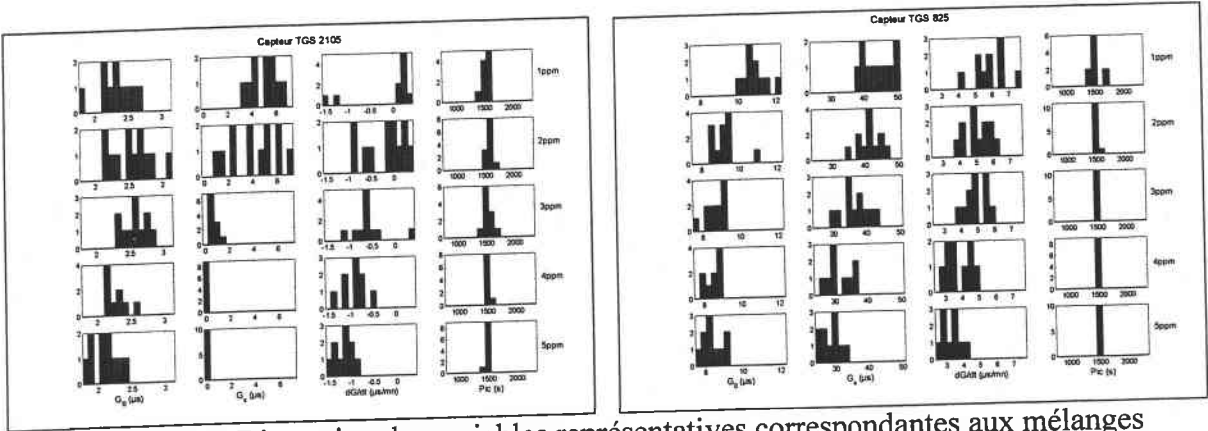


Figure IV.5: Dispersion des variables représentatives correspondantes aux mélanges $H_2S(7ppm)+NO_2(1,2,3,4,5ppm)$ secs pour les capteurs TGS-825 et TGS-2105

La dérive à long terme ne varie pas significativement sur la durée des mesures (figure IV.6).

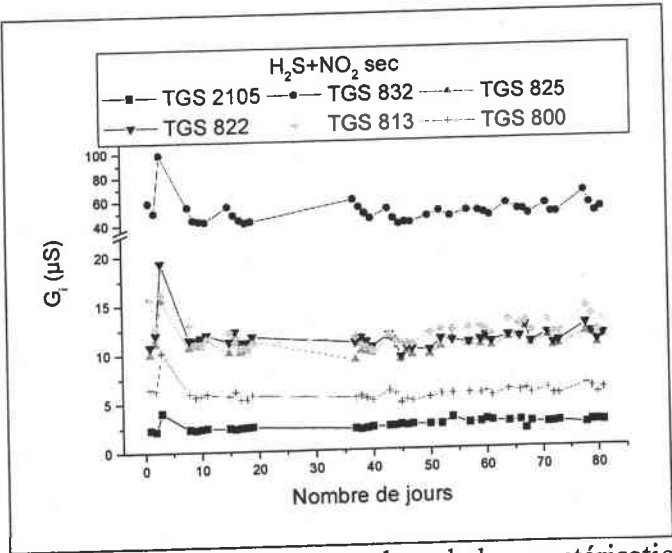


Figure IV.6: Dérive G_i à long terme des capteurs lors de la caractérisation des mélanges secs

III. Air humide

Nous avons vu que l'humidité avait un effet « réducteur » sur les capteurs à base d'oxyde métallique. Cet effet pourrait agir sur la forme de la réponse temporelle, et sur la

valeur globale de la conductance (augmentation). Les réponses temporelles (figure IV.7) des capteurs TGS-813, 825 et 2105 montrent une même évolution: l'allure générale des courbes est similaire quand on passe de l'air sec à l'air humide, par contre la valeur globale de la conductance augmente.

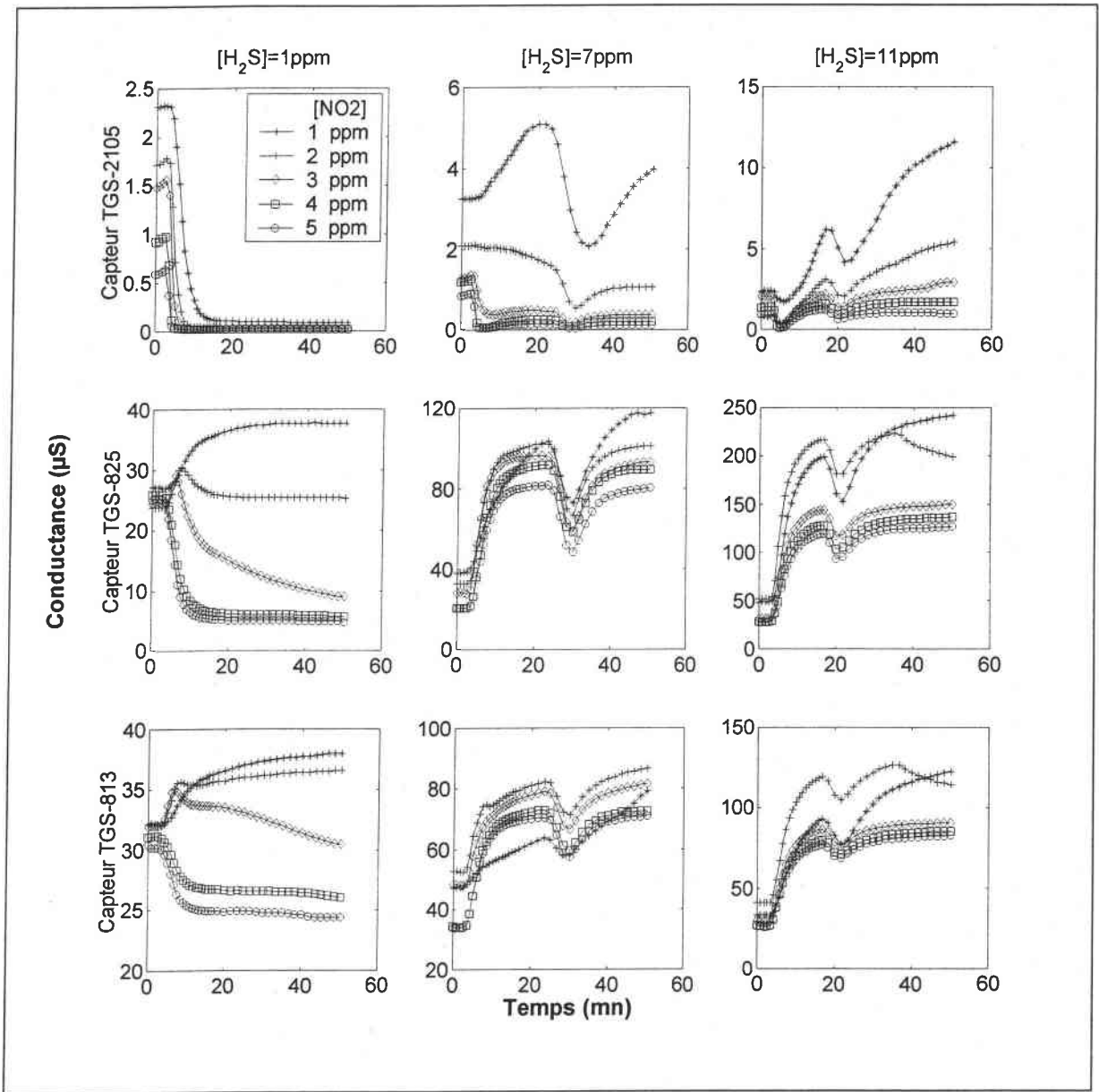


Figure IV.7: Réponse temporelle des capteurs TGS-2105, TGS-825 et TGS-813 sous les atmosphères $H_2S(1,7,11\text{ppm})+NO_2(1,2,3,4,5\text{ppm})$ humides (50%HR)

III.1. Variables représentatives

La dérive à court terme G_0 varie faiblement, d'où une assez bonne régénération.

Les variables G_s et dG/dt diminuent quand la concentration de NO_2 augmente, comme dans le cas de l'atmosphère sèche. Par contre, si les valeurs de G_s ne changent pas d'une

atmosphère de référence à l'autre (figure IV.8) pour le capteur TGS-2105, ces valeurs augmentent fortement pour l'atmosphère humide dans le cas du capteur TGS-825 et 813. De même que pour l'atmosphère sèche, la détermination de la pente est délicate pour les trois capteurs, à cause de la variété des formes de la partie dynamique de la réponse temporelle (figure IV.9). Par contre la représentation du temps d'apparition du pic est identique à celle de l'atmosphère sèche, variable indépendante de la concentration de NO_2 et d'humidité, pour les trois capteurs (figure IV.10).

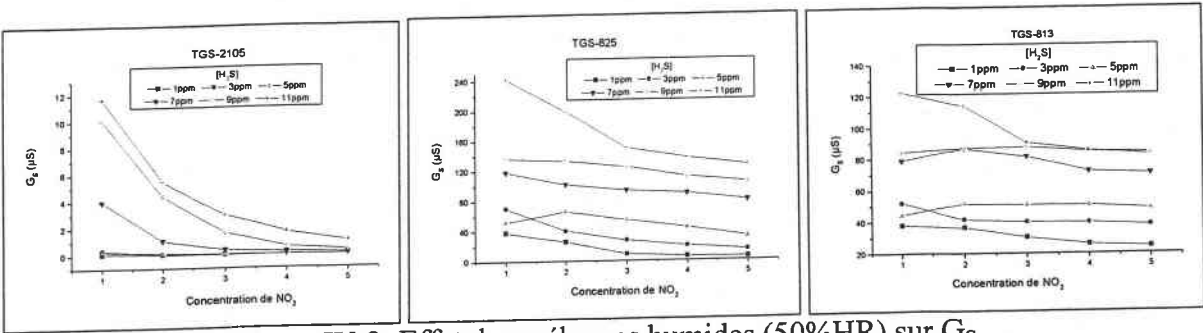


Figure IV.8: Effet des mélanges humides (50%HR) sur G_s

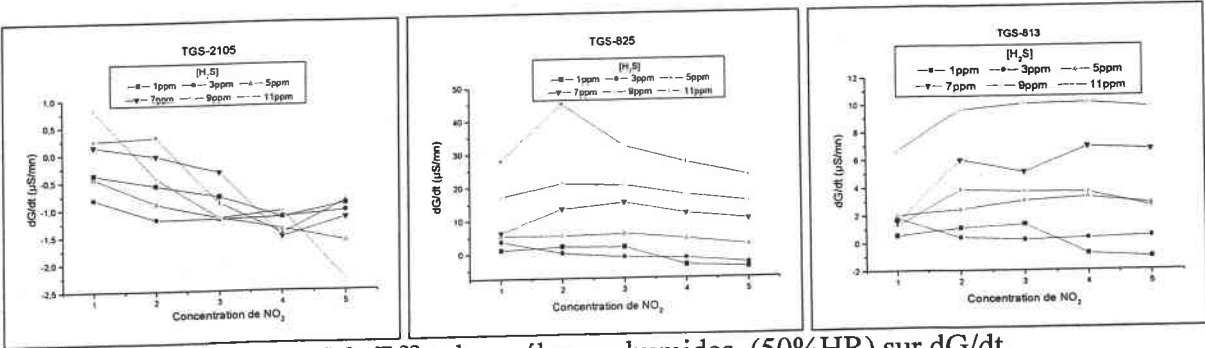


Figure IV.9: Effet des mélanges humides (50%HR) sur dG/dt

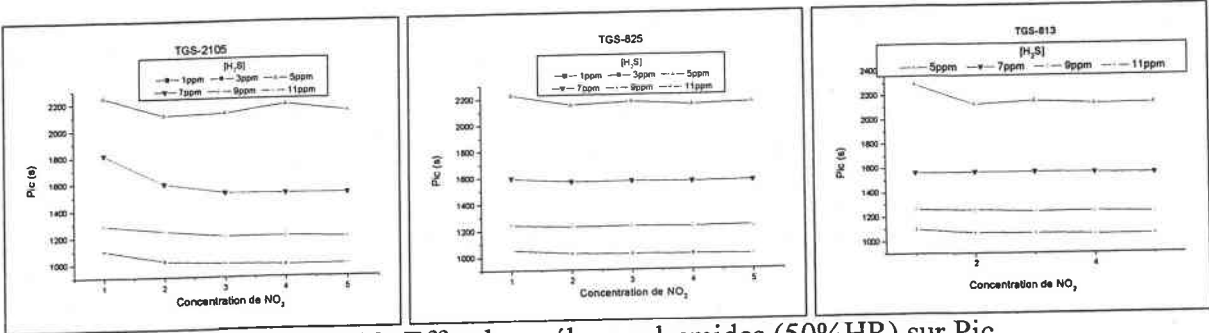


Figure IV.10: Effet des mélanges humides (50%HR) sur Pic

III.2. Dispersion et Dérive

Nous ne disposons pas d'assez de mesures pour faire une étude statistique correcte, car chaque mesure a été répétée une seule fois. Par contre, nous avons étudié toutes les

combinaisons possibles, et la comparaison de ces courbes nous permet de dire qu'il n'y a pas plus de dérive que dans l'atmosphère sèche, le comportement des autres variables représentatives étant aussi similaire au cas précédent.

Nous pouvons cependant présenter (figure IV.11) la dérive à long terme évaluée par la mesure de la conductance G_i à l'air sec au début de chaque journée de mesures, durant toute la caractérisation des mélanges à l'air humide (160 jours). Les valeurs initiales et finales sont très voisines, ce qui indique une dérive globale faible. L'augmentation observée vers le quarantième jour peut être expliquée par une reprise des mesures sous gaz, après un arrêt de plus d'un mois.

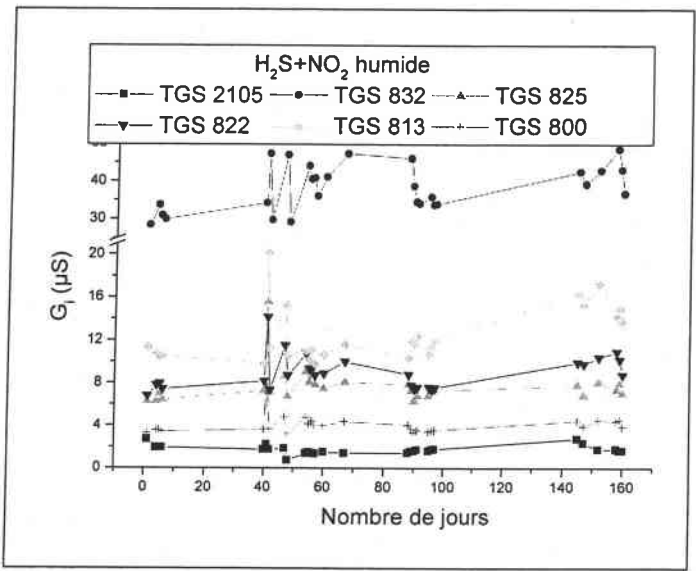


Figure IV.11: Dérive à long terme de capteurs sous mélanges humides

IV. Air humide + CO_2

Cette dernière atmosphère de référence correspond au but de notre étude, la détection de gaz polluants dans l'environnement, dans lequel on trouve toujours de l'humidité et du dioxyde de carbone [128-129].

La réponse temporelle des trois capteurs TGS-813, 825, 2105 est présentée sur la figure IV.12. Les allures de ces réponses sont comparables à celles obtenues sous atmosphère humide, avec cependant une très légère augmentation globale de la conductance que l'on peut attribuer à la présence du CO_2 . En effet, le capteur TGS-2105, insensible à l'humidité, présente ici une légère augmentation de la conductance. D'autre part, les allures sont identiques (réductrice, oxydante, ou mixte), quelle que soit l'atmosphère de référence, pour une composition donnée.

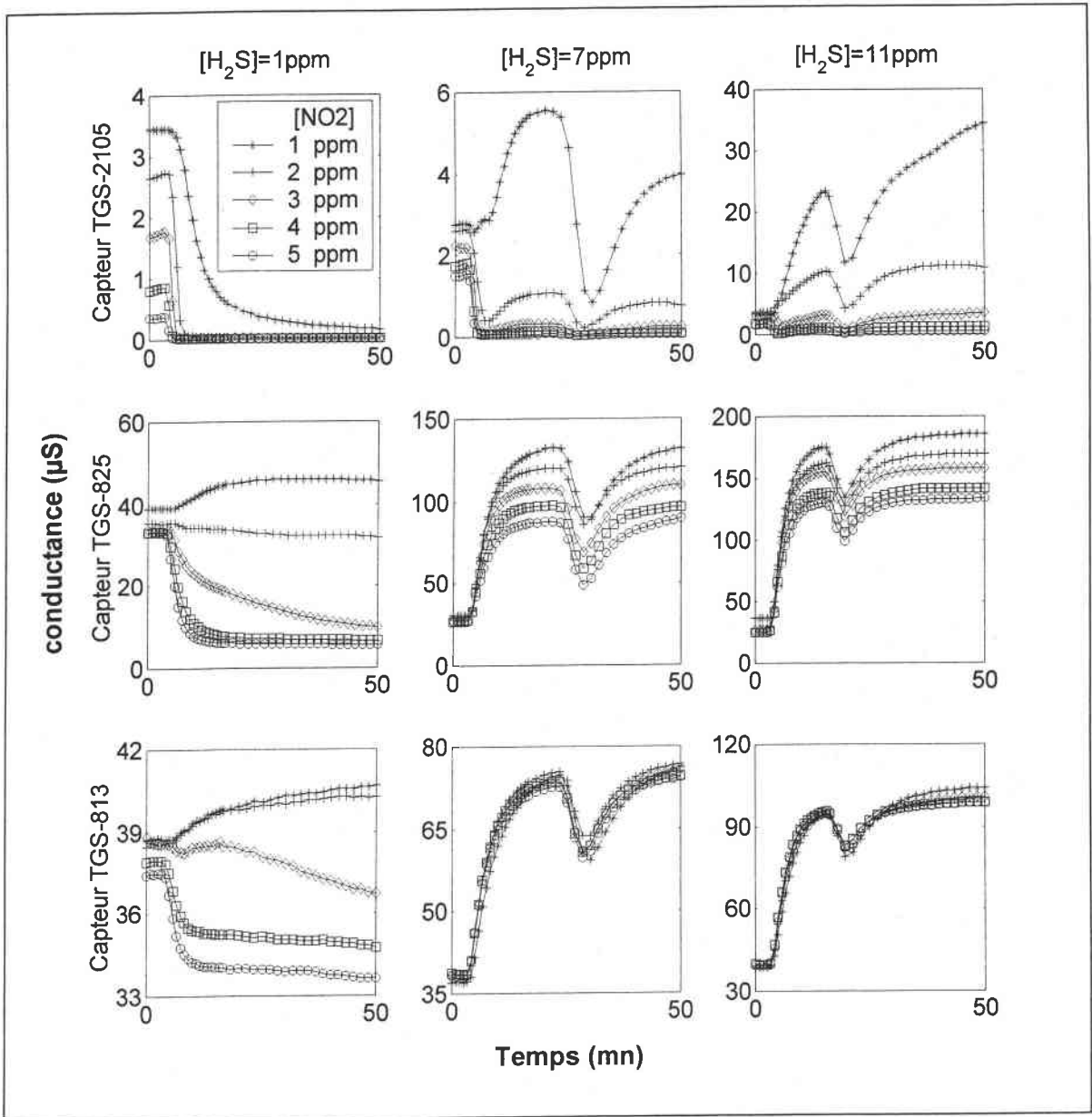


Figure IV.12: Réponse temporelle des capteurs TGS-2105, TGS-825 et TGS-813 pour les mélanges humides $H_2S(1,7,11ppm)+NO_2(1,2,3,4,5ppm)$ contenant 500ppm de CO_2 (50%HR)

IV.1. Variables représentatives

Comme pour les autres atmosphères, la dérive à court terme est faible, comme on peut le voir sur les représentations des réponses temporelles. Les variations de G_s et dG/dt sont représentées pour une concentration de H_2S fixe, et la concentration de NO_2 variant de 1 à 5ppm (figure IV.13 et 14). Leurs valeurs sont du même ordre que dans le cas atmosphère humide seule, sauf pour le capteur TGS-2105, pour lequel la présence de CO_2 provoque une augmentation notable de la conductance. L'allure de G_s est identique à celle que présente ces capteurs pour les deux autres atmosphères. Cette allure décroissante correspond à l'effet oxydant de NO_2 . Par contre, si on prend une valeur fixe de la concentration de NO_2 , les

courbes se déplacent vers des valeurs de conductance plus élevées, quand H_2S augmente. L'effet réducteur de H_2S est aussi présent. Les variations de dG/dt sont plus exploitables que pour les deux autres atmosphères, et offrent un comportement semblable à celui de G_S . Un changement de concentration de l'un ou l'autre gaz provoque une variation non masquée de la conductance, ce qui est aussi le cas pour les deux autres atmosphères de référence. La quatrième variable représentative, le temps d'apparition du pic, est bien caractéristique de la présence de H_2S , et ne varie pas pour NO_2 (figure IV.15).

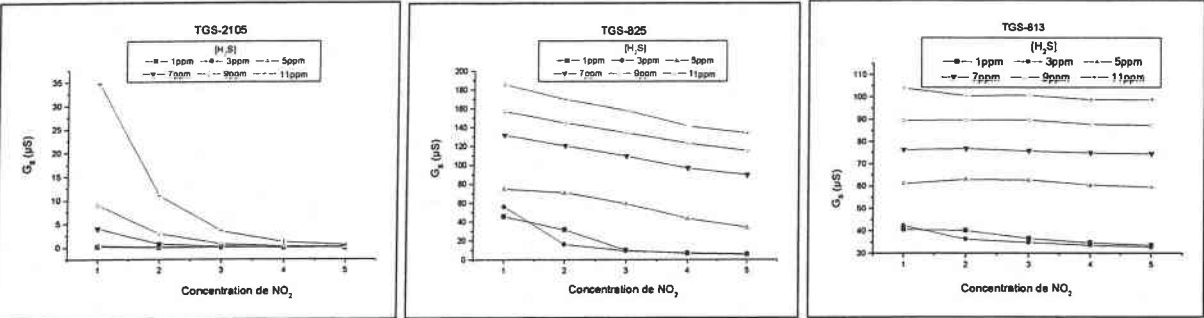


Figure IV.13: Effet des mélanges humides contenant 500ppm de CO_2 sur G_S

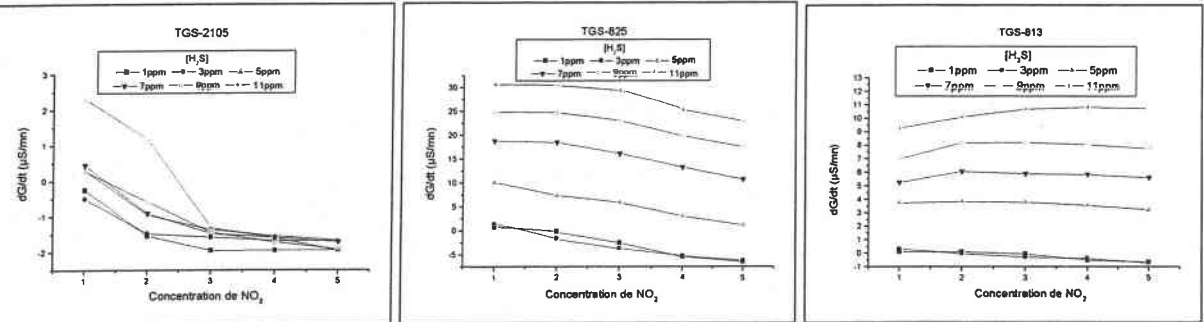


Figure IV.14: Effet des mélanges humides contenant 500ppm de CO_2 sur dG/dt

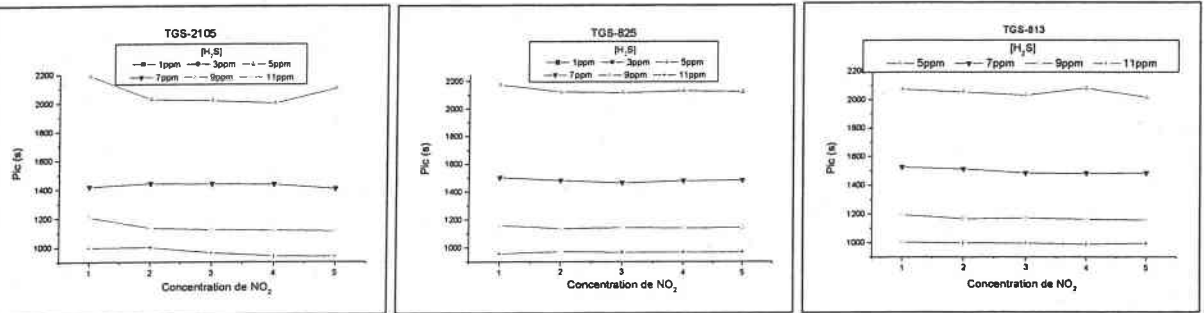


Figure IV.15: Effet des mélanges humides contenant 500ppm de CO_2 sur Pic

IV.2. Dispersion et dérive

Comme nous l'avons dit précédemment, le nombre de configurations étudiées (30), ne nous a pas permis de répéter un nombre de fois suffisant chaque mesure, pour pouvoir en tirer

une analyse statistique correcte. Cependant, nous avons répété plusieurs fois certaines mesures, qui confirment qu'il n'y a pas plus de dispersion que pour les précédentes.

Nous présentons la dérive à long terme des capteurs sous mélanges humides + CO₂ (figure IV.16), qui montre une bonne stabilité des capteurs, même après une interruption de deux mois.

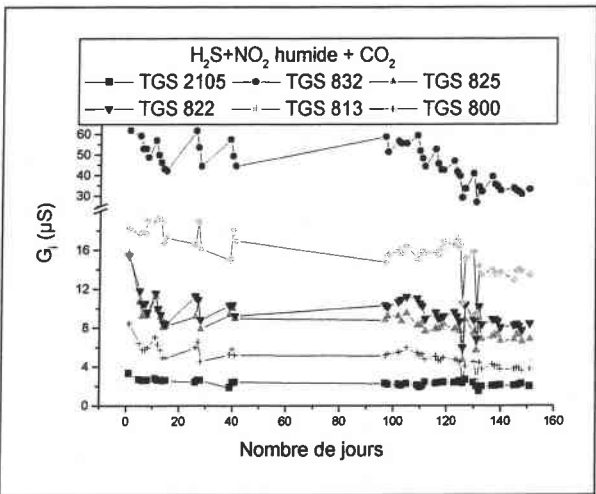


Figure IV.16: Dérive à long terme de capteurs sous atmosphères mélanges humides + CO₂

V. Illustration des réponses de caractérisation

Nous avons réalisé une étude des signatures de la matrice de capteurs pour les trois groupes de gaz et les trois atmosphères de référence étudiées. Pour chacune des deux variables représentatives G_s (figure IV.17) et dG/dt (figure IV.18), une image 2D est illustrée selon six axes représentant les six capteurs de la matrice. Sur chaque graphe correspondant à une atmosphère gazeuse donnée, plusieurs couches émergent selon les concentrations de gaz utilisées, avec une même allure d'une concentration à l'autre.

Etude de G_s

Pour le groupe H₂S seul dans l'atmosphère sèche, on observe un diagramme avec une pointe sur l'axe 1 (capteur TGS-2105). Dans le cas de l'atmosphère humide le diagramme est inversé avec une pointe sur l'axe 4 (capteur TGS-822) diamétralement opposé. La même forme, seulement un peu plus élargie, est observée dans l'atmosphère humide contenant du CO₂. Pour le groupe NO₂ seul, la même allure est observée pour les trois atmosphères de référence. Les effets de l'humidité et du CO₂ ne sont pas très significatifs. Les diagrammes présentent un creux sur l'axe 1 traduisant une conductance presque nulle du capteur TGS-

2105 en présence de NO_2 . Sur l'axe 5 (capteur TGS-813) on note la même valeur quelle que soit la concentration de NO_2 utilisée, montrant que ce capteur n'est pas sensible ce gaz. Dans le cas du groupe mélange, pour une concentration fixe d'un des gaz et une concentration variable de l'autre gaz, le même genre de signature est obtenue dans les deux cas avec de nouveau un creux sur l'axe 1 dû à la présence de NO_2 . Dans ce cas encore, l'effet de l'atmosphère de référence n'est pas significatif.

En résumé, pour le groupe NO_2 et le groupe mélange, il existe une signature caractéristique du groupe, quelle que soit l'atmosphère de référence. Pour le groupe H_2S la signature caractéristique évolue selon les atmosphères de référence.

Etude de dG/dt

Pour le groupe H_2S seul, on retrouve le même type de signature (pointe sur l'axe 1 pour l'atmosphère sèche, pointe sur l'axe 4 pour les deux atmosphères humides). Ces signatures sont bien caractéristiques de H_2S , soit en atmosphère sèche, soit en atmosphère humide contenant ou pas du CO_2 . Elles présentent toutes un creux sur l'axe 5 (capteur TGS 813), ce qui différencie ces signatures de celles correspondant à G_s . Pour le groupe NO_2 , on obtient un quasi hexagone pour les trois atmosphères de référence. On remarque bien sur l'axe 5 que le capteur TGS-813 a la même réponse quelle que soit la concentration de NO_2 . Concernant les mélanges, le même genre de signature est obtenu dans tous les cas.

En résumé pour dG/dt aussi, nous obtenons une signature caractéristique pour chaque groupe de gaz étudié, quelle que soit l'atmosphère de référence pour les groupes NO_2 et mélange, et avec une inversion de la pointe pour le groupe H_2S quand on passe de l'atmosphère sèche à l'atmosphère humides.

VI. Seuil de détection des capteurs

Les gammes de concentrations utilisées dans cette étude, aussi bien pour H_2S que pour NO_2 , correspondent à une pollution située près de la source d'émission. Ces deux gammes de concentrations sont détectables par l'ensemble des six capteurs de la matrice.

Quand on s'éloigne de la source, les concentrations des gaz polluants diminuent, et nous avons voulu tester la capacité des capteurs à les détecter, d'autant plus que nous avons constaté que la présence d'humidité et de dioxyde de carbone provoquait en général une augmentation de la sensibilité des capteurs. Sur la figure IV.19, nous présentons les réponses temporelles des capteurs TGS-825 et 2105 pour 0.3ppm de H_2S et 0.3ppm de NO_2 .

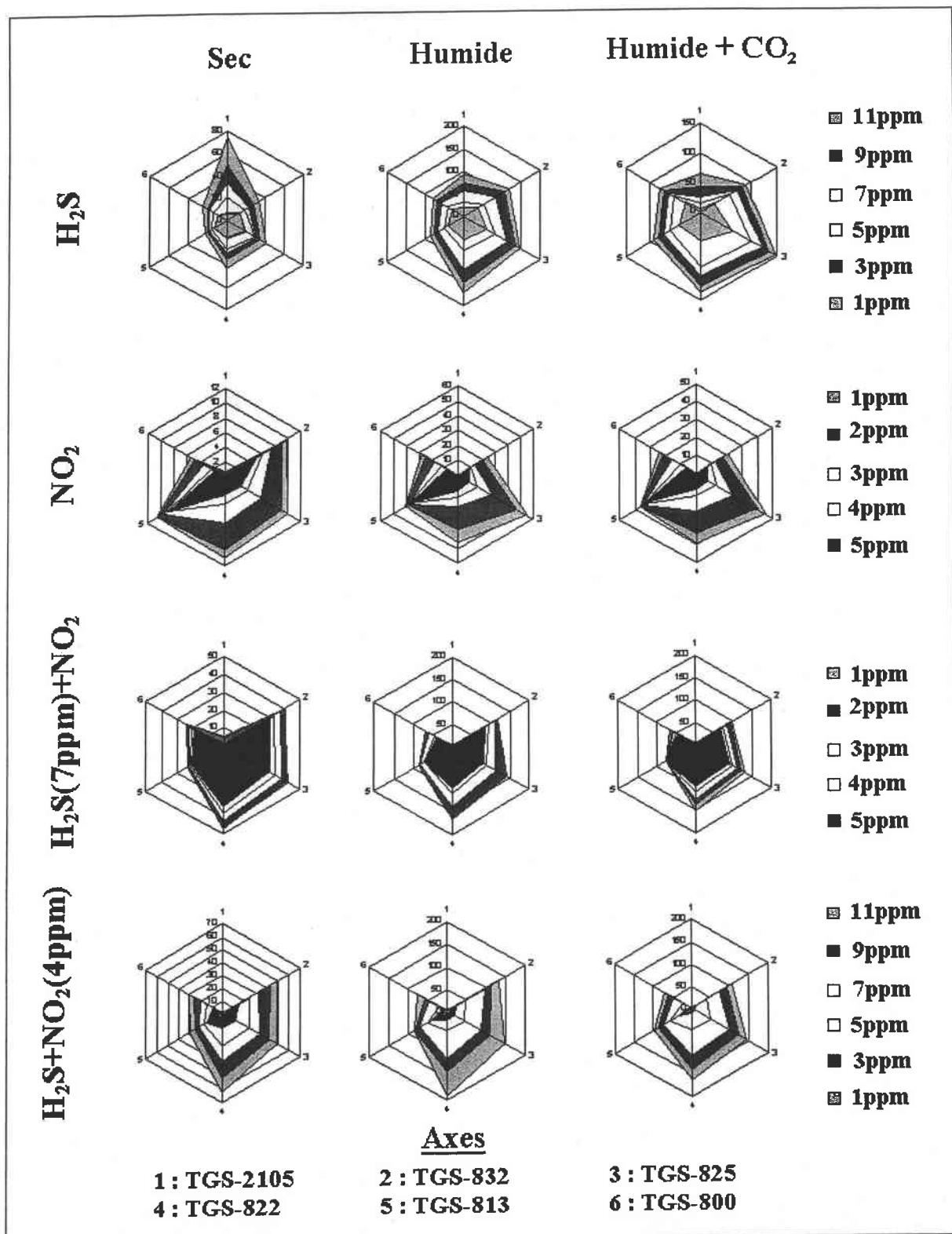


Figure IV.17: Signatures des capteurs aux différents gaz étudiés représentées par G_S

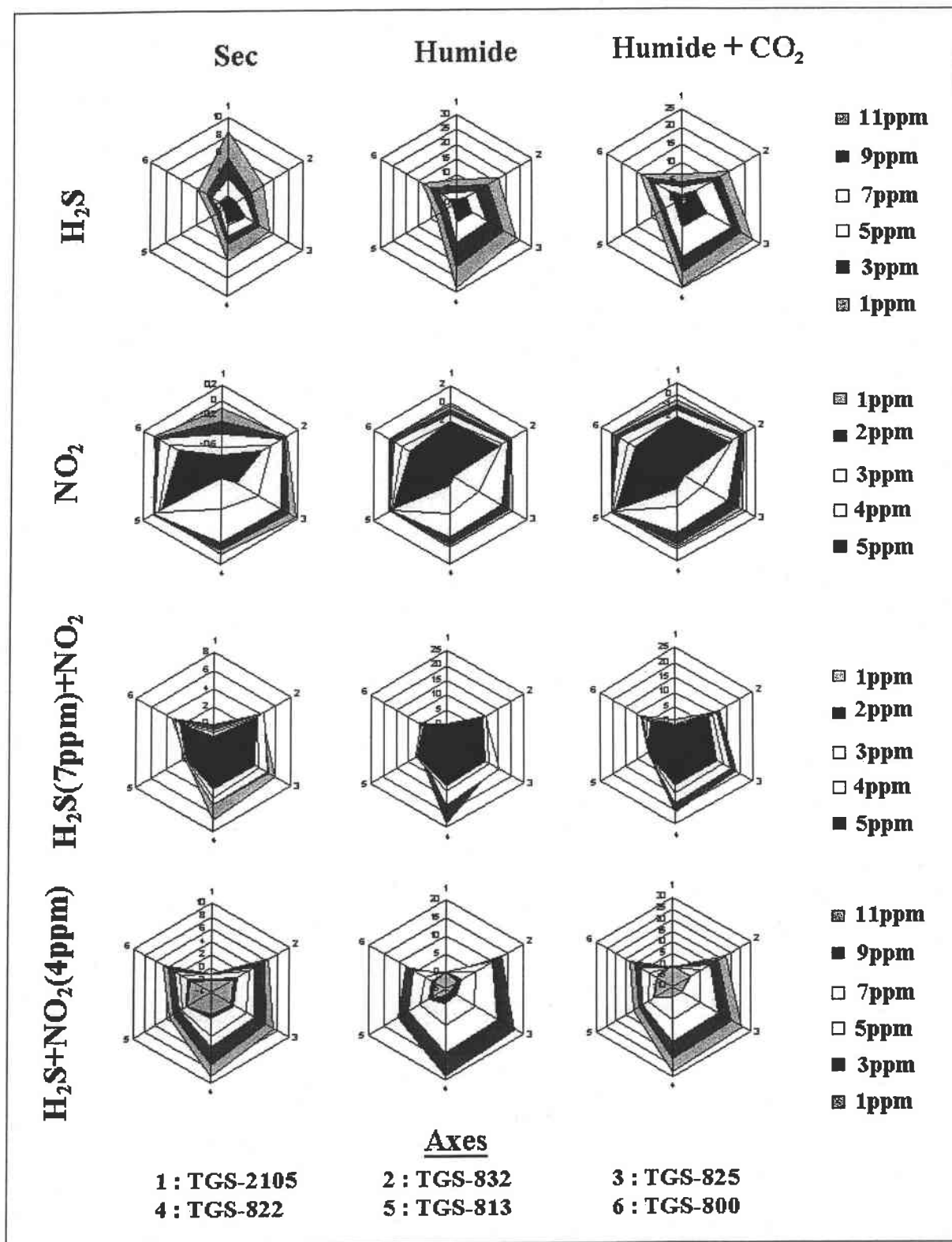


Figure IV.18: Signatures des capteurs aux différents gaz étudiés représentées par dG/dt

L'ensemble des capteurs présente une sensibilité certaine pour ces faibles concentrations. On voit bien l'effet réducteur de H_2S et oxydant de NO_2 . La réponse aux mélanges est différente suivant les capteurs, plutôt oxydante pour le TGS-2105, dédié à NO_2 , plutôt réducteur pour le TGS-825, dédié à H_2S . Il est à noter que le capteur TGS-2105 répond bien à des concentrations faibles de NO_2 , tandis que les cinq autres capteurs sont fabriqués pour des concentrations plus élevées.

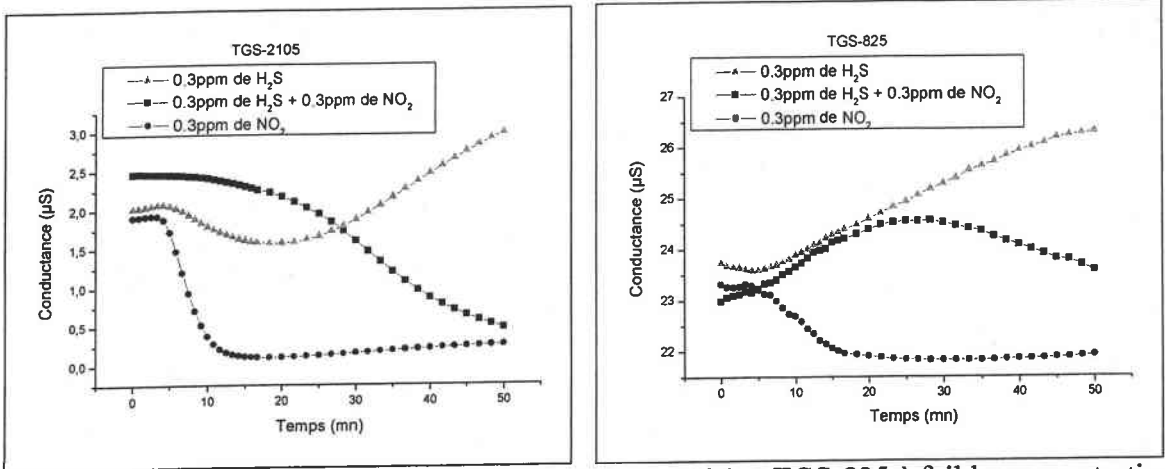


Figure IV.19: Réponse temporelle des capteurs TGS-2105 et TGS-825 à faible concentration de H_2S et NO_2 (0.3ppm) seuls ou en mélange sous l'atmosphère humide (50%HR)

VII. Conclusion

Nous avons étudié les mélanges $\text{H}_2\text{S}+\text{NO}_2$ dans les mêmes gammes de concentrations que pour l'étude des gaz cibles seuls, et pour les trois atmosphères de référence.

L'allure des réponses temporelles dépend beaucoup du type de capteur: le capteur TGS-2105, dédié à NO_2 , est plus sensible à la présence de ce gaz. Sa réponse est souvent du type oxydant (décroissance de la conductance) sauf quand la concentration de H_2S est importante, et celle de NO_2 faible. Nous avons vu que le capteur TGS-813 n'était pas sensible à la présence de NO_2 . Sa réponse est toujours de type réducteur (augmentation de la conductance) pour tous les mélanges secs. Pour les mélanges humides et humides + CO_2 , ceci n'est plus vrai pour les faibles concentrations de H_2S (1ppm) et fortes concentrations de NO_2 (4 et 5ppm). Quant au capteur TGS-825, dédié à H_2S , l'allure de la réponse temporelle est la même quelle que soit l'atmosphère de référence. De type réducteur pour les fortes concentrations de H_2S (7 et 11ppm) mixtes pour les faibles concentrations (1ppm) de H_2S . Les trois autres capteurs ont le même type de réponse que ce capteur.

Pour les variables représentatives, la conductance de référence G_0 varie faiblement pour tous les capteurs, les atmosphères de référence, et les concentrations de H_2S et NO_2 . La

conductance stabilisée augmente globalement avec l'humidité, l'effet du CO_2 n'est pas très sensible, sauf pour le capteur TGS-2105. Cependant, il est important de noter que, pour tous les capteurs, cette variable décroît quand la concentration de NO_2 augmente (effet oxydant), à concentration de H_2S constante, alors que, à concentration de NO_2 constante, cette variable augmente en fonction de la concentration de H_2S (effet réducteur). Ce qui montre le rôle important de cette variable dans l'analyse de données.

Il en est de même pour la pente dynamique dG/dt , son comportement global est identique à celui que nous venons de décrire pour G_s , ce qui en fait aussi un bon outil pour l'analyse de données. Cependant, son comportement est un peu moins régulier, surtout en ce qui concerne le capteur TGS-2105. La valeur globale de dG/dt augmente seulement en présence de CO_2 pour le capteur TGS-2105 (insensible à l'humidité) et en présence d'humidité pour les cinq autres capteurs (moins sensibles à la présence de CO_2). La dernière variable représentative, Pic , quand elle existe, est indépendante de la présence de l'humidité ou de NO_2 .

Nous notons que la présence d'humidité augmente globalement la sensibilité des capteurs, sauf pour le capteur TGS-2105.

Enfin, nous avons fait un essai de détection pour des basses concentrations. Les six capteurs sont capables de détecter des concentrations de l'ordre de 0.3ppm de H_2S ou NO_2 sous atmosphère humide.

En conclusion, c'est la diversité des comportements des différents capteurs réunis en une matrice, qui va nous permettre d'identifier des gaz polluants environnementaux.

Chapitre V

Identification et Quantification des gaz

I. Introduction

Nous arrivons enfin au but de notre travail, qui est de déterminer avec le plus grand pourcentage de réussite possible la composition d'une atmosphère gazeuse complexe, ainsi que la concentration de chaque constituant. Ceci nous amène à établir la meilleure discrimination en classes des atmosphères étudiées et d'obtenir une règle de décision fiable pour l'identification d'échantillons inconnus. Dans de précédents travaux [60,101], plusieurs méthodes avaient été utilisées. Celle correspondant le mieux au but de ce travail, à savoir tester un dispositif multicapteurs intelligent pour estimer la composition d'une atmosphère gazeuse complexe, s'est révélée être l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD, Annexe I), que nous avons adoptée dans cette étude.

Après la phase importante de caractérisation des capteurs sous les différentes atmosphères gazeuses, ce travail a été poursuivi par la phase d'extraction des variables représentatives, issues des réponses temporelles des capteurs, et d'exploitation de ces données. Cette exploitation consiste à regrouper l'ensemble des données, afin de l'étudier à l'aide de méthodes multidimensionnelles de classification.

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord l'organisation de la base de données constituée à partir des variables représentatives. Ensuite nous présentons les résultats de l'analyse de cette base de données. Nous procédons à une étude progressive au cours de laquelle nous identifions les atmosphères de référence utilisées, puis pour chaque atmosphère de référence, nous identifions la nature des atmosphères gazeuses (H_2S seul, NO_2 seul, mélanges). Pour finir, nous présentons la discrimination de la concentration (quantification) pour chaque atmosphère gazeuse.

II. Organisation de la Base de données

L'étude des réponses temporelles des capteurs ainsi que leurs variables représentatives est une phase indispensable dans le processus de dépouillement des données. Toutefois, nous sommes confrontés à des formes multiples suivant la composition de l'atmosphère gazeuse étudiée, et l'étude précédente reste insuffisante pour l'identification de cette substance gazeuse.

C'est pourquoi il est nécessaire que les réponses obtenues à partir de la matrice de capteurs soient traitées en tenant compte du caractère multidimensionnel de cette étude par des méthodes de classification qui permettent de dégager les liaisons pouvant exister entre

chacune des variables représentatives ainsi que les ressemblances possibles entre les différentes observations.

La base de données réalisée doit regrouper les variables représentatives correspondant à toutes les mesures effectuées:

- Atmosphères de référence seules: air synthétique seul, air synthétique + humidité (30,50,68%HR), air synthétique + humidité (30,50,68%HR) + 500ppm de CO₂.
- H₂S (1,3,5,7,9,11ppm) dans les trois atmosphères de référence.
- NO₂ (1,2,3,4,5ppm) dans les trois atmosphères de référence.
- Mélanges H₂S et NO₂, toutes les compositions, dans les trois atmosphères de référence.

Pour notre application, les n individus sont donc les mesures (plus de mille mesures) effectuées sous différentes atmosphères durant la caractérisation. Les variables explicatives sont les 4*6 variables extraites des réponses temporelles des six capteurs pour une mesure (tableau V.1).

Variables à expliquer										p variables explicatives									
Nom de fichier	date	[H ₂ S] (ppm)	[NO ₂] (ppm)	Humidité (%HR)	[CO ₂] (ppm)	G ₀ (μS) 1	...	G ₀ (μS) 6	G _S (μS) 1	...	G _S (μS) 6	dG/dt (μS/mn) 1	...	dG/dt (μS/mn) 6	Pic (s) 1	...	Pic (s) 6		
n individus																			

Tableau V.1: Tableau de base pour l'analyse de données

III. Etude de la Base de données

Cette base de données a été traitée à l'aide de l'Analyse Factorielle Discriminante. L'Analyse Factorielle Discriminante (AFD) est une méthode supervisée, c'est-à-dire que les observations sont affectées a priori à un groupe d'appartenance connu lors de la phase

d'apprentissage (variables à expliquer). Elle nous donne des règles de décision (séparation des groupes) nous permettant d'identifier des échantillons gazeux inconnus.

Pour tester l'efficacité de ces règles d'affectation, les erreurs de classement sont évaluées par des méthodes dites de ré-échantillonnage telle la validation croisée [130-131], que nous avons systématiquement utilisée (voir Annexe I).

Le logiciel utilisé lors de l'analyse de nos données est un logiciel de statistique appelé SPSS 11.5, développé par SPSS inc. Il regroupe un ensemble d'outils pour la statistique classique et pour l'analyse de données y compris l'Analyse en Composantes Principales (ACP) et l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD).

IV. Etude selon l'atmosphère de référence

En premier lieu, nous avons cherché à vérifier si le groupe de mesures correspondant aux gaz de référence seuls se distinguait suffisamment bien du groupe de mesures contenant les gaz cibles seuls ou en mélange dilués dans les trois atmosphères de référence. Le résultat de cette discrimination a été excellent, avec 100% de succès de classification. Ceci nous permet de réduire notre base de données et ne conserver que les mesures sous gaz (993 mesures), en éliminant les mesures faites uniquement pour les atmosphères de référence.

Cette nouvelle base de données peut être étudiée (figure V.1) selon différents critères:

- a) en trois groupes selon l'atmosphère de référence (sec, humide, humide + CO₂),
- b) en quatre groupes selon le taux d'humidité (0,30,50,68%HR),
- c) en trois groupes selon la nature du gaz (H₂S seul, NO₂ seul, mélanges).

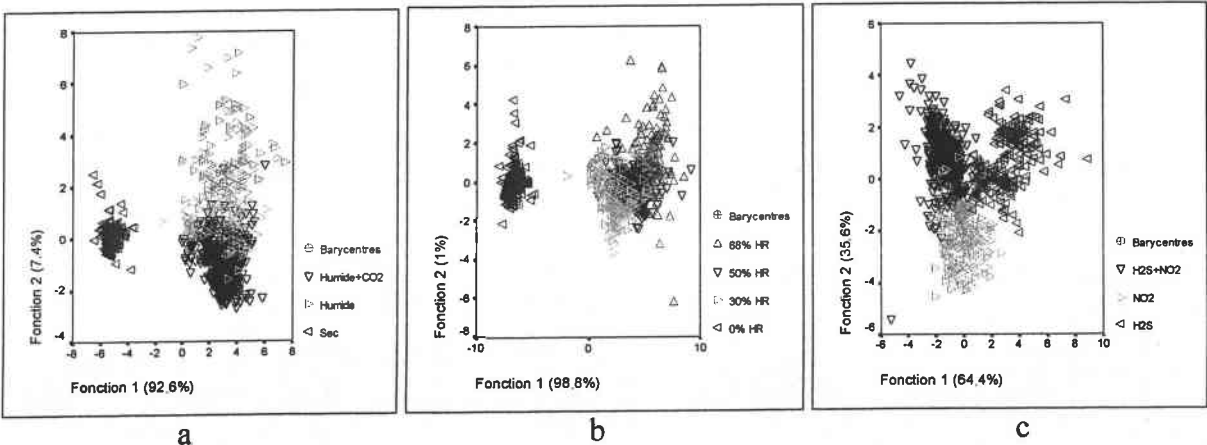


Figure V.1: Résultats d'AFD selon différents critères de discrimination
a) l'atmosphère de référence b) le taux d'humidité c) la nature des gaz

En comparant les deux figures, V1-a et b, on voit bien que le groupe "sec" (0% HR) est totalement séparé du groupe contenant de l'humidité, quel que soit le taux ou la présence de CO₂. On peut aisément conclure que la première étape de cette analyse doit être de séparer la base de données globale d'abord en deux groupes "sec" et "humide et humide + CO₂". Ces deux groupes sont bien distincts et leur discrimination se fait avec 100% pour les taux de classification originale et croisée.

Dans chaque groupe, nous affinons ensuite la discrimination selon la nature gazeuse, puis la concentration (quantification). Dans la suite de ce travail, nous présentons une étude séparée, d'abord le "groupe sec", puis le groupe humide et humide + CO₂ appelé "groupe humide". Le tableau de synthèse (tableau C.1-p.137) résume les résultats et les démarches utilisées.

V. Etude du "groupe sec"

Dans la base de données contenant les mesures avec comme référence l'air synthétique sec (354 mesures) [126-127] on étudie la séparation en trois classes d'atmosphères gazeuses: H₂S seul, NO₂ seul, H₂S+NO₂ en mélange. Le succès de classification est de 99.4%, avec une validation croisée de 99.2%.

A l'aide des règles de décision déterminées par l'AFD, nous avons procédé à l'identification des échantillons tests inconnus secs: les 8 échantillons-tests ont été classés avec succès (figure V.2, tableau V.2).

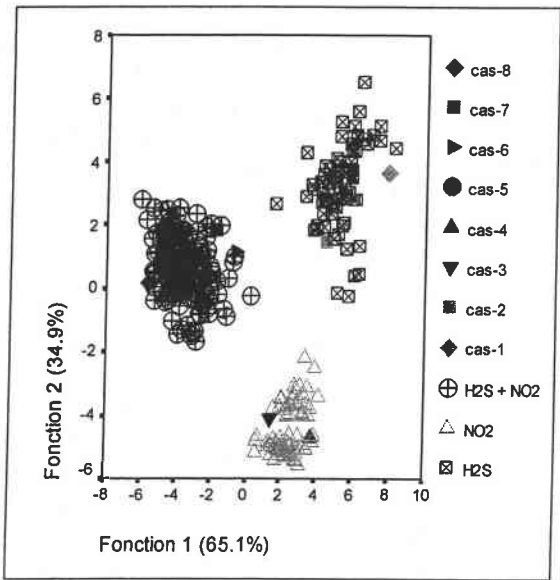


Figure V.2: Identification pour le groupe sec de 8 échantillons inconnus selon la nature de gaz cibles

Echantillon inconnu	Mesure correspondante	Résultat d'identification
Cas-1	H ₂ S(9ppm)	H ₂ S
Cas-2	H ₂ S(3ppm)	H ₂ S
Cas-3	NO ₂ (5ppm)	NO ₂
Cas-4	NO ₂ (2ppm)	NO ₂
Cas-5	H ₂ S(5ppm)+NO ₂ (2ppm)	H ₂ S+NO ₂
Cas-6	H ₂ S(9ppm)+NO ₂ (3ppm)	H ₂ S+NO ₂
Cas-7	H ₂ S(1ppm)+NO ₂ (5ppm)	H ₂ S+NO ₂
Cas-8	H ₂ S(11ppm)+NO ₂ (1ppm)	H ₂ S+NO ₂

Tableau V.2: Tableau récapitulatif pour les échantillons tests utilisés

Nous avons ensuite cherché à discriminer la concentration des atmosphères gazeuses (quantification) dans chacun des trois groupes précédents.

V.1. Quantification de H_2S sec

Le groupe H_2S (85 mesures) correspond aux mesures effectuées de 1 à 11ppm de H_2S par pas de 2ppm. La discrimination en six groupes de concentration est obtenue avec 100% de succès de classification avec une validation croisée de 95.3% (figure V.3-a). Ce résultat, d'ailleurs satisfaisant, est obtenu en utilisant trois variables représentatives parmi les quatre. La variable Pic n'est pas utilisée, car elle n'existe que pour H_2S et certains mélanges.

Si on ajoute le Pic dans la base de données, on constate que la classification de H_2S est améliorée (figure V.3-b), pour un résultat de validation croisée qui est dans ce cas de 97.6%. En comparant les deux figures V.3-a et b, nous remarquons que la quantification est nettement améliorée pour les concentrations supérieures à 3ppm, pour lesquelles le pic existe.

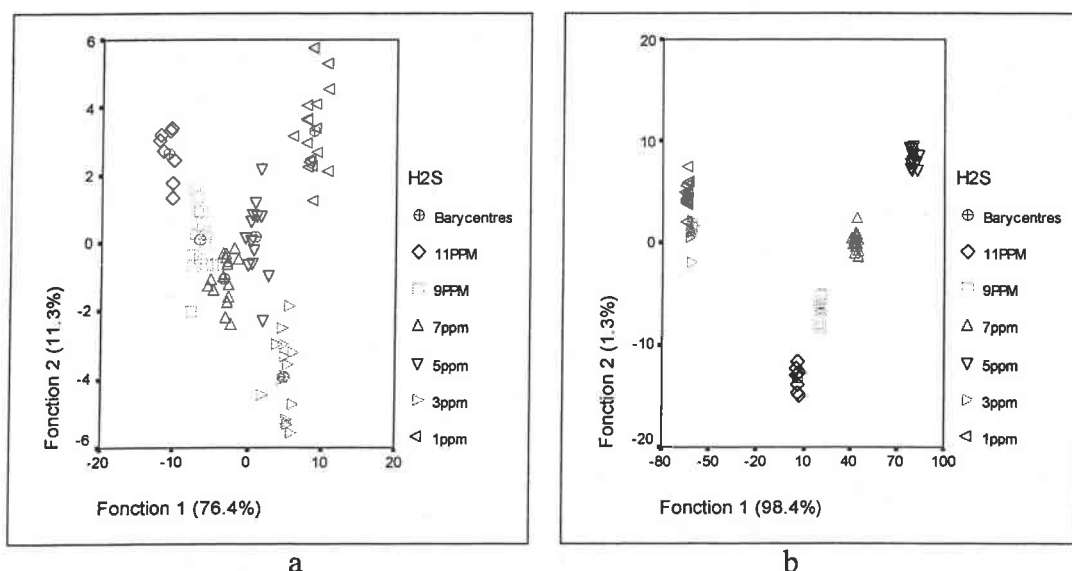


Figure V.3: Discrimination de la concentration de H_2S dans le groupe H_2S sec
a) sans le pic b) avec le pic

V.2. Quantification de NO_2 sec

Nous avons procédé à la discrimination des concentrations (81 mesures) en utilisant les trois variables représentatives communes à tous les groupes: G_0 , G_s et dG/dt . Le résultat de discrimination en cinq groupes de concentration (1,2,3,4,5ppm) est bon avec 100% de succès de classification et 90.1% en validation croisée (figure V.4).

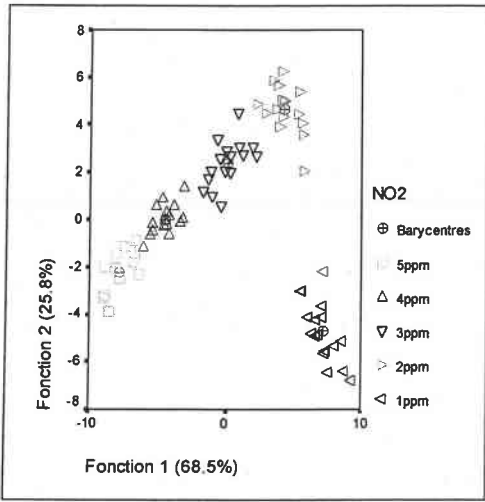


Figure V.4: Discrimination de la concentration de NO₂ dans le groupe NO₂ sec

V.3. Quantification de H₂S et NO₂ dans les mélanges secs

Ce dernier groupe comporte 188 mesures. Nous avons procédé tout d’abord (figure V.5) à une discrimination directe de la concentration de chacun des deux gaz (H₂S et NO₂). Les résultats concernant H₂S sont nettement meilleurs (96.8% de succès de classification et 93.6% en validation croisée) que pour NO₂ (89.4% de succès de classification, et 85.6% en validation croisée). Cette différence de qualité de quantification s’explique par le fait que les capteurs offrent une meilleure sensibilité à H₂S plutôt qu’à NO₂. Cette différence a déjà été observée, bien que moins fortement, dans l’étude des gaz cibles seuls.

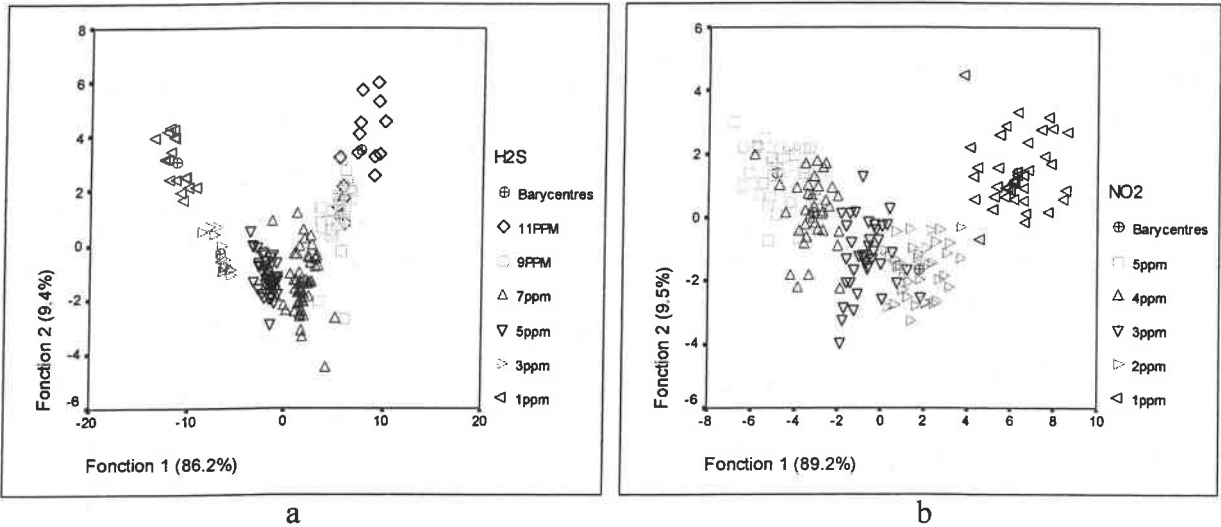


Figure V.5: Discrimination de la concentration dans le groupe H₂S+NO₂ sec de
a) H₂S b) NO₂

C’est pourquoi nous avons ensuite procédé à une hiérarchisation de la quantification. Le groupe "mélange" est d’abord séparé en six sous-groupes selon la concentration de H₂S, et

on a ensuite procédé à la quantification de NO₂ dans chacun de ces sous-groupes. Le tableau V.3 résume l'ensemble des résultats obtenus selon cette méthode, tandis que la figure V.6 présente les résultats pour les sous-groupes 1,5,9 ppm de H₂S. Nous obtenons ainsi une bien meilleure quantification de NO₂.

Sous-groupe de H ₂ S	1ppm	3ppm	5ppm	7ppm	9ppm	11ppm
Nombre de mesures	17	15	50	57	34	15
Succès de discrimination de la concentration	100%	100%	100%	96.5%	100%	100%
Succès de validation croisée	88.2%	93.3%	96%	89.5%	97.1%	100%

Tableau V.3: Synthèse de la discrimination de la concentration de NO₂ dans chaque sous-groupe de H₂S

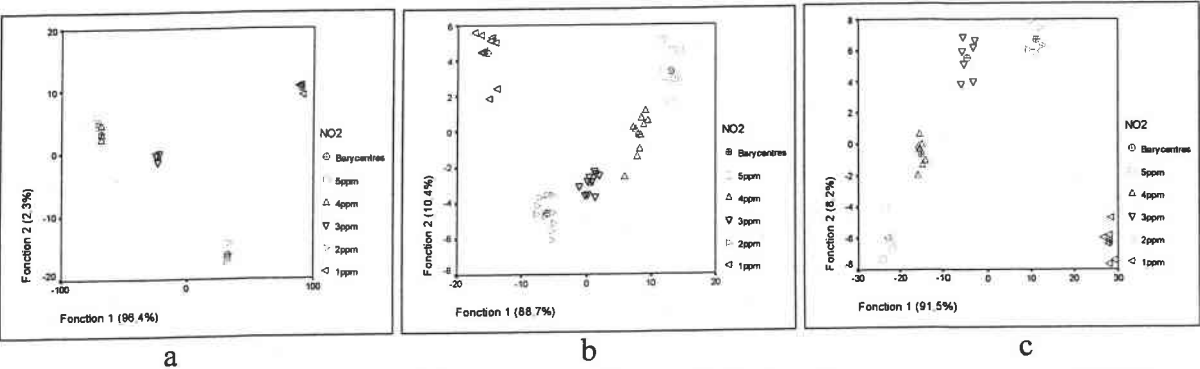


Figure V.6: Discrimination de la concentration de NO₂ dans les sous-groupes suivants
a) H₂S(1ppm)+NO₂ b) H₂S(5ppm)+NO₂ c) H₂S(9ppm)+NO₂

VI. Groupe humide

Comme nous l'avons déjà précisé, ce groupe comporte les mesures effectuées (639 mesures) avec les atmosphères de référence suivantes: air synthétique humide (192 mesures), et air synthétique humide + CO₂ (447 mesures) [128-129]. La démarche d'analyse suivie est identique à celle utilisée pour le "groupe sec".

La séparation selon la nature de l'atmosphère gazeuse (H₂S seul, NO₂ seul, mélange) donne un succès de classification de 98.3%, et 98.1% pour la validation croisée (figure V.7). Le détail de la séparation en groupes (tableau V.4) est très satisfaisant, même s'il est moins performant que dans le cas du groupe sec. Le 1.4% de mesures de H₂S classés dans le groupe NO₂ correspond aux deux premières mesures effectuées sous l'atmosphère humide + CO₂ avec de faibles concentrations de H₂S (1 et 3ppm). En fait, sur la figure V.7, ces deux points

se situent pratiquement sur la frontière entre les deux groupes H_2S et NO_2 . Mais le barycentre du groupe de NO_2 est plus proche de ces deux points, ce qui explique leur classification. Les autres erreurs s'expliquent plus aisément par la composition des groupes d'attribution.

Chaque groupe d'atmosphères gazeuses est ensuite analysé en vue de la quantification des composants gazeux.

VI.1. Quantification de H_2S seul

Ce groupe comporte 146 mesures, et l'étude de sa quantification obtient 95.2% de succès, et 91.8% en validation croisée, ce qui est inférieur à l'étude de H_2S sec.

Ce résultat peut s'expliquer par l'utilisation dans une même base de deux atmosphères de référence. Nous avons vu, lors de la caractérisation, des différences de comportement de certains capteurs exposés à ces deux atmosphères.

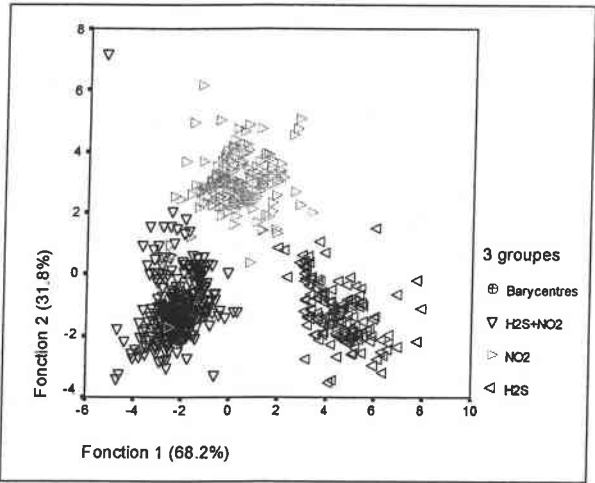


Figure V.7: Identification des atmosphères gazeuses pour le "groupe humide"

		Classes obtenues a posteriori			
		H ₂ S	NO ₂	H ₂ S+NO ₂	Total
Classes a priori	H ₂ S	98.6%	1.4%	0	100%
	NO ₂	0	97.2%	2.8%	100%
	H ₂ S+NO ₂	0	1.3%	98.7%	100%

Tableau V.4: Synthèse de classification pour l'identification de la nature gazeuse pour le "groupe humide"

Nous avons séparé la base de données "humide" en deux sous-groupes "humide seul" (48 mesures) et "humide + CO₂" (98 mesures), correspondant aux deux atmosphères de référence. Les résultats obtenus selon cette démarche sont les suivants:

- La discrimination en deux sous-groupes selon l'atmosphère de référence obtient 100% de succès de classification et 98.6% en validation croisée.
- La quantification de H_2S dans le sous-groupe "humide" obtient 100% de succès (83.3% validation croisée) et dans le sous-groupe "humide + CO₂" 99% de succès (95.9% validation croisée) (figure V.8).

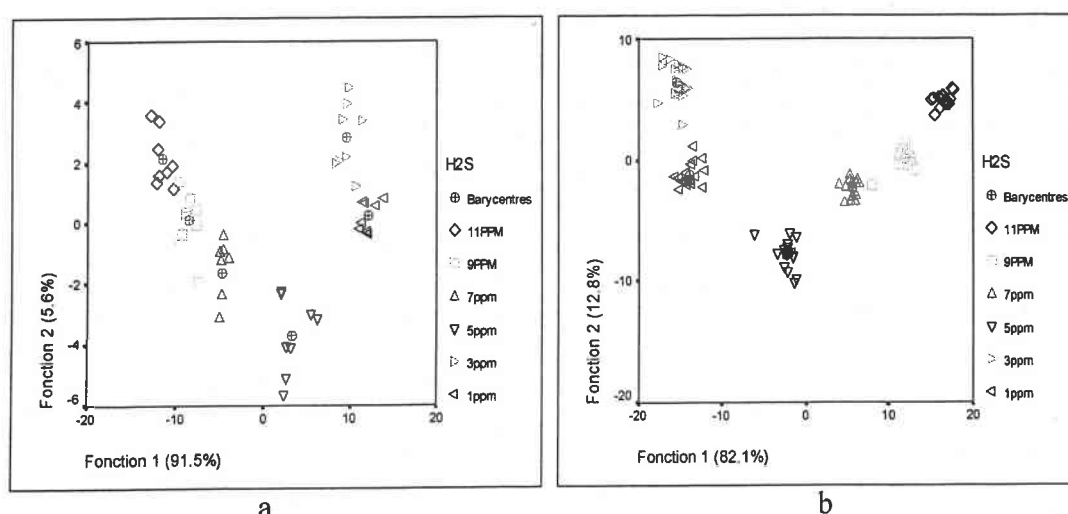


Figure V.8: Quantification de H₂S dans
a) le sous-groupe "humide" b) le sous-groupe "humide + CO₂"

Nous obtenons par cette méthode une meilleure quantification que par la méthode directe sans subdivisions selon l'atmosphère de référence.

Nous voyons bien que la présence de CO₂ dans l'atmosphère de référence doit être prise en compte dans l'analyse de données, conformément à ce que nous avons remarqué durant les étapes de caractérisation.

VI.2. Quantification de NO₂ seul

La discrimination de la concentration dans le cas d'une base globale "humide" (178 mesures) ne donne pas de résultats satisfaisants (86.5% de succès de classification et 79.2% en validation croisée). Par contre, si on utilise la même subdivision en deux bases selon le type d'atmosphère de référence que précédemment, nous obtenons (figure V.9) de bien meilleurs résultats:

- La discrimination en deux sous-groupes "humide" (41 mesures) et "humide + CO₂" (137 mesures): 98.9% de succès de classification et de validation croisée.
- La quantification de NO₂ dans le sous-groupe "humide" obtient 97.6% de succès (61% validation croisée) et dans le sous-groupe "humide + CO₂" 93.4% et 87.6% en validation croisée.

Nous remarquons une amélioration de la quantification pour cette dernière démarche, avec toutefois des résultats moins satisfaisants que pour la quantification de H₂S. Nous avons noté, lors de la caractérisation des capteurs, une meilleure sensibilité de ceux-ci pour H₂S en général.

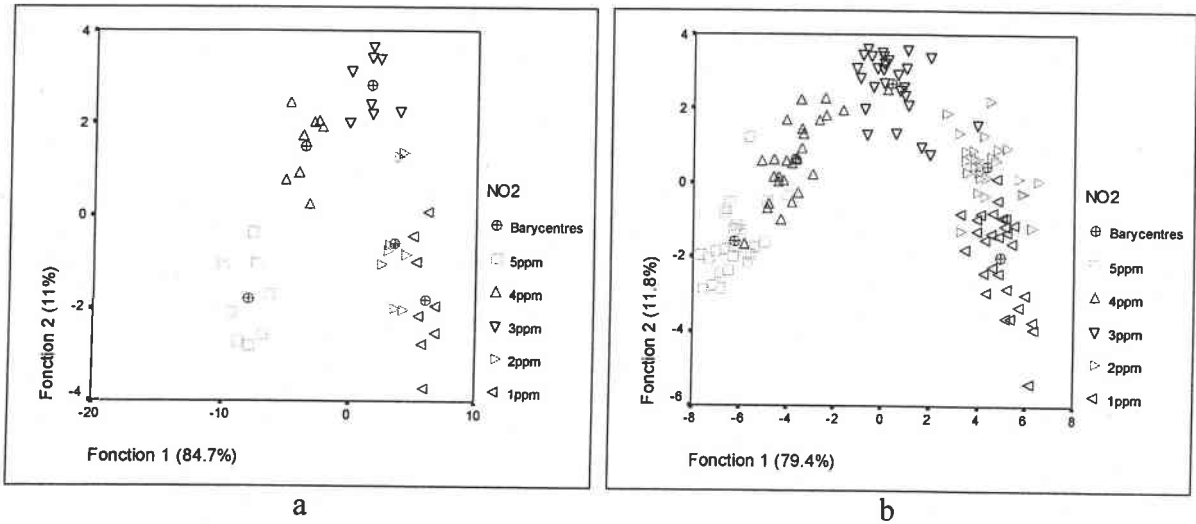


Figure V.9: Quantification de NO₂
a) dans le sous-groupe "humide" b) dans le sous-groupe "humide + CO₂"

Comme dans le cas de la quantification de H₂S, le taux de validation croisée pour NO₂ et le sous-groupe "humide" est très faible comparativement à son taux de succès, ce que nous expliquons par un nombre de mesures relativement faible.

VI.3. Quantification de H₂S et NO₂ dans les mélanges humides

L'étude directe de ce groupe mélange dans le cas de la base globale "humide" nous donne de bons résultats pour la quantification de H₂S, tandis que celle de NO₂ est très médiocre (figure V.10).

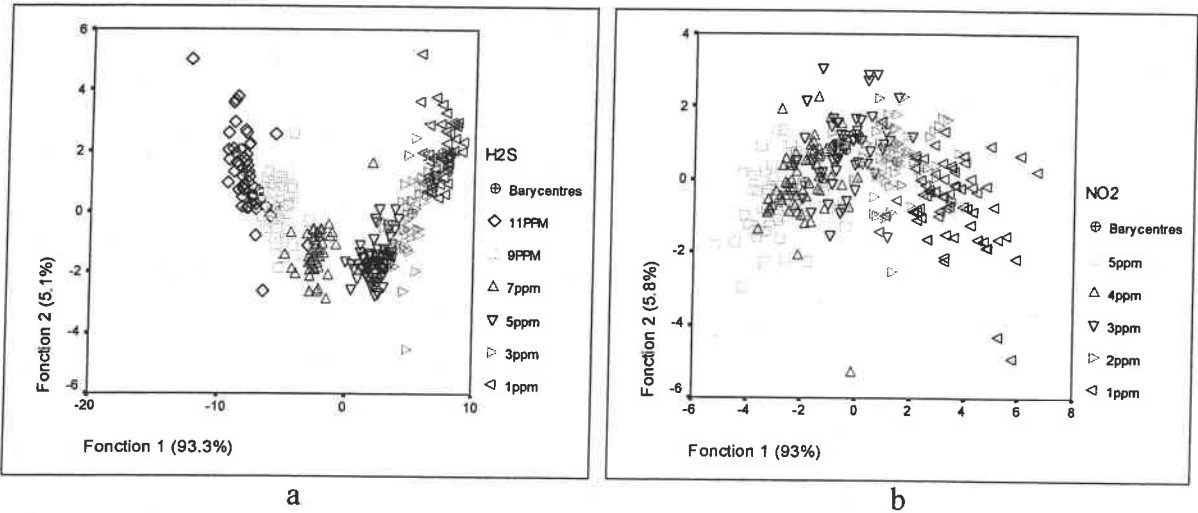


Figure V.10: Discrimination directe de la concentration dans le groupe mélange humide de
a) H₂S b) NO₂

Nous allons donc rechercher des méthodes utilisant des subdivisions pour cette quantification. Deux démarches différentes sont testées, suivant le taux d'humidité, puis suivant la nature de l'atmosphère de référence.

Suivant le taux d'humidité: nous avons séparé la base globale en trois sous-groupes (30,50,68%HR), pour ensuite quantifier H_2S et NO_2 dans ces sous-groupes. Nous avons obtenu par cette méthode des résultats plus mauvais que par la méthode directe. Nous ne l'avons donc pas retenue.

Suivant la nature de l'atmosphère de référence. Cette analyse consiste d'abord en une séparation du groupe initial suivant les deux sous-groupes déjà définis (humide et humide + CO_2), pour ensuite quantifier H_2S et NO_2 dans chacun de ces sous-groupes. Nous avons résumé dans le tableau V.5 les résultats de la discrimination directe et ceux issus de cette subdivision. Nous constatons une nette amélioration de la quantification pour chacun des deux gaz par cette dernière méthode (figures V.11 et V.12).

Type d'analyse	Succès de discrimination	Validation croisée	Nombre de mesures
Discrimination directe de la concentration de H_2S	90.5%	87%	315
Discrimination directe de la concentration de NO_2	71.1%	63.8%	315
Séparation de groupe de H_2S+NO_2 en deux sous-groupes (humide et humide + CO_2)	96.5%	95.9%	315
Discrimination de la concentration de H_2S dans le sous-groupe humide	98.1%	85.4%	103
Discrimination de la concentration de H_2S dans le sous-groupe humide + CO_2	96.7%	94.8%	212
Discrimination de la concentration de NO_2 dans le sous-groupe humide	72.8%	53.4%	103
Discrimination de la concentration de NO_2 dans le sous-groupe humide + CO_2	83%	77.8%	212

Tableau V.5: Tableau récapitulatif de la discrimination de la concentration dans le groupe mélange humide

Cependant, la quantification de NO_2 reste médiocre, alors que celle de H_2S est satisfaisante. Nous devons nous souvenir que, dans le cas des mélanges, et suivant les

concentrations de H_2S et NO_2 en jeu, les réponses temporelles des capteurs peuvent présenter des allures bien différentes les unes des autres.

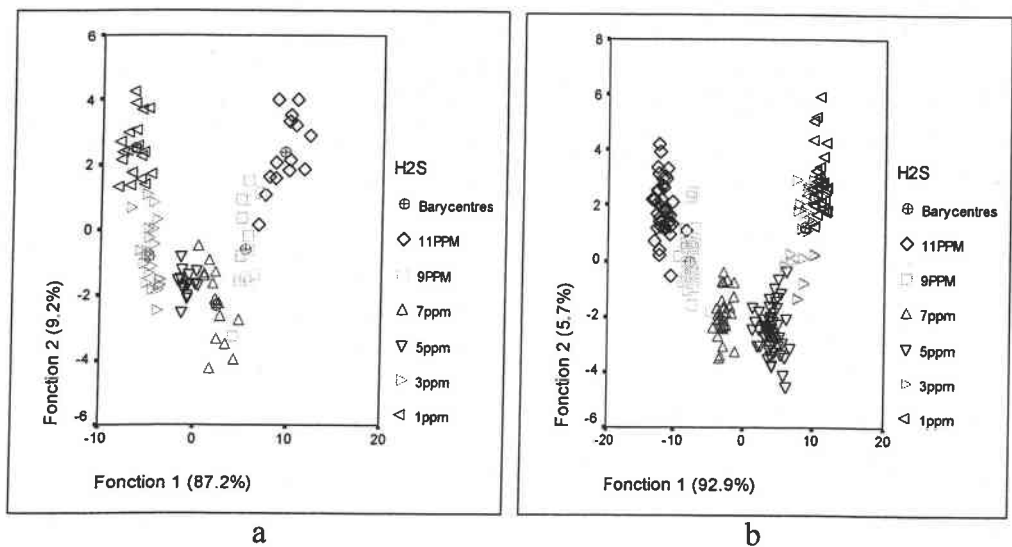


Figure V.11: Quantification de H_2S dans
a) le sous-groupe mélange humide b) le sous-groupe mélange humide + CO_2

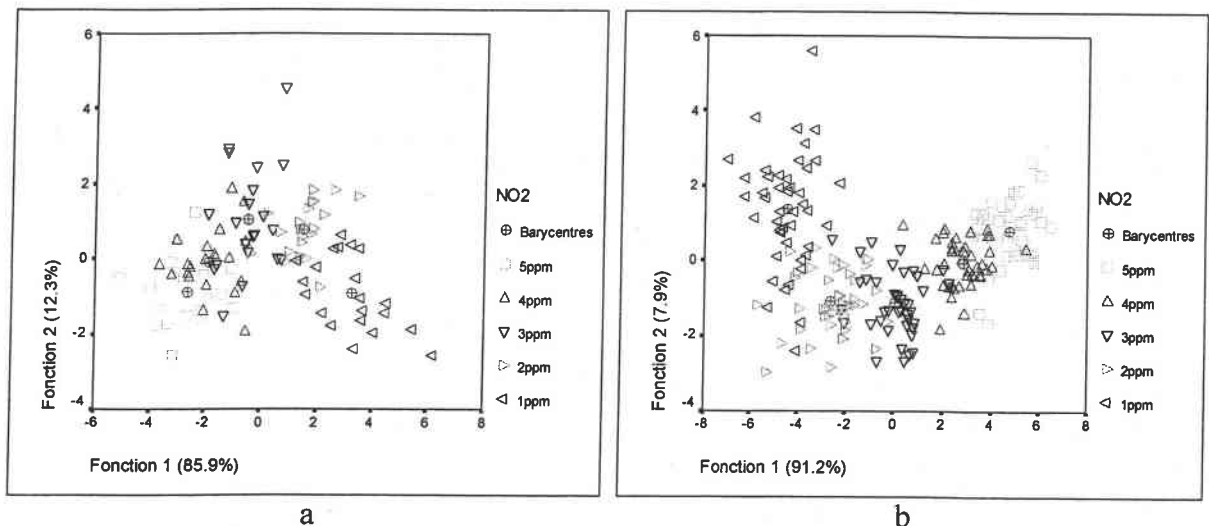


Figure V.12: Quantification de NO_2 dans
a) le sous-groupe mélange humide b) le sous-groupe mélange humide + CO_2

Pour améliorer la quantification de NO_2 , nous avons utilisé dans chaque sous-groupe "humide" et "humide + CO_2 " la même démarche de subdivision que dans le cas du mélange sec. Dans chaque sous-groupe, nous avons séparé les données en 6 classes selon la concentration de H_2S (1 à 11ppm par pas de 2ppm), puis nous avons procédé à la quantification de NO_2 dans chaque classe de H_2S . Cette méthode est très convaincante, et nous obtenons ainsi de bons résultats, que nous résumons dans les tableaux V.6 et V.7.

Sous-groupe de H ₂ S	1ppm	3ppm	5ppm	7ppm	9ppm	11ppm
Nombre de mesures	20	23	15	15	15	15
Succès de discrimination de la concentration	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Succès de validation croisée	85%	82.6%	60%	73.3%	73.3%	53.3%

Tableau V.6: Synthèse de quantification de NO₂ "humide" dans chaque sous-groupe de concentration de H₂S

Sous-groupe de H ₂ S	1ppm	3ppm	5ppm	7ppm	9ppm	11ppm
Nombre de mesures	28	30	53	30	33	38
Succès de discrimination de la concentration	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Succès de validation croisée	89.3%	86.7%	88.7%	96.7%	100%	92.1%

Tableau V.7: Synthèse de quantification de NO₂ "humide + CO₂" dans chaque sous-groupe de concentration de H₂S

A titre d'exemple, et pour une évaluation graphique, nous présentons également quelques figures (figure V.13 et V.14) représentant des résultats de quantification de NO₂ par AFD.

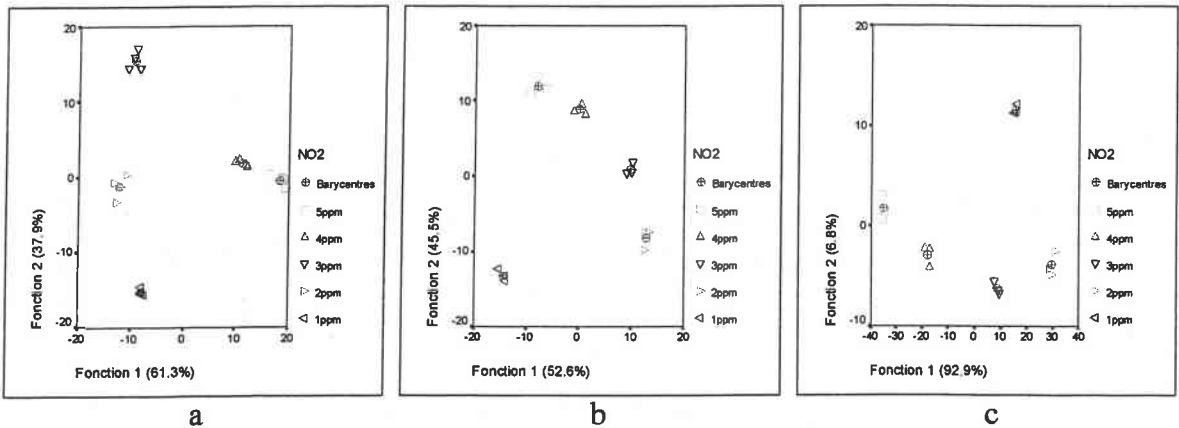


Figure V.13: Quantification de NO₂ "humide" dans les sous-groupes suivants
a) H₂S(1ppm)+NO₂ b) H₂S(5ppm)+NO₂ c) H₂S(9ppm)+NO₂

VII. Récapitulation des résultats

Tout au long de ce chapitre, nous avons présenté les démarches successives utilisées pour obtenir une discrimination de la concentration des deux gaz cibles seuls ou en mélange, de caractère antagoniste, et avec trois atmosphères de référence (tableau C.1-p.137).

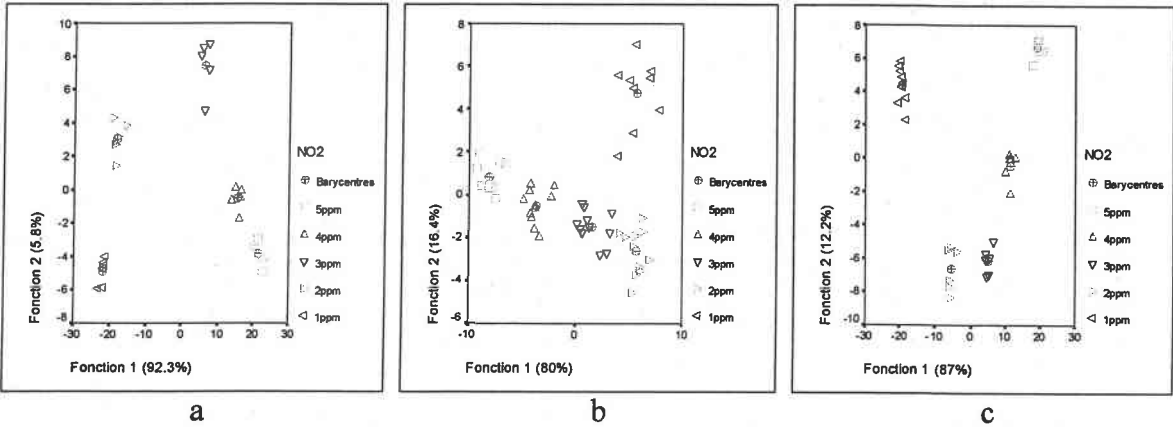


Figure V.14: Quantification de NO₂ "humide + CO₂" dans les sous-groupes suivants
a) H₂S(1ppm)+NO₂ b) H₂S(5ppm)+NO₂ c) H₂S(9ppm)+NO₂

Nous obtenons ainsi une très bonne quantification pour H₂S et une quantification acceptable pour NO₂. L'observation des résultats graphiques d'AFD nous permet de dire que ces classements sont globalement satisfaisants.

Toute cette étude détaillée a été validée par l'identification (100% de succès) d'échantillons-tests inconnus [121-122,125-129]. A titre d'exemple, nous présentons une identification pour les groupes H₂S seul et NO₂ seul en atmosphère sèche (figure V.15). Nous voyons que cette identification est parfaitement réussie.

VIII. Estimation rapide de la composition d'une atmosphère gazeuse

Nous avons obtenu des résultats très satisfaisants d'identification et de quantification des gaz cibles seuls ou en mélanges, cependant le mode opératoire nécessite une mesure d'au moins 50mn afin d'obtenir la stabilisation de la réponse temporelle des capteurs (G_S). Nous avons étudié la faisabilité du système à donner une estimation rapide de la composition d'une atmosphère gazeuse [125]. Contrairement à G_S, les variables G₀ et dG/dt sont déterminées dans les huit premières minutes d'exposition à l'atmosphère gazeuse. C'est pourquoi nous avons regroupé ces deux seules variables dans une base de données réduite correspondant aux 993 mesures de caractérisation utilisées pour construire la base de données complète.

La démarche choisie pour cette étude est quasi-identique à celle de l'étude précédente sur la base complète, sauf la séparation du groupe humide en deux sous-groupes selon la présence de CO₂, qui n'a pas été effectuée afin d'obtenir l'estimation la plus rapide possible. De plus, lors de la caractérisation, nous avons vu que la présence de CO₂ dans l'air humide

n'influçait pas de façon sensible la réponse dynamique des capteurs, mais uniquement la réponse stabilisée (G_s), qui n'est pas utilisée dans cette étude.

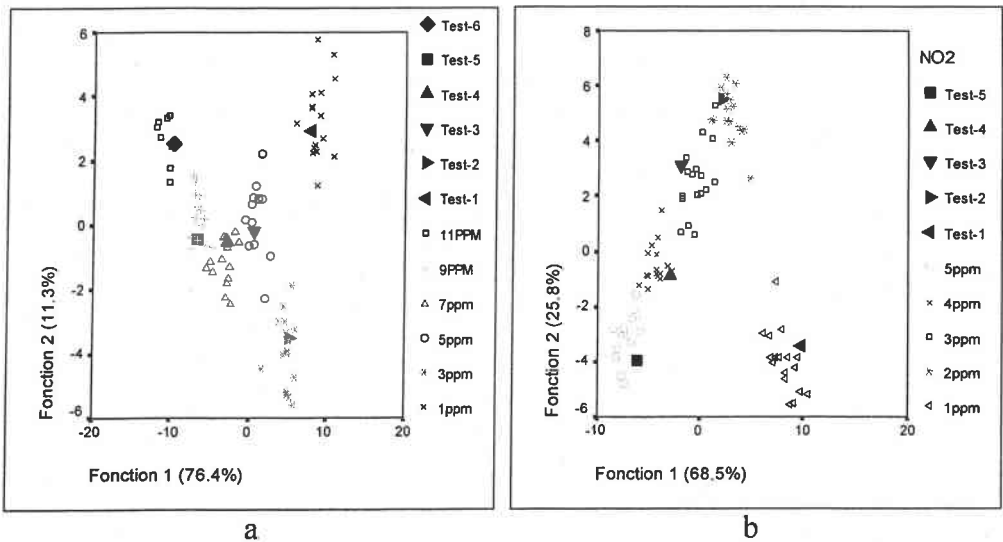


Figure V.15: Identification d'échantillons-tests inconnus en atmosphère sèche
a) H₂S seul b) NO₂ seul

Tout d'abord la discrimination a porté sur la présence ou non d'humidité en 2 groupes: "sec", et "humide" contenant les atmosphères de référence humide et humide + CO₂ (100% de succès pour les deux taux de classification originale et croisée).

En ce qui concerne le "groupe sec" la discrimination selon la nature de gaz (H₂S, NO₂, mélange) est bonne (96.9% succès de classification, 96.3% validation croisée) (figure V.16-a).

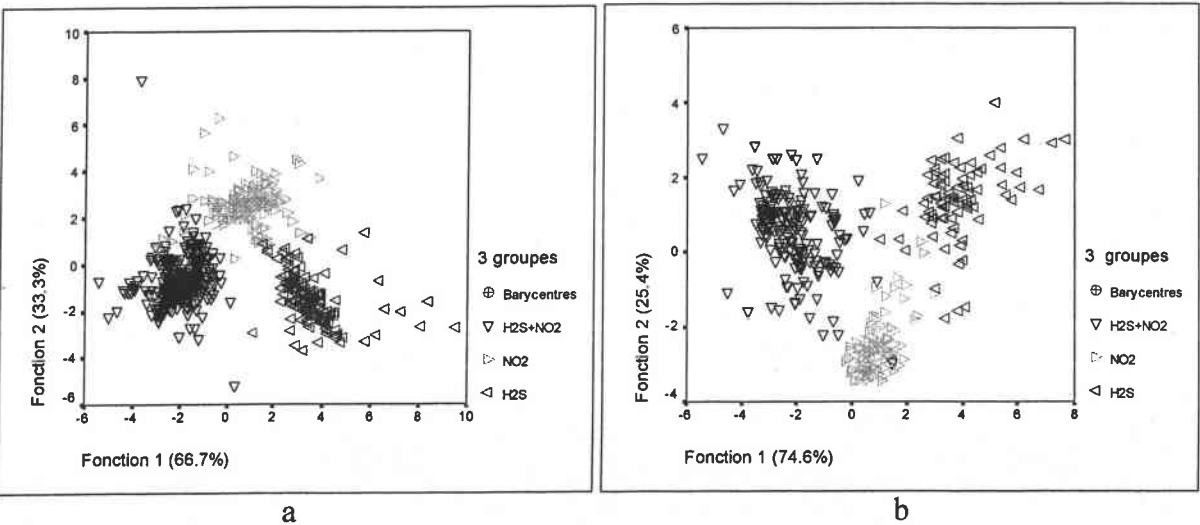


Figure V.16: Discrimination en trois groupes selon la nature des gaz pour la base réduite
a) groupe "sec" b) groupe "humide"

Pour la quantification de H₂S et NO₂ dans leur groupe respectif, nous obtenons des taux de réussite de 94.1% (85.9% validation croisée) et 91.4% (82.7%). En ce qui concerne le groupe "mélange" une quantification directe des deux gaz présente un taux de succès de 89.9% (83.5%) pour H₂S, et 88.3% (81.4%) pour NO₂.

Nous n'avons pas retenu la quantification de NO₂ à partir de sous-groupes de H₂S, car l'estimation obtenue par la méthode directe est satisfaisante dans ce cas (environ 10% en moins par rapport à l'utilisation des trois variables).

Pour le groupe "humide", la discrimination suivant les trois natures de gaz (figure V.16-b) se fait avec un taux de réussite de 97.5% (97.3% en validation croisée), très acceptable, par rapport à la discrimination obtenue avec la base complète. La quantification de H₂S et NO₂ dans leur groupe respectif obtient un taux de réussite de 85.6% (78.8%) et 79.8% (73.6%), ce qui est légèrement inférieur à ce qui a été obtenu pour le groupe sec, mais très inférieur aux résultats obtenus avec la base complète, et même en séparant suivant les deux atmosphères de référence (humide, humide + CO₂). Pour la quantification des mélanges, nous devons séparer le groupe "mélange" en six sous-groupes suivant la concentration de H₂S, avant de procéder à la quantification de NO₂ dans chacun de ces sous-groupes.

A titre d'exemple, sur la figure V.17 nous présentons quelques résultats graphiques pour cette quantification.

En réduisant fortement le temps d'estimation, les résultats sont en moyenne inférieurs de 15% à ceux obtenus avec la base complète. Cependant c'est une méthode que l'on peut employer pour déterminer rapidement un seuil toxique. Le résultat global de cette estimation rapide est présenté dans le tableau C.2-p.139.

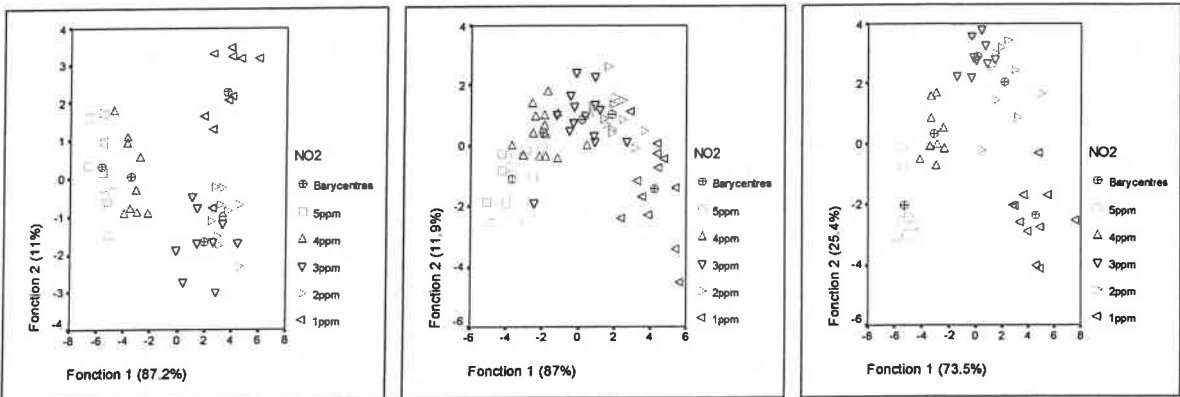


Figure V.17: Discrimination de la concentration de NO₂ dans les sous-groupes de H₂S(1,5,9ppm) de la base humide

IX. Corrélation entre les capteurs

Dans des travaux précédents [60,101] la non-redondance des variables représentatives sélectionnées a été démontrée. Dans ce travail, nous avons choisi de prendre six capteurs différents, pour détecter deux gaz et leurs mélanges, dans trois atmosphères de référence, sachant que l'effet de l'humidité sur les capteurs est identique, en général, à l'effet d'un gaz réducteur.

En vue de réaliser un nez électronique capable de détecter un plus grand nombre de gaz et leurs mélanges, nous avons décidé de déterminer la corrélation entre les six capteurs utilisés et donc la possible redondance existant entre certains de ces capteurs. Ceci dans le but de remplacer les capteurs redondants par d'autres capteurs spécifiques à des gaz de pollution à étudier à la suite de ce travail.

La méthode utilisée est l'algorithme de recherche de redondance des variables représentatives intégré à l'Analyse en Composantes Principales, qui évalue le taux d'interdépendance entre ces variables. Nous devons donc réorganiser notre base de données de sorte que les capteurs deviennent les variables représentatives.

Les résultats numériques et graphiques de corrélation sont présentés sur le tableau V.8 et la figure V.18.

	TGS-2105	TGS-832	TGS-825	TGS-822	TGS-813	TGS-800
TGS-2105	1	0.318	0.280	0.316	0.23	0.287
TGS-832		1	0.955	0.983	0.869	0.957
TGS-825			1	0.981	0.931	0.997
TGS-822				1	0.894	0.979
TGS-813					1	0.930
TGS-800						1

Tableau V.8: Corrélation entre les capteurs de notre matrice

Nous constatons que les capteurs TGS-800 et 825 sont très fortement corrélés (0.997) et que les capteurs TGS-822 et 832 ont aussi une forte corrélation (0.983). Le capteur TGS-813 est le moins corrélé avec les 4 autres capteurs de même type (TGS-800, 822, 825, 832). Par contre, le capteur TGS-2105, dédié à NO₂, et de technologie différente, n'est corrélé à aucun autre capteur.

Nous avons ainsi la possibilité d'éliminer deux capteurs entre le TGS-822 et 832, et le TGS-800 et 825. Ceci permet le choix de nouveaux capteurs pour de nouveaux gaz à étudier.

Cependant, la redondance de capteurs peut être souhaitée en vue de conforter les résultats sous différentes atmosphères, et de prévenir la défaillance d'un capteur. Les effets de redondance entraînent une réduction des erreurs de mesure.

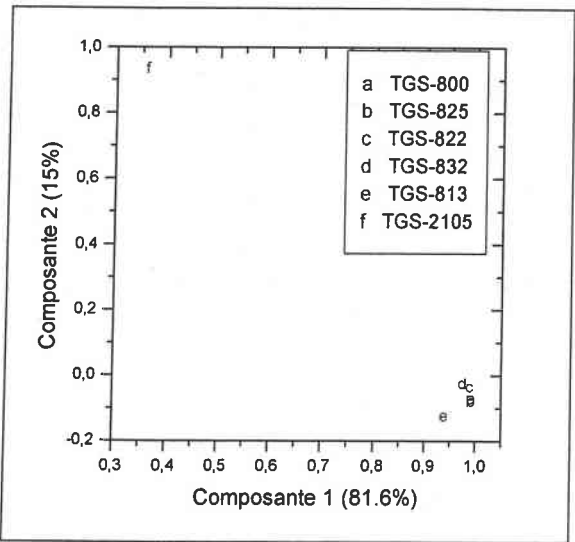


Figure V.18: Représentation graphique de la corrélation entre les capteurs

X. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la discrimination de la nature et de la composition des atmosphères gazeuses, avec trois atmosphères de référence: air synthétique sec, air synthétique humide, air synthétique humide + CO₂. Les deux gaz étudiés, étant de nature antagoniste, H₂S (réducteur) et NO₂ (oxydant), les mélanges de ces gaz offrent un grand éventail de réponses temporelles, d'où la difficulté d'une bonne identification.

Notre base de données a été étudiée à l'aide de l'Analyse Factorielle Discriminante. C'est une méthode de classification supervisée et multidimensionnelle qui nous donne des règles de décision permettant l'identification des échantillons gazeux inconnus, et une représentation graphique des observations projetées dans un espace réduit.

Dans un premier temps, l'analyse par AFD nous a montré que les mesures à l'air sec se distinguaient très nettement des mesures contenant de l'humidité. D'où une séparation en deux groupes.

L'étude du "groupe sec" a donné les meilleurs résultats, aussi bien pour la nature des gaz que pour la quantification. Cependant, dans le cas des mélanges, une quantification optimale de NO₂ n'a été obtenue qu'à partir de subdivisions de H₂S.

En ce qui concerne le "groupe humide", nous obtenons une bonne discrimination de la nature des atmosphères gazeuses (H_2S , NO_2 et mélange) qu'il y ait ou non présence de CO_2 . Par contre, une bonne quantification nécessite une séparation suivant les atmosphères de référence (humide, ou humide + CO_2). Les quantifications de H_2S et NO_2 seuls sont alors très acceptables et très légèrement inférieures à ce qu'on obtient pour l'atmosphère sèche. Par contre, dans le cas des mélanges, il faut suivre la même méthode que dans le cas de l'atmosphère sèche, c'est-à-dire subdivisions suivant la concentration de H_2S , puis quantification de NO_2 dans chaque sous-groupe de H_2S .

Des échantillons inconnus ont été testés avec succès à chaque étape de discrimination de notre base de données.

Toutes nos mesures nécessitant une exposition aux gaz de 50mn, nous avons testé une méthode rapide d'estimation des atmosphères gazeuses (moins de 10mn) en utilisant seulement les deux variables représentatives initiale G_0 et transitoire dG/dt . Les résultats sont en moyenne inférieurs de 15% à ceux obtenus précédemment. Cette méthode est valable pour déterminer rapidement un seuil toxique.

Aussi bien dans le cas de discrimination utilisant trois variables représentatives, que dans le cas de reconnaissance rapide n'en utilisant que deux, nous proposons une démarche de classification par étapes, qui permet une identification avec un excellent taux de réussite, que ce soit pour le gaz oxydant, plus difficile à discriminer, que pour le gaz réducteur.

Cette étude s'est terminée par l'analyse de la corrélation entre les capteurs, qui nous a montré une forte corrélation pour certains d'entre eux. Ceci nous permet de choisir de nouveaux capteurs pour de nouveaux gaz, sans changer le nombre total de capteurs de la matrice.

Notre système (matrice, prétraitement, discrimination) s'est révélée efficace pour identifier et quantifier H_2S , NO_2 et leurs mélanges en présence de trois atmosphères de référence différentes.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Nos travaux de recherche ont pour objectif la détection de gaz polluants atmosphériques à l'aide d'un système intelligent multicapteurs de gaz, appelé nez électronique. Nous avons choisi d'étudier deux gaz polluants, H_2S et NO_2 , seuls ou en mélange, de nature antagoniste par rapport à la couche sensible des capteurs. Trois atmosphères de référence ont été utilisées, afin de dégager d'abord la réponse des capteurs aux gaz cibles (air synthétique sec) puis leur réponse à l'humidité, dont l'effet est comparable à un gaz réducteur, et enfin à l'humidité additionnée de 500ppm de CO_2 (ajout d'un gaz oxydant).

La mesure automatique de la concentration de ces deux gaz polluants près des sources d'émission permet d'envisager une cartographie de pollution à partir de ces sites, ce qui est le but ultime de cette recherche, avec les adaptations indispensables que posera l'apprentissage et la mesure dans le milieu réel.

Après avoir exposé les problèmes dus à la pollution environnementale, nous avons présenté le concept du nez électronique en vue de cette application, et des parties le composant. Nous avons ensuite présenté les capteurs de gaz choisis, leurs avantages et leurs inconvénients, ce qui nous a amenés à optimiser le dispositif expérimental, et à mettre au point un protocole de mesures, adopté pour l'ensemble de la caractérisation sous gaz de la matrice de capteurs. Lors de cette caractérisation, nous avons déduit à partir des réponses temporelles des capteurs trois variables représentatives dynamique et statiques, dG/dt , la pente dynamique de la conductance, G_0 , la conductance de référence, G_S , la conductance stabilisée, qui permettent de constituer la base d'apprentissage de notre système. G_0 est utilisée afin de prendre en compte et minimiser la dérive à court terme des capteurs, ainsi que la nature de l'atmosphère de référence.

Nous avons d'abord étudié le comportement des capteurs soumis aux trois atmosphères de référence. Nous avons bien constaté que l'effet de l'humidité correspondait à l'effet d'un gaz réducteur, avec augmentation de la conductance. Le capteur TGS-2105 est un peu sensible à la présence de l'humidité, mais pas aux variations du taux d'humidité. Pour les cinq autres

capteurs, la conductance augmente avec le taux d'humidité relative. L'ajout de CO_2 , oxydant, diminue très légèrement la valeur globale de la conductance de tous les capteurs.

Nous avons ensuite mené la caractérisation des capteurs sous H_2S ou NO_2 seuls, en utilisant les trois atmosphères de référence. Sous H_2S , gaz réducteur, la conductance augmente pour tous les capteurs, sous NO_2 , gaz oxydant, la conductance diminue. Le capteur TGS-813 ne répond pas à NO_2 .

Les variables représentatives dG/dt et G_s obéissent à la même loi et varient significativement d'une concentration à l'autre. L'apport d'humidité provoque une augmentation de la conductance globale quel que soit le gaz cible étudié (H_2S ou NO_2). Ceci est vrai pour les capteurs autres que le capteur TGS-2105, qui n'est pas très sensible à l'humidité. L'ajout de CO_2 dans l'air humide provoque une augmentation supplémentaire pour la conductance sous H_2S , mais n'a pas d'effet significatif sous NO_2 , gaz oxydant comme CO_2 .

Tous les capteurs de la matrice exposés à H_2S , avec les trois atmosphères de référence, présentent un "pic minimum" dans la réponse temporelle repérable pour des concentrations supérieures à 3ppm. Le temps d'apparition de ce pic ne dépend que de la concentration de H_2S . Il peut servir de quatrième variable explicative pour la caractérisation sous H_2S .

Tout au long de cette caractérisation, les dérives à court terme et long terme se sont révélées faibles. Ce qui valide notre système expérimental et notre protocole de mesures.

Nous avons alors abordé l'étude des mélanges gazeux. Pour un même capteur, et les mêmes concentrations de H_2S et NO_2 , l'allure de la réponse temporelle est similaire quelle que soit l'atmosphère de référence. La conductance stabilisée augmente globalement avec le taux d'humidité, sauf, encore, pour le capteur TGS-2105. L'effet de CO_2 n'est pas très sensible. Cependant, pour chaque capteur, l'allure de cette réponse dépend de la nature du capteur. C'est ainsi que l'on obtient pour le capteur TGS-813 des réponses de type réducteur pour presque toutes les concentrations. Pour le capteur TGS-2105, des allures oxydantes, sauf pour H_2S fort et NO_2 très faible. Pour le capteur TGS-825, l'allure est plutôt réductrice, sauf pour H_2S très faible, et NO_2 fort. Les trois autres capteurs répondent comme le capteur TGS-825. Malgré cette variété de réponses, nous avons constaté que les variables représentatives G_s et dG/dt , offraient un comportement identique pour toutes les concentrations de H_2S et NO_2 étudiées: pour NO_2 fixe, G_s et dG/dt augmentent avec la concentration de H_2S tandis que pour

H₂S fixe, G_S et dG/dt diminuent quand la concentration de NO₂ augmente. Quant à la variable Pic, lorsqu'elle existe, elle est indépendante de la présence de NO₂ ou l'humidité, ainsi que du type de capteurs. L'étude de la dispersion nous a montré une dérive faible dans tous les cas.

Lors de l'ensemble de cette caractérisation, nous avons effectué plus de mille mesures. Toutes les mesures ont été répétées plusieurs fois, afin d'étudier la reproductibilité, qui a été trouvée bonne. Les réponses temporelles offrent une multiplicité de formes, et c'est cette diversité qui va nous permettre l'identification des atmosphères gazeuses étudiées.

Nous avons exploité cette caractérisation sous forme des trois variables représentatives, communes à toutes les réponses, que nous avons regroupées dans une base de données, et étudiées à l'aide de l'Analyse Factorielle Discriminante.

Dans un premier temps, nous avons observé que les mesures sous atmosphères de référence seules se distinguaient nettement des mesures contenant les gaz cibles. En ce qui concerne les mesures pour les gaz cibles avec les trois atmosphères de référence, les mesures sous air sec constituent un groupe bien séparé des mesures sous air humide et air humide + CO₂. Ceci nous a amenés à une hiérarchisation de l'identification, que nous résumons dans le tableau C.1. L'identification et la quantification des gaz cibles seuls dans les trois atmosphères se fait avec un taux de réussite proche de 100%. En ce qui concerne les mélanges, une distinction fine des atmosphères de référence est nécessaire, l'identification et la quantification se fait bien pour H₂S. Par contre, pour NO₂, une bonne identification et quantification ne peuvent s'obtenir que lorsque la concentration de H₂S est déjà déterminée. Des échantillons inconnus ont été testés avec succès à chaque étape de discrimination.

Un essai d'identification rapide en n'utilisant que deux variables représentatives, G₀ et dG/dt, nous a donné des résultats environ 15% moins bons, mais utilisables pour une estimation de seuil toxique (tableau C.2).

Les résultats obtenus sont donc classés sous forme d'une hiérarchisation de classification. Les règles de discrimination obtenues permettent d'analyser des atmosphères inconnues correspondant à l'apprentissage effectué. Ces résultats peuvent être directement exploitables par des utilisateurs, et appliqués à d'autres études.

Enfin une étude de la redondance des capteurs permet de proposer des changements dans la matrice de capteurs. Par ces quelques changements, toujours avec une matrice de six capteurs, on peut aborder l'étude d'autres gaz polluants.

Le dispositif expérimental, ainsi que la méthodologie utilisée pour la caractérisation et l'analyse des données en vue de l'identification d'atmosphères gazeuses complexes, ont été optimisés et validés. Nous voyons ainsi tous les avantages à utiliser ce type de dispositif, qui, avec un apprentissage complet et une méthode puissante d'analyse des données, permet un bon contrôle de processus en temps réel et à moindre coût. D'où la possibilité de réaliser un système portable d'encombrement réduit, muni d'un système de contrôle automatique de mesures, d'extraction de paramètres représentatifs, et d'exploitation des données, à l'aide des règles de décision obtenues lors de l'apprentissage préalable. Le système que nous avons étudié peut facilement évoluer vers plus d'autonomie et davantage de gaz à détecter (SO₂, Toluène ...).

De même, nous avons utilisé jusqu'à présent l'Analyse Factorielle Discriminante, qui, outre l'analyse et l'obtention des règles de décision robustes nécessaires pour l'identification des atmosphères gazeuses inconnues, permet une visualisation en classes des observations. Nous pouvons envisager l'utilisation de méthodes neuronales, qui nécessiteraient un apprentissage plus réduit, mais sans contrôle visuel.

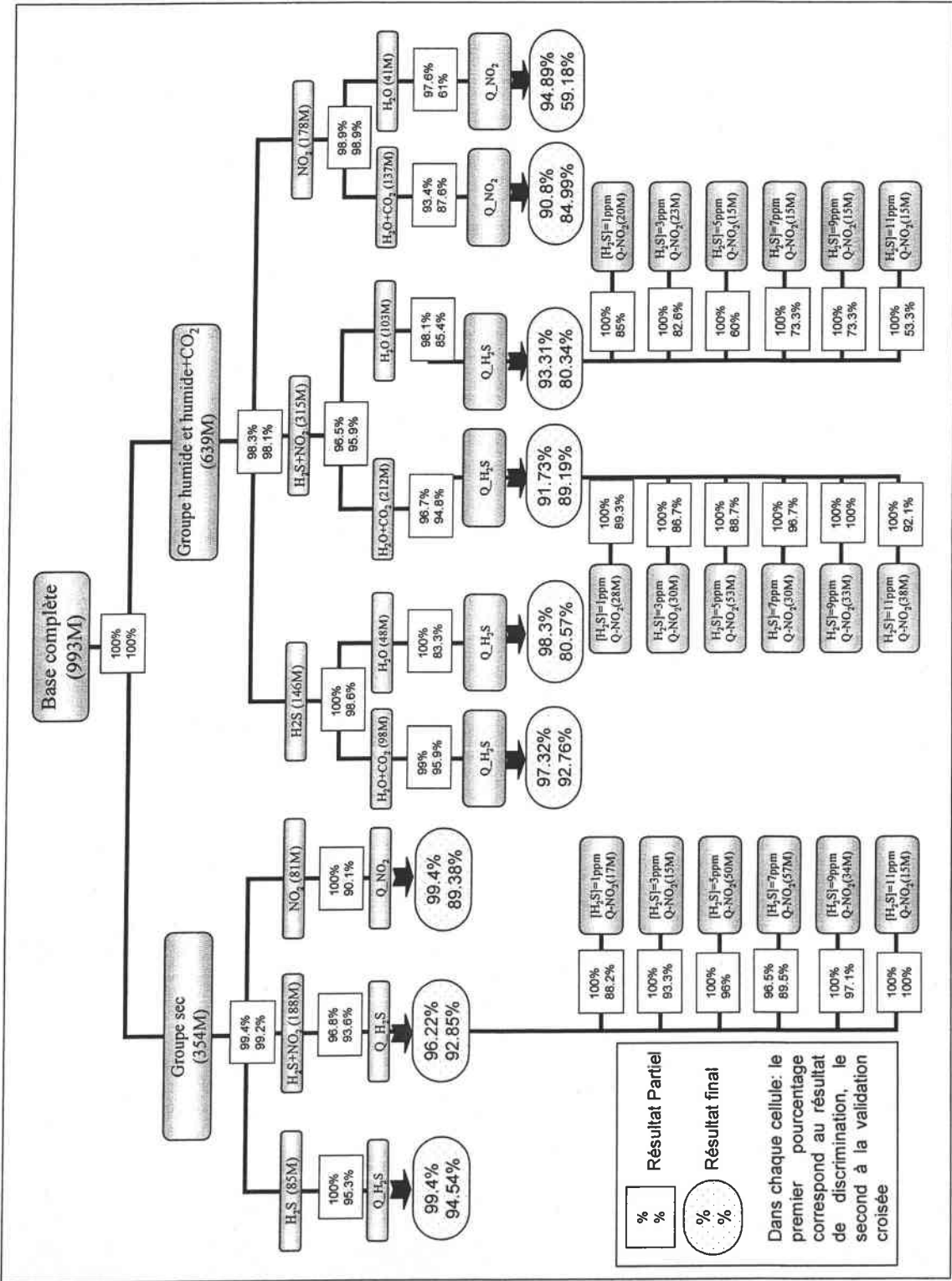


Tableau C.1: Présentation hiérarchique des résultats d'identification et de quantification par l'AFD en utilisant trois variables représentatives

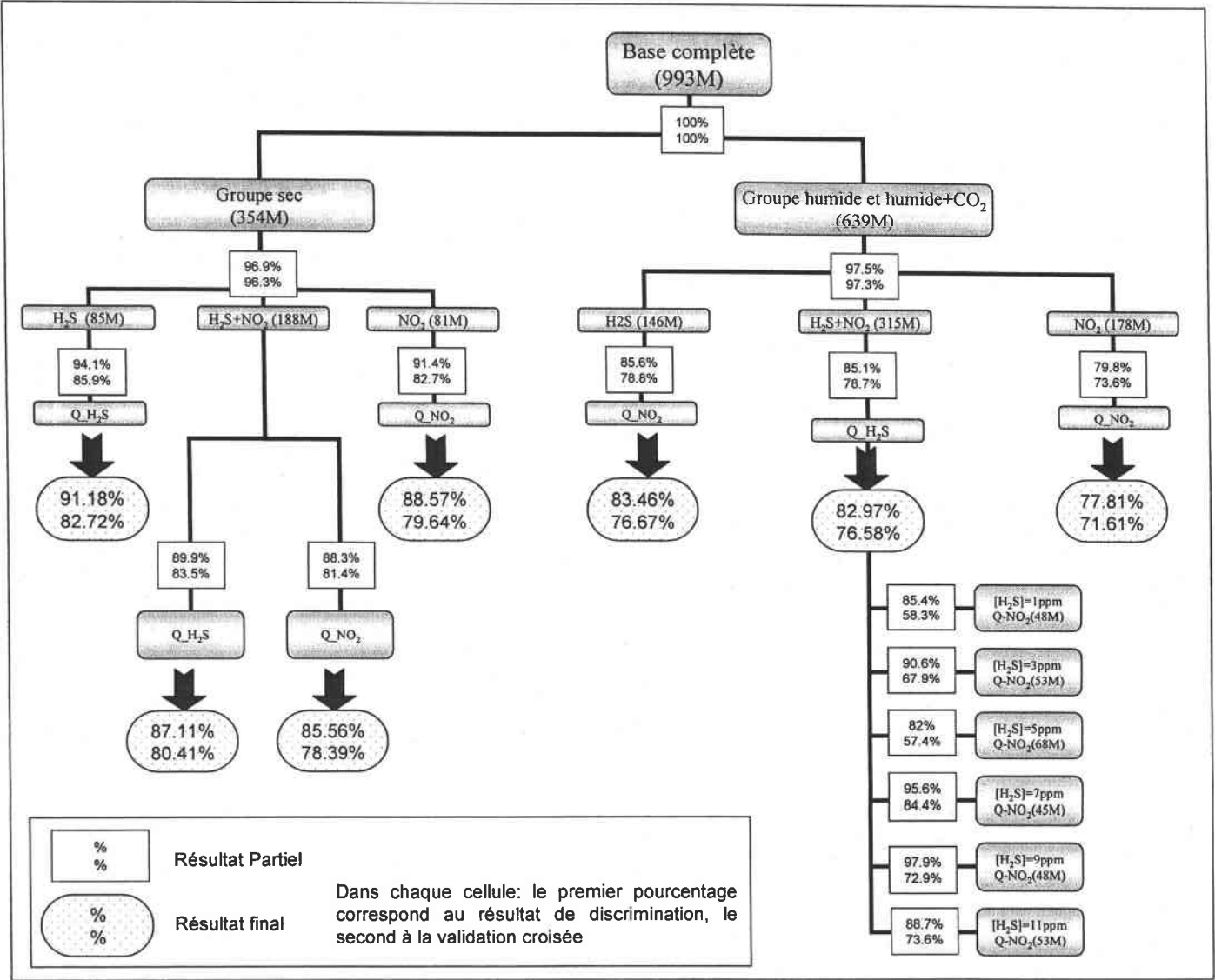


Tableau C.2: Présentation hiérarchique des résultats d'identification et de quantification par l'AFD en utilisant deux variables représentatives initiale et dynamique

Annexes

Annexe I: Traitement de données

I. Rappels statistiques

Dans cette annexe, nous présenterons les notions mathématiques d'analyse statistique qui vont nous servir à comprendre les deux méthode d'analyses de données utilisées dans notre travail: l'Analyse en Composantes principales (ACP) et l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD).

I.1. Base de données

D'une façon générale, une base de données est définie comme un ensemble de valeurs, numériques ou non, recueillies par des mesures ou par d'autres moyens, et pouvant être analysées.

L'analyse de données se différencie de la statistique classique par l'étude de l'ensemble des valeurs prélevées à partir d'un échantillon le plus représentatif possible de l'étude. Dans le cas de notre étude, il s'agit essentiellement de valeurs numériques obtenues grâce à la caractérisation de notre matrice de capteurs à différentes atmosphères gazeuses.

Les diverses observations sont reportées dans un tableau croisé dont chaque colonne est appelée "caractère" ou "variable explicative" et chaque ligne "individu". Dans notre cas, les individus représentent les différentes mesures et les caractères, les variables représentatives extraites de la réponse temporelle des capteurs.

	caractère 1	caractère 2		caractère p
individu 1				
individu 2				
.....				
individu n				

Tableau A.1: Tableau de données

Dans une base de données, il est possible de quantifier un ensemble de valeurs d'un caractère en le représentant par sa moyenne, sa variance et son écart-type.

Les observations de nos capteurs ont toutes la même importance, donc la même pondération. Ainsi, nous pouvons exprimer les formules suivantes:

- Moyenne ou centre de gravité (g)

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{Eq. A.1})$$

- Variance ou inertie: éloignement des points par rapport à leur centre de gravité (dispersion globale du nuage)

$$V = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \right) - (\bar{x})^2 \quad (\text{Eq. A.2})$$

- Ecart-type

$$\sigma = \sqrt{V} \quad (\text{Eq. A.3})$$

1.2. Liaisons entre deux caractères (variables représentatives)

La plupart des analyses factorielles reposent sur l'étude des dépendances linéaires entre les caractères observés. On utilise généralement le coefficient de corrélation linéaire, r , pour mesurer l'intensité de la liaison entre deux caractères quantitatifs, x et y , en appliquant une fonction linéaire entre eux (Eq. A.4).

$$r_{xy} = \frac{s_{xy}}{\sigma_x \sigma_y} \quad (\text{Eq. A.4})$$

Où σ_x et σ_y sont les écart-types des caractères x et y , s_{xy} est la covariance entre les caractères x et y qui s'exprime selon la relation suivante (Eq. A.5)

$$s_{xy} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \quad (\text{Eq. A.5})$$

Pour un tableau (base de données), les liaisons entre les p caractères (variables représentatives), pris deux à deux, peuvent être calculées en utilisant la relation (Eq. A.4). Alors, nous obtenons une matrice carrée de même dimension que le nombre de caractères. Ses coefficients r_{xy} représentent la corrélation se trouvant entre les caractères x et y .

- Les termes diagonaux de cette matrice sont la corrélation de chaque caractère avec lui-même qui égale à 1 (Eq. A.4).
- Pour les autres termes, nous remarquons que $r_{xy} = r_{yx}$ (matrice symétrique).

Cette matrice de corrélation peut alors être présentée sous la forme suivante:

$$R = \begin{pmatrix} 1 & r_{12} & \cdots & r_{1p} \\ & 1 & & \vdots \\ & & \ddots & \vdots \\ & & & 1 \end{pmatrix}$$

II. Analyse en Composantes Principales

II.1. Généralités

Cette méthode fut créé par K. Pearson en 1901, puis intégrée à la statistique mathématique par H. Hotelling en 1933. Cette technique d'analyse peut être présentée selon divers points de vue (statisticiens, factorialistes, ...). Mais, du point de vue des analystes de données, elle est définie comme étant *une technique de représentation des données ayant un caractère optimal selon certains critères algébriques et géométriques, que l'on utilise en général sans référence à des hypothèses de nature statistique ni à un modèle particulier* [130]. De manière pratique, l'Analyse en Composantes Principales (ACP) s'applique en général à un tableau rectangulaire de mesures (tableau de données) dans lequel les colonnes représentent les variables à valeurs numériques et les lignes correspondent aux individus sur lesquels ces variables sont mesurées.

En fait, c'est une technique d'analyse qui permet principalement d'obtenir des représentations graphiques entre les lignes et les colonnes du tableau de données, permettant de représenter visuellement les proximités entre les individus et entre les variables sur des plans.

Cette technique présente de nombreuses variantes selon les transformations apportées au tableau de données. Cependant, celle qui est la plus utilisée est l'ACP normée qui consiste à centrer puis réduire le tableau de données originelles [130]. Ceci lui donne l'avantage de s'affranchir d'éventuels problèmes d'échelle de mesure.

II.2. Principe

Considérons tout d'abord un nuage de n individus non pondérés. Dans l'espace des p variables, nous projetons le nuage de n points en différents sous-espaces à deux dimensions de façon à obtenir une représentation visuelle la plus fidèle possible des proximités existantes entre les n individus vis-à-vis des p variables [132]. En pratique, on peut travailler soit dans l'espace $\mathcal{R}^n$ des n points individus (observations), soit dans l'espace $\mathcal{R}^p$ des p variables (FigureA.1):

- le nuage des n individus noté *nuage des points-lignes* ou encore *nuage des points-individus*. Il est situé dans l'espace à p dimensions $\mathcal{R}^p$ des variables, et chacune des n lignes y est représentée par un point à p coordonnées.

- le nuage des p variables noté *nuage des points-colonnes* ou *nuage des points-variables*. Il est situé dans l'espace à n dimensions $\mathbb{R}^n$ des individus et chacune des p colonnes y est représentée par un point à n coordonnées.

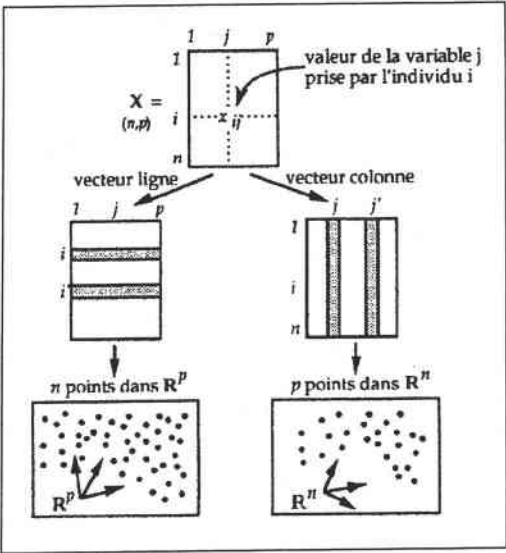


Figure A.1: Principe de la représentation géométrique

La première étape de l'ACP consiste à normer les n individus r du tableau de données originelles. Il s'agit tout simplement de centrer, puis réduire le nuage des individus (Eq. A.6) afin de ne pas privilégier des variables particulières.

$$x_{ij} = \frac{r_{ij} - \overline{r_j}}{\sigma_j \sqrt{n}}$$

(Eq. A.6)

où $\overline{r_j}$ est le point moyen pour la variable j et σ_j est l'écart type de cette variable. Avec cette transformation, le *centre de gravité* du nuage des individus est l'origine (Figure A .2).

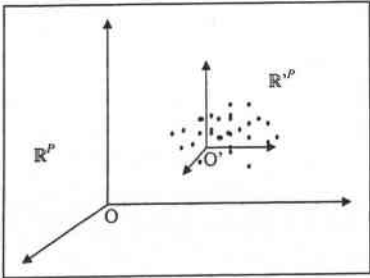


Figure A.2 : Effet de la normalisation sur le tableau de données

II.2.1. Analyse du nuage des points-individus

A partir de la matrice X du nouveau tableau centré-réduit, la *matrice d'inertie* V , aussi appelée *matrice de corrélation* (Eq. A.7), est calculée:

$$V = 'X \cdot X \tag{Eq. A.7}$$

Cette matrice représente l'ellipsoïde d'inertie pour laquelle nous recherchons les axes de symétrie.

Par l'intermédiaire de combinaisons linéaires des p variables initiales, les coordonnées des points-individus sur de nouveaux axes factoriels appelés *axes principaux* sont alors calculés. Géométriquement, ces coordonnées sont obtenues en projetant les points-individus sur un plan (Figure A.3) pour lequel les distances réelles sont en moyenne les mieux conservées [130-131]. En pratique, les observations sont dans $\mathfrak{R}^p$ et nous désirons trouver les plans $\mathfrak{R}^2$ qui respectent au mieux les distances originales entre les points.

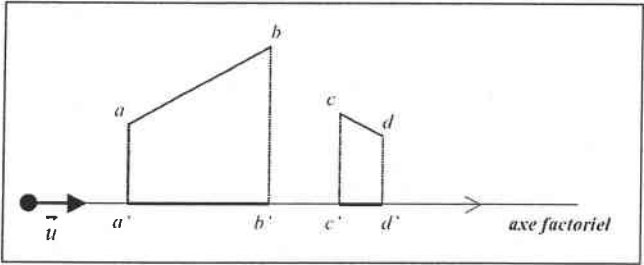


Figure A.3: Projection des distances $\overline{ab}$ et $\overline{cd}$ sur l'axe $\vec{u}$ dans le cas de $\mathfrak{R}^2$

Pour déterminer un plan, que l'on appelle le *plan principal*, la méthode consiste à chercher tout d'abord la droite Δ_1 qui rend maximale la moyenne des carrés des distances entre les projections des individus sur cette droite. Ensuite, est recherché un axe Δ_2 , perpendiculaire à Δ_1 , rendant maximale la moyenne des carrés des distances entre les projections sur cet axe et ainsi de suite en associant deux par deux des axes orthogonaux entre eux. Ce sont alors les *axes principaux* du nuage. Ainsi, en projetant l'individu i ayant pour coordonnées initiales $x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ip}$, les nouvelles coordonnées $c_{i1}, c_{i2}, \dots, c_{ip}$ seront données par l'équation suivante:

$$CP^k = u_1^k x_1 + u_2^k x_2 + \dots + u_p^k x_p \tag{Eq. A.8}$$

où $x_1, x_2, \dots, x_p$ sont les caractères mesurés sur les n individus et les coefficients $u_1^k, u_2^k, \dots, u_p^k$ forment le $k^{\text{ème}}$ *facteur principal*. Ces facteurs principaux seront, en fait, les *vecteurs propres* de la matrice de corrélation V et sont associés à des *valeurs propres* obtenues par diagonalisation de cette matrice V . A chacun des *axes principaux* k obtenus, est associée une *valeur propre* représentant le pourcentage d'inertie ou encore la variance expliquée par l'axe k . Cumulée sur les deux premiers axes, cette part d'inertie représente l'aplatissement du nuage. Dans le cas général, plus cette part est grande, meilleure est la représentation du nuage de points dans ce plan factoriel.

II.2.2. Analyse du nuage des points-variables

Dans l'espace $\mathbb{R}^n$, l'analyse ne se fait pas par rapport au centre de gravité du nuage de points-variables, contrairement à celui des points-individus, mais par rapport à l'origine. En effet, à partir de la matrice centrée-réduite X , on exprime la distance d'une variable j à l'origine par la relation suivante:

$$d^2(O, j) = \sum_{i=1}^n (x_{ij})^2 = 1 \quad (\text{Eq. A.9})$$

Tous les points-variables sont sur une sphère de rayon 1, appelée *sphère de corrélation*, centrée à l'origine des axes. L'objectif est alors de définir les plans d'ajustement suivant des cercles de rayon 1 (*cercles des corrélations*) à l'intérieur desquels se trouveront les points-variables (Figure A.4).

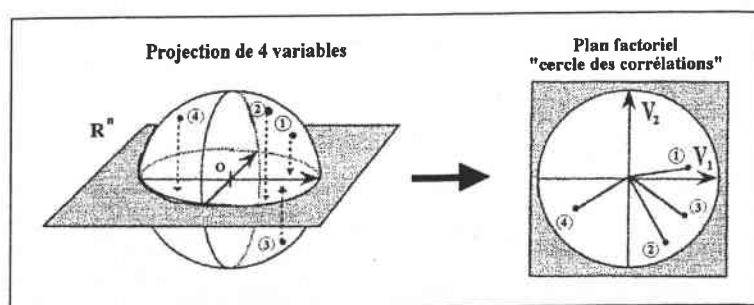


Figure A.4: Exemple de projection de quatre variables dans le plan factoriel

Les variables sont alors projetées sur les mêmes plans obtenus précédemment pour les

points-individus. Cette fois, la coordonnée d'un point-variable sur un axe k sera le *coefficient de corrélation* de cette variable avec le $k^{\text{ème}}$ *facteur principal* qui est une combinaison linéaire des variables initiales. Cette coordonnée est donc nécessairement inférieure à 1 en valeur absolue.

Grâce à l'ACP, on peut donc également mettre en évidence la proximité entre deux points-variables en terme de corrélation. Ainsi, un faible coefficient de corrélation entre deux variables signifie que celles-ci sont indépendantes linéairement. Cependant, il peut exister des liaisons non linéaires qui ne sont pas mises en évidence par une méthode telle que l'Analyse en Composantes Principales.

En résumé, l'ACP est une méthode de réduction du nombre de variables permettant des représentations géométriques des individus et des variables initiales dans des plans factoriels orthogonaux. Ces représentations graphiques visualisent l'existence d'éventuels groupes d'individus et de groupes de variables. Ainsi, on obtient deux représentations similaires à celles de la Figure A.5 suivante.

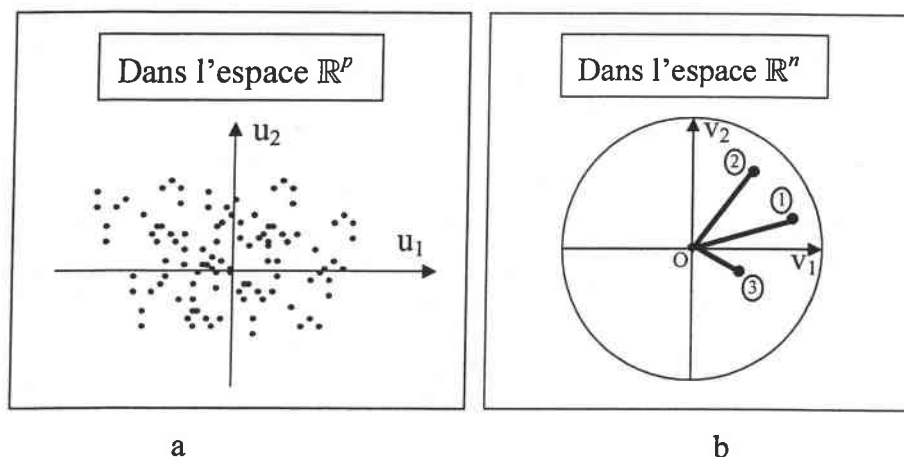


Figure A.5: Types de représentations obtenues en ACP pour
a) les individus, b) les variables

La représentation des individus sur les axes factoriels dans l'espace $\mathbb{R}^p$ fournit la meilleure visualisation approchée des distances entre les individus (Figure A.5-a). Dans cet espace, les proximités s'interprètent en termes de similitudes. La représentation des variables sur les axes factoriels dans l'espace $\mathbb{R}^n$ (Figure A.5-b) fournit une synthèse graphique des proximités entre variables en termes de corrélations.

III. Analyse Factorielle Discriminante

III.1. Généralités

L'origine de cette méthode remonte aux travaux de Fisher (1936) et de façon moins directe à ceux de Mahalanobis (1936). Il s'agit d'une technique d'analyse multidimensionnelle destinée à *classer des individus caractérisés par un certain nombre de variables numériques* [130]. En fait, *classer revient à regrouper, en un certain nombre de paquets séparés, les individus qui sont les plus proches les uns des autres dans l'espace à p dimensions défini par les variables numériques* [132].

L'Analyse Factorielle Discriminante ou Analyse Linéaire Discriminante est une méthode supervisée à la fois descriptive et prédictive. Elle se propose dans un premier temps de donner une représentation, au mieux, des q classes définies a priori sur l'ensemble des n individus décrits par un ensemble de p variables explicatives. Dans un deuxième temps, elle a un aspect *décisionnel*: elle cherche à résoudre le problème de l'affectation d'individus nouveaux caractérisés par les p variables à certaines classes déjà identifiées sur l'échantillon des n individus (*échantillon d'apprentissage*) utilisé au cours de la phase descriptive.

L'Analyse Factorielle Discriminante permet non seulement de mettre en évidence les liaisons existantes entre une observation à expliquer (individu) et un ensemble de caractères explicatifs (variables), mais aussi elle offre la possibilité d'établir une règle décisionnelle.

III.2. Principe

En Analyse Factorielle Discriminante (AFD), chaque individu appartient à une classe définie a priori. Nous cherchons alors un ou plusieurs plans discriminants qui différencient au mieux les groupes d'individus similaires en classes disjointes. En fait, l'AFD se présente selon deux démarches successives :

- la première est d'ordre *descriptif*. Elle consiste à chercher des *fonctions discriminantes* sur l'échantillon d'apprentissage de taille n qui sont les *combinaisons linéaires* des p variables explicatives dont les valeurs séparent au mieux les q classes (Figure A.6).
- la seconde est d'ordre *décisionnel*. Elle cherche à connaître la classe d'affectation de n' nouveaux individus décrits par les mêmes variables explicatives (Figure A.6).

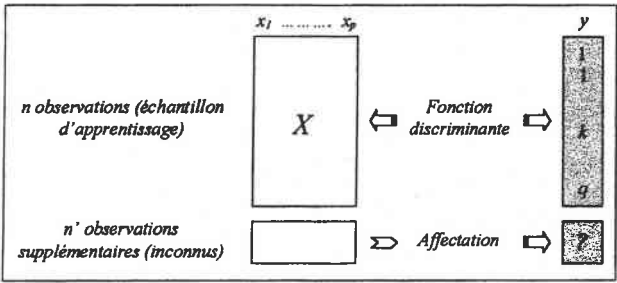


Figure A.6: Principe de l'Analyse Factorielle Discriminante

III.2.1. Analyse Factorielle Discriminante d'ordre descriptif

Elle nécessite de calculer de nouveaux caractères qui sont les *combinaisons linéaires* des p variables. Le but est donc d'obtenir un caractère de variance maximale séparant au mieux les groupes entre eux. Plus précisément, ce nouveau caractère devra prendre des valeurs les plus voisines possibles pour les individus appartenant à un même groupe, mais les plus différentes possibles pour les individus appartenant à des groupes distincts. Pour cela, la première combinaison linéaire sera celle dont la variance entre les classes (*variance inter-classe*) est maximale et la variance à l'intérieur des classes (*variance intra-classe*) est minimale. En fait, maximiser la *variance inter-classe* permet d'accentuer les différences entre ces classes, et minimiser la *variance intra-classe* revient à délimiter l'étendue dans les classes en réduisant les différences au sein d'une même *classe*. On cherche ensuite, parmi les combinaisons linéaires non corrélées à la première, celle qui discrimine le mieux les classes. Ces différentes combinaisons linéaires seront alors *les fonctions linéaires discriminantes*.

Considérons le tableau de données X composé de n individus décrits par p variables, dont le terme général x_{ij} est une valeur centrée réduite. Les n individus sont répartis en q *classes d'affectation* connues a priori (Figure A.7).

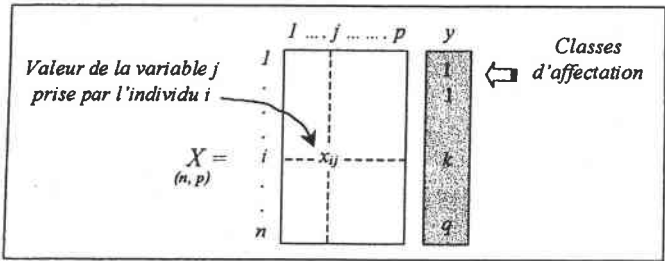


Figure A.7: Tableau centré-réduit en AFD

A partir de la matrice X du tableau centré-réduit, la matrice d'inertie ou de corrélation, aussi appelée la matrice de variance totale V du nuage est calculée selon la relation suivante:

$$V = 'X.X \quad (\text{Eq. A.10})$$

Cette matrice de variance totale s'exprime aussi comme étant la somme de la variance intra-classe et de la variance inter-classe. En effet, si on note W la matrice de variance intra-classe et B la matrice de variance inter-classe alors on peut exprimer V d'après la relation suivante :

$$V = W + B = Cte \quad (\text{Eq. A.11})$$

La variance d'un caractère se décompose donc en somme de deux termes: la variance intra-classe liée à la dispersion des individus appartenant à une même classe autour de leur centre de gravité et la variance inter-classe liée à la dispersion des centres de gravité des classes autour de l'origine.

Nous recherchons l'axe factoriel, c'est-à-dire la forme linéaire u qui discrimine au mieux l'ensemble des classes d'individus. Pour cela, on cherche à maximiser la variance inter-classe. Etant donné que la somme de la variance inter-classe et de la variance intra-classe est une constante, on maximise alors le rapport entre la variance inter-classe et la variance totale :

$$\max \left(\frac{'uBu}{'uVu} \right) \quad (\text{Eq. A.12})$$

Les facteurs discriminants $u_1, u_2, \dots, u_{q-1}$ sont les vecteurs propres de $V^{-1}B$ et ont pour valeurs propres respectives $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{q-1}$ telles que $\lambda_1 < \lambda_2 < \dots < \lambda_{q-1}$. Ces valeurs propres correspondent au *pouvoir discriminant* du facteur discriminant correspondant.

Alors, $q-1$ axes factoriels discriminants sont trouvés. Ainsi, dans le cas d'une analyse avec trois groupes, l'ensemble des individus pourra être représenté dans le plan défini

par les deux axes factoriels discriminants obtenus : c'est alors la meilleure représentation plane possible du nuage de points telle que les groupes soient les plus séparés possibles.

L'AFD est donc un cas particulier de l'ACP: en fait, il s'agit de l'ACP du nuage des q centres de gravité des classes munies de leur poids g dans l'espace $\mathbb{R}^p$, avec $g_q = \text{Card}(\text{classe } q)$.

III.2.2. Analyse Factorielle Discriminante d'ordre décisionnel

La seconde partie de l'AFD est d'ordre décisionnel. Il s'agit de résoudre un problème de classement ou encore d'identification : on cherche à affecter un individu dit anonyme ou inconnu, à l'un des groupes défini initialement [133]. Pour cela, il existe plusieurs règles. Cependant, une règle simple consiste à choisir la classe dont le centre de gravité est le plus proche du point-individu. Généralement la métrique utilisée pour cette méthode est la *distance de Mahalanobis*. Cette approche purement géométrique ne prend cependant pas en compte les probabilités de présence a priori des différentes classes qui peuvent être très inégales. Pour cela, il existe d'autres approches d'analyse discriminante qui utilisent le *modèle bayésien d'affectation* pour lequel on calcule les probabilités d'appartenance à chacun des q groupes considérés, d'un individu i à identifier. Cet individu sera alors affecté au groupe ayant la probabilité maximale [134]. Parmi ces méthodes probabilistes, on peut également citer la méthode dite des *m plus proches voisins* pour laquelle l'échantillon i à identifier est alors affecté à la classe la plus représentée dans son voisinage.

Dans notre étude, c'est l'approche de *Mahalanobis* qui a été utilisée. Soit un nouvel individu a défini par les mêmes variables initiales que celles utilisées pour l'analyse descriptive, nous pouvons écrire la distance de a au centre c_q de la classe q :

$$d(a, c_q) = (a - c_q)' V^{-1} (a - c_q) \quad (\text{Eq. A.13})$$

Nous déciderons d'affecter a à la classe k pour laquelle la distance de cet individu anonyme aux centres de gravité des nuages des q classes est minimale:

$$d(a, c_k) = \min [d(a, c_q)] \quad (\text{Eq. A.14})$$

On peut également effectuer l'affectation de l'individu a à partir des fonctions linéaires de a notées $f_q(a)$ relatives à chaque groupe q . Ainsi nous pouvons écrire la relation suivante:

$$\boxed{f_q(a) = d(a, c_q) - a'V^{-1}a} \quad (\text{Eq. A.15})$$

L'individu anonyme sera alors affecté au groupe k pour lequel la fonction linéaire est la plus petite, d'où:

$$\boxed{f_k(a) = \min[f_q(a)]} \quad (\text{Eq. A.16})$$

Pour tester l'efficacité des règles d'affectation, on mesure les erreurs de classement par des méthodes dites de ré-échantillonnage telle que la *validation croisée* [130-131]. Cette méthode a été utilisée dans notre étude: elle consiste à effectuer n discriminations en excluant à chaque fois une observation.

Annexe II: Capteurs de gaz

TGS 800R data sheets

- 1. Structure
- 2. Sensitivity Characteristics
- 3. Dependency on Cigarette's Smoke
- 4. Dependency on Temperature and Humidity
- 5. Dependency on Supply Voltage
- 6. Time Dependency
- 7. Initial Action

FIGARO ENGINEERING INC.
NOV. 19, 1992

TGS800R Structure

Fig. 1. Structure

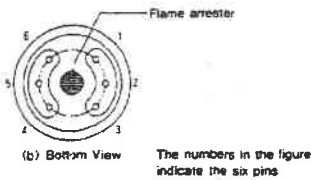
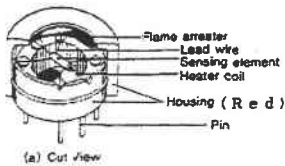


Fig. 2. Dimensions

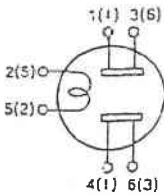
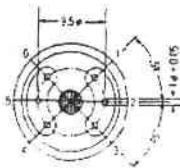
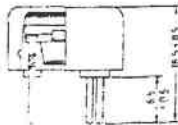
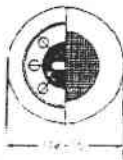


Fig. 3. Symbol of TGS 800 in Electric Circuit
2, 5 : Heater pins
1, 3 : Connected electrodes pairs
4, 6 : Connected electrodes pairs

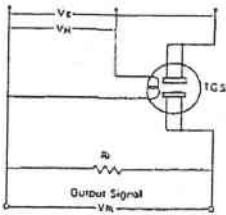
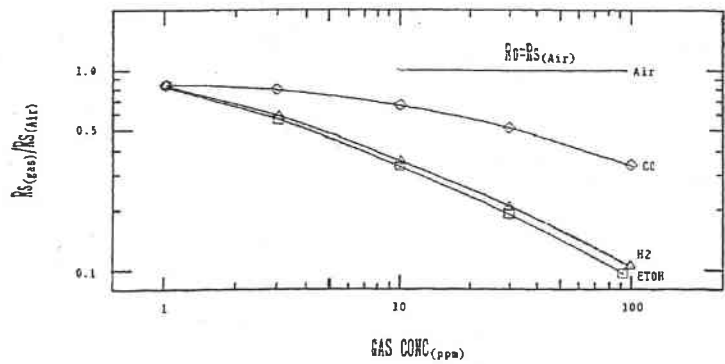
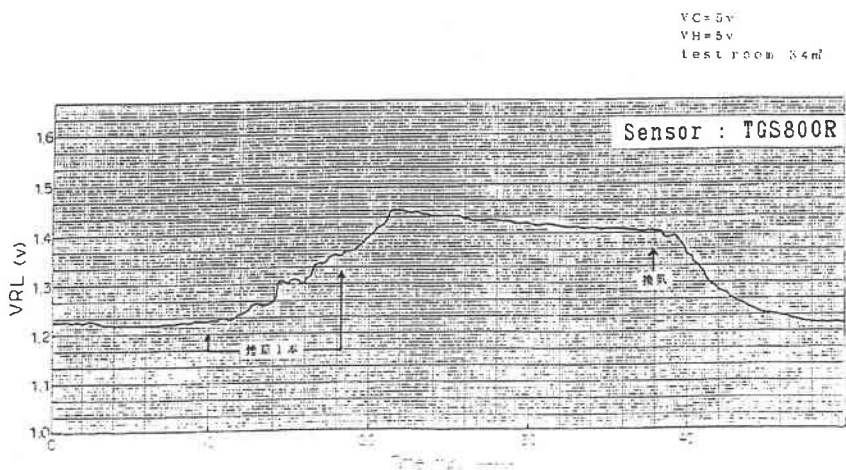


Fig. 4. Basic Measuring Circuit

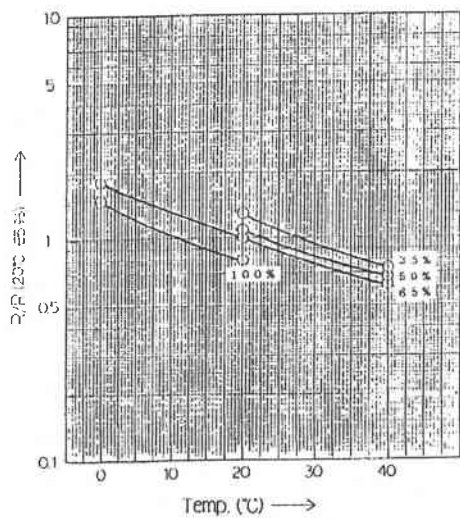
TGS800R
Sensitivity Characteristics



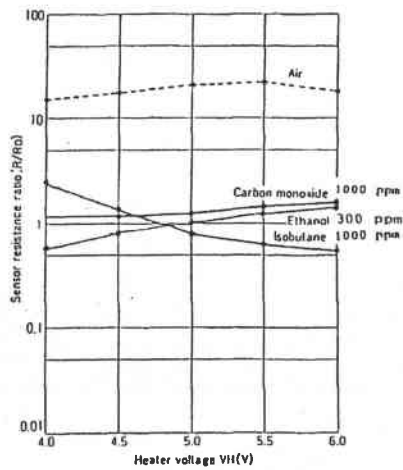
TGS800R
Dependency on Cigarette's Smoke



TGS800R
Dependency on Temperature and Humidity



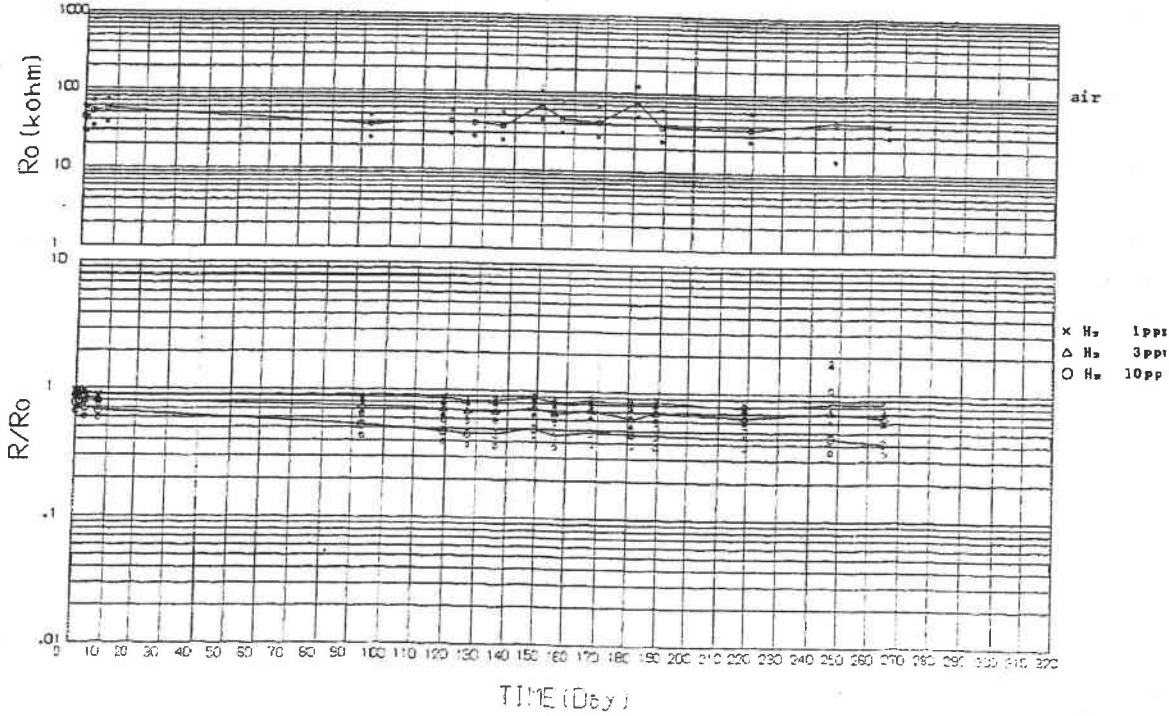
TGS800R
Dependency on Supply Voltage



TGS800R

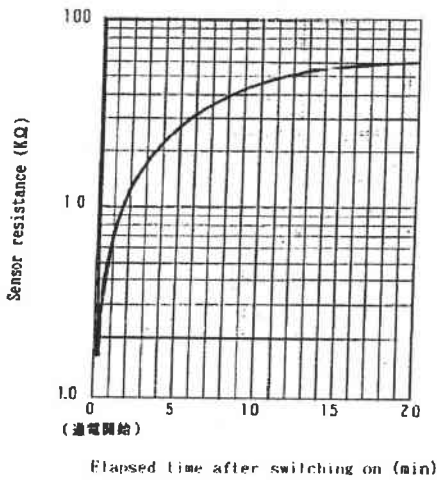
Time Dependency

Start Date: 87/01/07
V_{CC}= 10 V
V_{HE}= 5 V
R_L= 4 kohm



TGS800R

Initial Action



Notes: *Stored 1 month without energing
in clean air during summertime
in Japan
*Measured in clean air

FIGARO

PRODUCT INFORMATION

TGS 813 - for the detection of Combustible Gases

Features:

- * General purpose sensor with sensitivity to a wide range of combustible gases
- * High sensitivity to methane, propane, and butane
- * Long life and low cost
- * Uses simple electrical circuit

The sensing element of Figaro gas sensors is a tin dioxide (SnO_2) semiconductor which has low conductivity in clean air. In the presence of a detectable gas, the sensor's conductivity increases depending on the gas concentration in the air. A simple electrical circuit can convert the change in conductivity to an output signal which corresponds to the gas concentration.

The TGS 813 has high sensitivity to methane, propane, and butane, making it ideal for natural gas and LPG monitoring. The sensor can detect a wide range of gases, making it an excellent, low cost sensor for a wide variety of applications. Also available with a ceramic base which is highly resistant to severe environments up to 200°C (model# TGS 816).



Applications:

- * Domestic gas leak detectors and alarms
- * Portable gas detectors

The figure below represents typical sensitivity characteristics, all data having been gathered at standard test conditions (see reverse side of this sheet). The Y-axis is indicated as *sensor resistance ratio* (R_s/R_o) which is defined as follows:

R_s = Sensor resistance of displayed gases at various concentrations

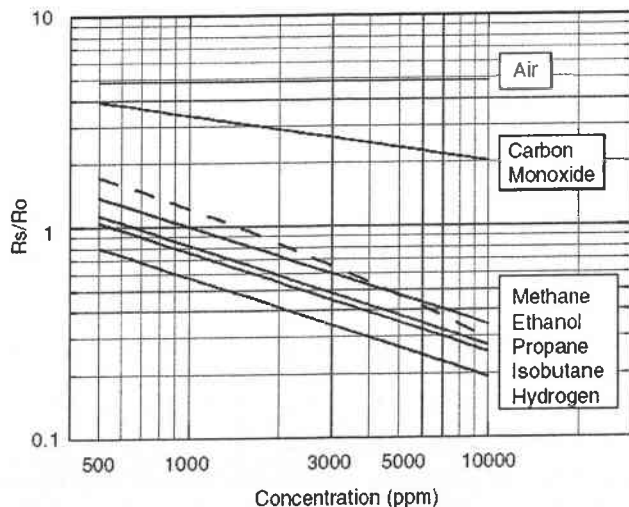
R_o = Sensor resistance in 1000ppm methane

The figure below represents typical temperature and humidity dependency characteristics. Again, the Y-axis is indicated as *sensor resistance ratio* (R_s/R_o), defined as follows:

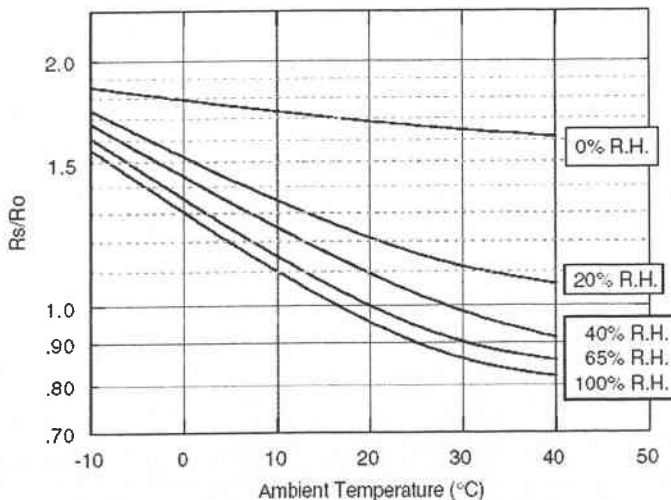
R_s = Sensor resistance at 1000ppm of methane at various temperatures/humidities

R_o = Sensor resistance at 1000ppm of methane at 20°C and 65% R.H.

Sensitivity Characteristics:

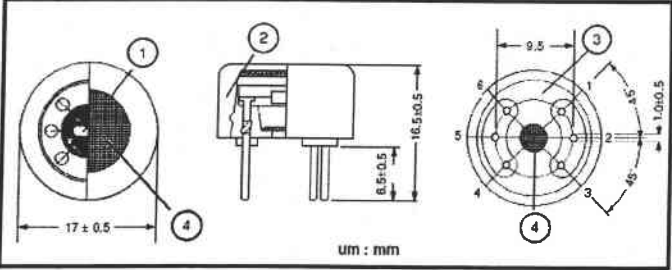


Temperature/Humidity Dependency:



IMPORTANT NOTE: OPERATING CONDITIONS IN WHICH FIGARO SENSORS ARE USED WILL VARY WITH EACH CUSTOMER'S SPECIFIC APPLICATIONS. FIGARO STRONGLY RECOMMENDS CONSULTING OUR TECHNICAL STAFF BEFORE DEPLOYING FIGARO SENSORS IN YOUR APPLICATION AND, IN PARTICULAR, WHEN CUSTOMER'S TARGET GASES ARE NOT LISTED HEREIN. FIGARO CANNOT ASSUME ANY RESPONSIBILITY FOR ANY USE OF ITS SENSORS IN A PRODUCT OR APPLICATION FOR WHICH SENSOR HAS NOT BEEN SPECIFICALLY TESTED BY FIGARO.

Structure and Dimensions:



- ① Sensing Element:
SnO₂ is sintered to form a thick film on the surface of an alumina ceramic tube which contains an internal heater.
- ② Cap:
Nylon 66
- ③ Sensor Base:
Nylon 66
- ④ Flame Arrestor:
100 mesh SUS 316 double gauze

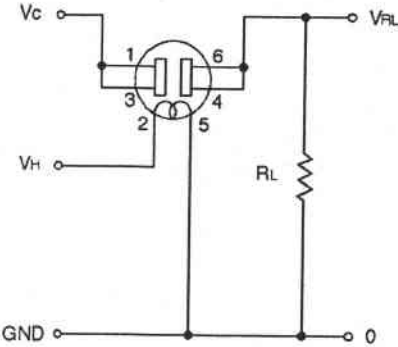
Pin Connection and Basic Measuring Circuit:

The numbers shown around the sensor symbol in the circuit diagram at the right correspond with the pin numbers shown in the sensor's structure drawing (above). When the sensor is connected as shown in the basic circuit, output across the Load Resistor (V_{RL}) increases as the sensor's resistance (R_s) decreases, depending on gas concentration.

Standard Circuit Conditions:

Item	Symbol	Rated Values	Remarks
Heater Voltage	V _H	5.0 ± 0.2 V	AC or DC
Circuit Voltage	V _C	Max. 24V	AC or DC *PS ≤ 15mW
Load Resistance	R _L	Variable	*PS ≤ 15mW

Basic Measuring Circuit:



Electrical Characteristics:

Item	Symbol	Condition	Specification
Sensor Resistance	R _s	Methane at 1000ppm/Air	5kΩ ~ 15kΩ
Change Ratio of Sensor Resistance	R _s /R _o	$\frac{R_s \text{ (Methane at 3000ppm/Air)}}{R_s \text{ (Methane at 1000ppm/Air)}}$	0.60 ± 0.05
Heater Resistance	R _H	Room temperature	30.0 ± 3.0Ω
Heater Power Consumption	P _H	V _H =5.0V	835 ± 90mW

Standard Test Conditions:

TGS 813 complies with the above electrical characteristics when the sensor is tested in standard conditions as specified below:

- Test Gas Conditions: 20°±2°C, 65±5%R.H.
- Circuit Conditions: V_C = 10.0±0.1V (AC or DC),
V_H = 5.0±0.05V (AC or DC),
R_L = 4.0kΩ±1%

Preheating period before testing: More than 7 days

FIGARO USA, INC.
3703 West Lake Ave. Suite 203
Glenview, Illinois 60025
Phone: (847)-832-1701
Fax: (847)-832-1705
email: figarousa@figarosensor.com

Sensor Resistance (R_s) is calculated by the following formula:

$$R_s = \left(\frac{V_c}{V_{RL}} - 1 \right) \times R_L$$

Power dissipation across sensor electrodes (P_s) is calculated by the following formula:

$$P_s = \frac{V_c^2 \times R_s}{(R_s + R_L)^2}$$

For information on warranty, please refer to Standard Terms and Conditions of Sale of Figaro USA Inc.

TGS 822 - for the detection of Organic Solvent Vapors

Features:

- * High sensitivity to organic solvent vapors such as ethanol
- * High stability and reliability over a long period
- * Long life and low cost
- * Uses simple electrical circuit

Applications:

- * Breath alcohol detectors
- * Gas leak detectors/alarms
- * Solvent detectors for factories, dry cleaners, and semiconductor industries

The sensing element of Figaro gas sensors is a tin dioxide (SnO_2) semiconductor which has low conductivity in clean air. In the presence of a detectable gas, the sensor's conductivity increases depending on the gas concentration in the air. A simple electrical circuit can convert the change in conductivity to an output signal which corresponds to the gas concentration.

The TGS 822 has high sensitivity to the vapors of organic solvents as well as other volatile vapors. It also has sensitivity to a variety of combustible gases such as carbon monoxide, making it a good general purpose sensor. Also available with a ceramic base which is highly resistant to severe environments as high as 200°C (model# TGS 823).

The figure below represents typical sensitivity characteristics, all data having been gathered at standard test conditions (see reverse side of this sheet). The Y-axis is indicated as *sensor resistance ratio* (R_s/R_o) which is defined as follows:

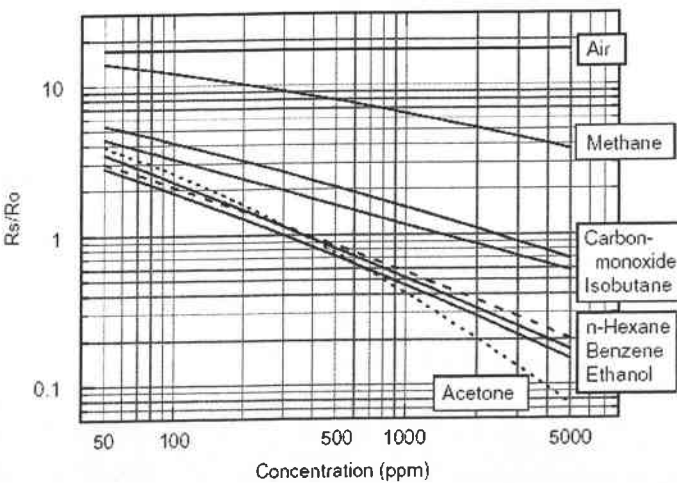
- R_s = Sensor resistance of displayed gases at various concentrations
- R_o = Sensor resistance in 300ppm ethanol

The figure below represents typical temperature and humidity dependency characteristics. Again, the Y-axis is indicated as *sensor resistance ratio* (R_s/R_o), defined as follows:

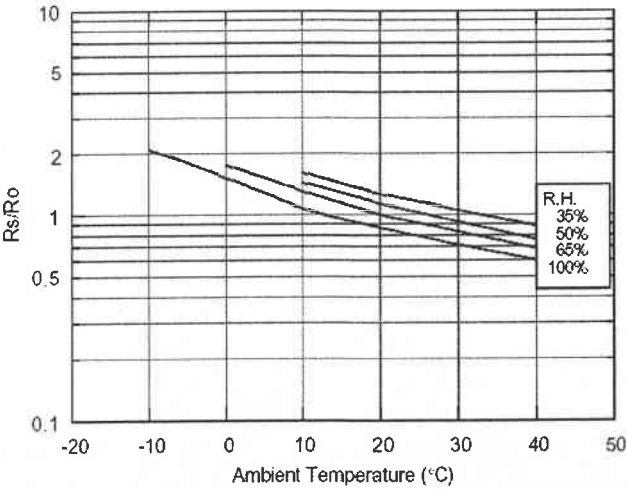
- R_s = Sensor resistance at 300ppm of ethanol at various temperatures/humidities
- R_o = Sensor resistance at 300ppm of ethanol at 20°C and 65% R.H.



Sensitivity Characteristics:

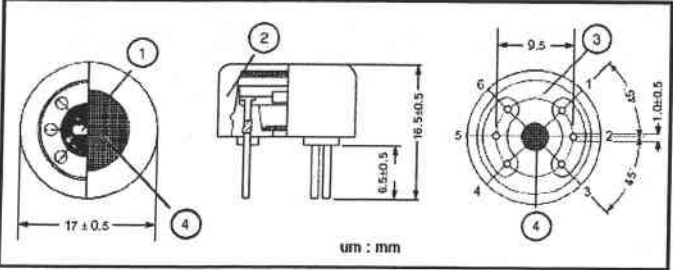


Temperature/Humidity Dependency:



IMPORTANT NOTE: OPERATING CONDITIONS IN WHICH FIGARO SENSORS ARE USED WILL VARY WITH EACH CUSTOMER'S SPECIFIC APPLICATIONS. FIGARO STRONGLY RECOMMENDS CONSULTING OUR TECHNICAL STAFF BEFORE DEPLOYING FIGARO SENSORS IN YOUR APPLICATION AND, IN PARTICULAR, WHEN CUSTOMER'S TARGET GASES ARE NOT LISTED HEREIN, FIGARO CANNOT ASSUME ANY RESPONSIBILITY FOR ANY USE OF ITS SENSORS IN A PRODUCT OR APPLICATION FOR WHICH SENSOR HAS NOT BEEN SPECIFICALLY TESTED BY FIGARO.

Structure and Dimensions:



- ① Sensing Element:
SnO₂ is sintered to form a thick film on the surface of an alumina ceramic tube which contains an internal heater.
- ② Cap:
Nylon 66
- ③ Sensor Base:
Nylon 66
- ④ Flame Arrestor:
100 mesh SUS 316 double gauze

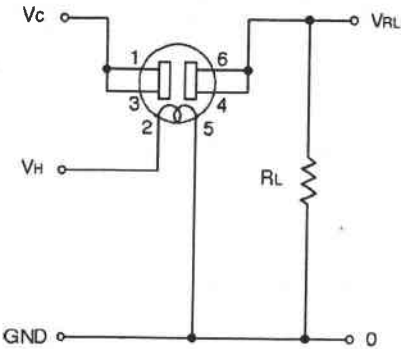
Pin Connection and Basic Measuring Circuit:

The numbers shown around the sensor symbol in the circuit diagram at the right correspond with the pin numbers shown in the sensor's structure drawing (above). When the sensor is connected as shown in the basic circuit, output across the Load Resistor (V_{RL}) increases as the sensor's resistance (R_s) decreases, depending on gas concentration.

Standard Circuit Conditions:

Item	Symbol	Rated Values	Remarks
Heater Voltage	V _H	5.0±0.2V	AC or DC
Circuit Voltage	V _C	Max. 24V	AC or DC *PS≤15mW
Load Resistance	R _L	Variable	*PS≤15mW

Basic Measuring Circuit:



Electrical Characteristics:

Item	Symbol	Condition	Specification
Sensor Resistance	R _s	Ethanol at 300ppm/Air	1kΩ ~ 10kΩ
Change Ratio of Sensor Resistance	R _s /R _o	$\frac{R_s \text{ (Ethanol at 300ppm/Air)}}{R_s \text{ (Ethanol at 50ppm/Air)}}$	0.40 ± 0.1
Heater Resistance	R _H	Room temperature	38.0 ± 3.0Ω
Heater Power Consumption	P _H	V _H =5.0V	660mW ± 55mW

Standard Test Conditions:

TGS 822 complies with the above electrical characteristics when the sensor is tested in standard conditions as specified below:

- Test Gas Conditions: 20°±2°C, 65±5%R.H.
Circuit Conditions: V_C = 10.0±0.1V (AC or DC),
V_H = 5.0±0.05V (AC or DC),
R_L = 10.0kΩ±1%

Preheating period before testing: More than 7 days

FIGARO USA, INC.
3703 West Lake Ave. Suite 203
Glenview, Illinois 60025
Phone: (847)-832-1701
Fax: (847)-832-1705
email: figarousa@figarosensor.com

Sensor Resistance (R_s) is calculated by the following formula:

$$R_s = \left(\frac{V_c}{V_{RL}} - 1 \right) \times R_L$$

Power dissipation across sensor electrodes (P_s) is calculated by the following formula:

$$P_s = \frac{V_c^2 \times R_s}{(R_s + R_L)^2}$$

For information on warranty, please refer to Standard Terms and Conditions of Sale of Figaro USA Inc.

TGS 825 - Special Sensor for Hydrogen Sulfide

Features:

- * High sensitivity to low concentration of hydrogen sulfide
- * Good repeatability in measurement
- * Uses simple electrical circuit
- * Ceramic base resistant to severe environment

Applications:

- * Hydrogen sulfide detectors/alarms



The sensing element of Figaro gas sensors is a tin dioxide (SnO_2) semiconductor which has low conductivity in clean air. In the presence of a detectable gas, the sensor's conductivity increases depending on the gas concentration in the air. A simple electrical circuit can convert the change in conductivity to an output signal which corresponds to the gas concentration.

The TGS 825 has high sensitivity to hydrogen sulfide. The sensor can detect concentrations of hydrogen sulfide as low as 5ppm, making it ideal for application in gas leak detection.

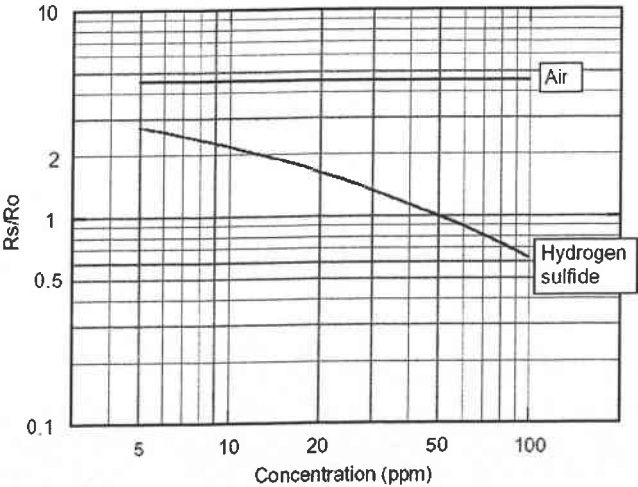
The figure below represents typical sensitivity characteristics, all data having been gathered at standard test conditions (see reverse side of this sheet). The Y-axis is indicated as *sensor resistance ratio* (R_s/R_o) which is defined as follows:

- R_s = Sensor resistance of displayed gases at various concentrations
- R_o = Sensor resistance at 50ppm of hydrogen

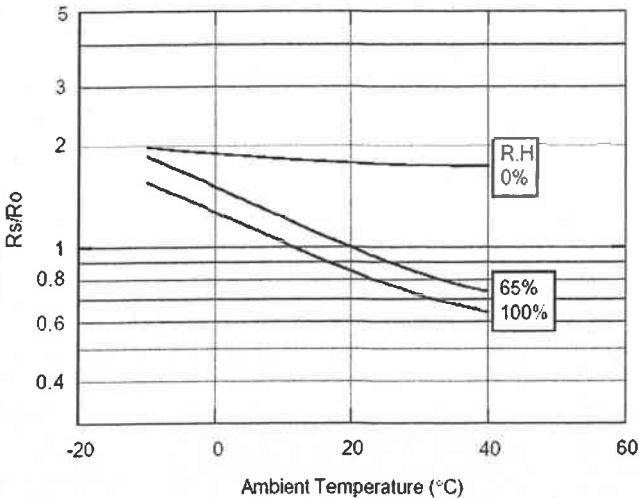
The figure below represents typical temperature and humidity dependency characteristics. Again, the Y-axis is indicated as *sensor resistance ratio* (R_s/R_o), defined as follows:

- R_s = Sensor resistance at 50ppm of hydrogen sulfide at various temp./humidities
- R_o = Sensor resistance at 50ppm of hydrogen sulfide at 20°C and 65% R.H.

Sensitivity Characteristics:

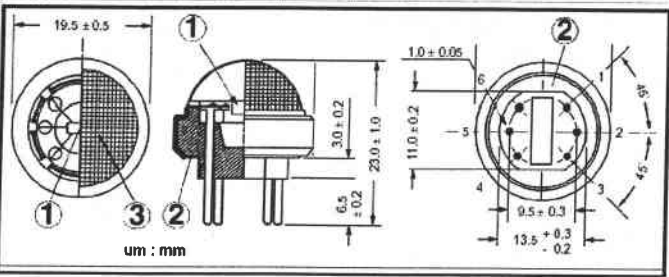


Temperature/Humidity Dependency:



IMPORTANT NOTE: OPERATING CONDITIONS IN WHICH FIGARO SENSORS ARE USED WILL VARY WITH EACH CUSTOMER'S SPECIFIC APPLICATIONS. FIGARO STRONGLY RECOMMENDS CONSULTING OUR TECHNICAL STAFF BEFORE DEPLOYING FIGARO SENSORS IN YOUR APPLICATION AND, IN PARTICULAR, WHEN CUSTOMER'S TARGET GASES ARE NOT LISTED HEREIN. FIGARO CANNOT ASSUME ANY RESPONSIBILITY FOR ANY USE OF ITS SENSORS IN A PRODUCT OR APPLICATION FOR WHICH SENSOR HAS NOT BEEN SPECIFICALLY TESTED BY FIGARO.

Structure and Dimensions:



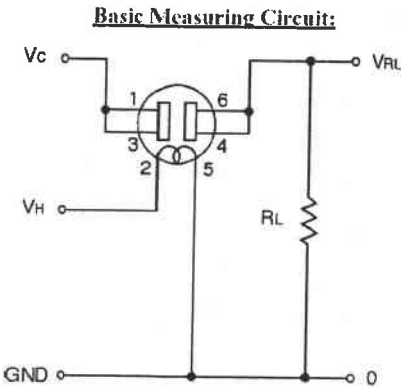
- ① Sensing Element:
SnO₂ is sintered to form a thick film on the surface of an alumina ceramic tube which contains an internal heater.
- ② Sensor Base:
Alumina ceramic
- ③ Flame Arrestor:
100 mesh SUS 316 double gauze

Pin Connection and Basic Measuring Circuit:

The numbers shown around the sensor symbol in the circuit diagram at the right correspond with the pin numbers shown in the sensor's structure drawing (above). When the sensor is connected as shown in the basic circuit, output across the Load Resistor (V_{RL}) increases as the sensor's resistance (R_s) decreases, depending on gas concentration.

Standard Circuit Conditions:

Item	Symbol	Rated Values	Remarks
Heater Voltage	V _H	5.0±0.2V	AC or DC
Circuit Voltage	V _C	Max. 24V	AC or DC *PS≤15mW
Load Resistance	R _L	Variable	*PS≤15mW



Electrical Characteristics:

Item	Symbol	Condition	Specification
Sensor Resistance	R _s	Hydrogen sulfide at 50ppm/Air	3kΩ ~ 30kΩ
Change Ratio of Sensor Resistance	R _s /R _o	$\frac{R_s \text{ (Hydrogen sulfide at 50ppm/Air)}}{R_s \text{ (Hydrogen sulfide at 10ppm/Air)}}$	0.45 ± .15
Heater Resistance	R _H	Room temperature	38.0 ± 3.0Ω
Heater Power Consumption	P _H	V _H =5.0V	660 ± 55mW

Standard Test Conditions:

TGS 825 complies with the above electrical characteristics when the sensor is tested in standard conditions as specified below:

- Test Gas Conditions: 20°±2°C, 65±5%R.H.
- Circuit Conditions: V_C = 10.0±0.1V (AC or DC),
V_H = 5.0±0.05V (AC or DC),
R_L = 10.0kΩ±1%

Preheating period before testing: More than 7 days

FIGARO USA, INC.
3703 West Lake Ave. Suite 203
Glenview, Illinois 60025
Phone: (847)-832-1701
Fax: (847)-832-1705
email: figarousa@figarosensor.com

Sensor Resistance (R_s) is calculated by the following formula:

$$R_s = \left(\frac{V_c}{V_{RL}} - 1 \right) \times R_L$$

Power dissipation across sensor electrodes (P_s) is calculated by the following formula:

$$P_s = \frac{V_c^2 \times R_s}{(R_s + R_L)^2}$$

For information on warranty, please refer to Standard Terms and Conditions of Sale of Figaro USA Inc.

FIGARO

PRODUCT INFORMATION

TGS 832 - for the detection of Chlorofluorocarbons (CFC's)

Features:

- * High sensitivity to R-134a
- * Quick response to R-134a
- * Improved selectivity
- * Long term stability
- * Uses simple electrical circuit
- * Ceramic base resistant to severe environment

The sensing element of Figaro gas sensors is a tin dioxide (SnO_2) semiconductor which has low conductivity in clean air. In the presence of a detectable gas, the sensor's conductivity increases depending on the gas concentration in the air. A simple electrical circuit can convert the change in conductivity to an output signal which corresponds to the gas concentration.

The TGS 832 has high sensitivity to R-134a, the most promising alternative to R-12, commonly used in air conditioning systems and refrigerators. R-12 and R-22 are also detectable by TGS 832. With its good long term stability, TGS 832 is an excellent, low-cost sensor for CFC detection.

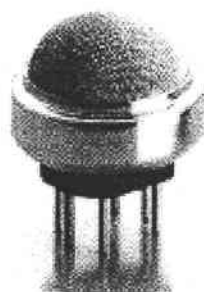
The figure below represents typical sensitivity characteristics, all data having been gathered at standard test conditions (see reverse side of this sheet). The Y-axis is indicated as *sensor resistance ratio* (R_s/R_o) which is defined as follows:

R_s = Sensor resistance of displayed gases at various concentrations

R_o = Sensor resistance at 100ppm of R-134a

Applications:

- * Refrigerant leak detector

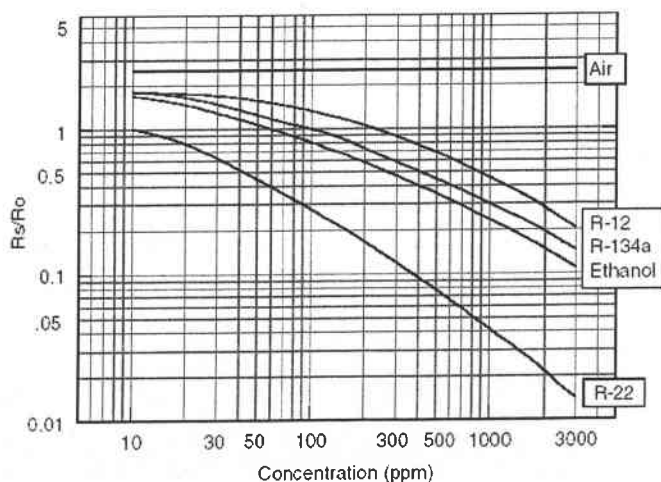


The figure below represents typical temperature and humidity dependency characteristics. Again, the Y-axis is indicated as *sensor resistance ratio* (R_s/R_o), defined as follows:

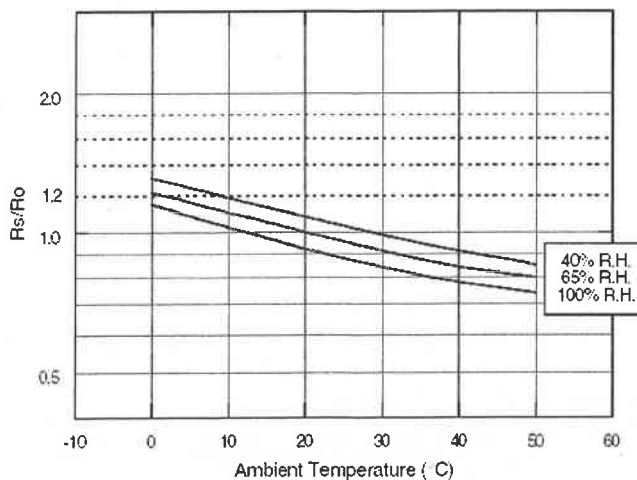
R_s = Sensor resistance at 100ppm of R-134a at various temperatures/humidities

R_o = Sensor resistance at 100ppm of R-134a at 20°C and 65% R.H.

Sensitivity Characteristics:

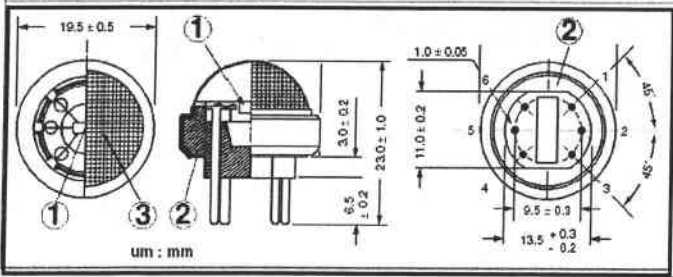


Temperature/Humidity Dependency:



IMPORTANT NOTE: OPERATING CONDITIONS IN WHICH FIGARO SENSORS ARE USED WILL VARY WITH EACH CUSTOMER'S SPECIFIC APPLICATIONS. FIGARO STRONGLY RECOMMENDS CONSULTING OUR TECHNICAL STAFF BEFORE DEPLOYING FIGARO SENSORS IN YOUR APPLICATION AND, IN PARTICULAR, WHEN CUSTOMER'S TARGET GASES ARE NOT LISTED HEREIN. FIGARO CANNOT ASSUME ANY RESPONSIBILITY FOR ANY USE OF ITS SENSORS IN A PRODUCT OR APPLICATION FOR WHICH SENSOR HAS NOT BEEN SPECIFICALLY TESTED BY FIGARO.

Structure and Dimensions:



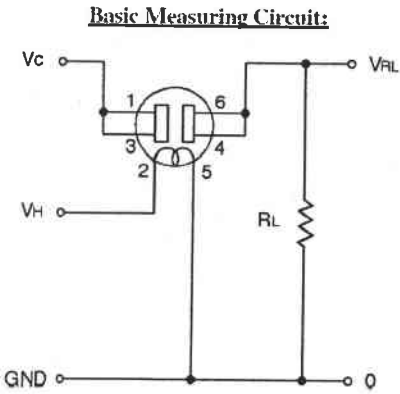
- ① Sensing Element:
SnO₂ is sintered to form a thick film on the surface of an alumina ceramic tube which contains an internal heater.
- ② Sensor Base:
Alumina ceramic
- ③ Flame Arrestor:
100 mesh SUS316 double gauze

Pin Connection and Basic Measuring Circuit:

The numbers shown around the sensor symbol in the circuit diagram at the right correspond with the pin numbers shown in the sensor's structure drawing (above). When the sensor is connected as shown in the basic circuit, output across the Load Resistor (V_{RL}) increases as the sensor's resistance (R_s) decreases, depending on gas concentration.

Standard Circuit Conditions:

Item	Symbol	Rated Values	Remarks
Heater Voltage	V _H	5.0±0.2V	AC or DC
Circuit Voltage	V _C	Max. 24V	AC or DC *PS≤15mW
Load Resistance	R _L	Variable	*PS≤15mW



Electrical Characteristics:

Item	Symbol	Condition	Specification
Sensor Resistance	R _s	R-134a at 100ppm/Air	4kΩ ~ 40kΩ
Change Ratio of Sensor Resistance	R _s /R _o	$\frac{R_s \text{ (R-134a at 300ppm/Air)}}{R_s \text{ (R-134a at 100ppm/Air)}}$	0.50 ~ 0.65
Heater Resistance	R _H	Room temperature	30.0 ± 3.0Ω
Heater Power Consumption	P _H	V _H =5.0V	835 ± 90mW

Standard Test Conditions:

TGS 832 complies with the above electrical characteristics when the sensor is tested in standard conditions as specified below:

- Test Gas Conditions: 20°±2°C, 65±5%R.H.
- Circuit Conditions: V_C = 10.0±0.1V (AC or DC),
V_H = 5.0±0.05V (AC or DC),
R_L = 10.0kΩ±1%

Preheating period before testing: More than 7 days

FIGARO USA, INC.
3703 West Lake Ave. Suite 203
Glenview, Illinois 60025
Phone: (847)-832-1701
Fax: (847)-832-1705
email: figarousa@figarosensor.com

Sensor Resistance (R_s) is calculated by the following formula:

$$R_s = \left(\frac{V_C}{V_{RL}} - 1 \right) \times R_L$$

Power dissipation across sensor electrodes (P_s) is calculated by the following formula:

$$P_s = \frac{V_C^2 \times R_s}{(R_s + R_L)^2}$$

For information on warranty, please refer to Standard Terms and Conditions of Sale of Figaro USA Inc.

FIGARO

PRODUCT INFORMATION

TGS 2105 - for detection of Diesel Engine Exhaust Gas

Features:

- * High sensitivity to exhaust gases emitted by diesel-fueled engines
- * Long life and low cost
- * Uses simple electrical circuit

Applications:

- * Automobile ventilation control

The sensing element is comprised of a metal oxide semiconductor layer formed on an alumina substrate of a sensing chip together with an integrated heater. In the presence of a detectable gas, the sensor's conductivity decreases depending on the gas concentration in the air. A simple electrical circuit can convert the change in conductivity to an output signal which corresponds to the gas concentration.

The TGS 2105 has high sensitivity and quick response to exhaust gases emitted by diesel-fueled engines. As a result of this feature, TGS2105 is an ideal sensor for application in automatic damper control systems for automobile ventilation.

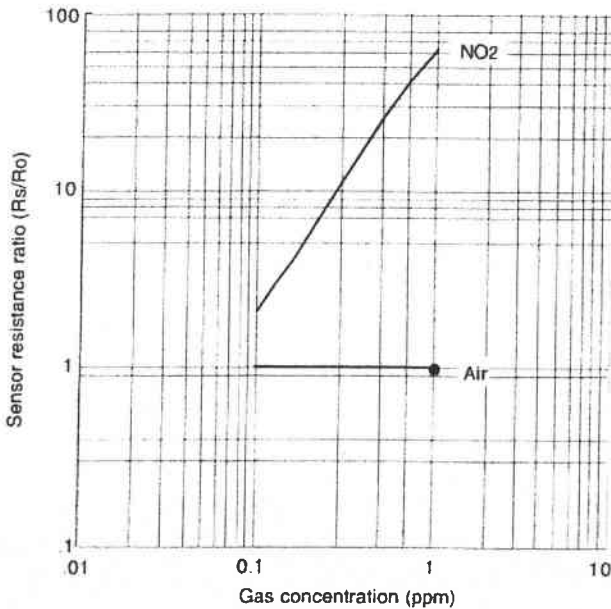


The figure below represents typical sensitivity characteristics, all data having been gathered at standard test conditions (see reverse side of this sheet). The Y-axis is indicated as *sensor resistance ratio* (R_s/R_o) which is defined as follows:

R_s = Sensor resistance in displayed gases at various concentrations

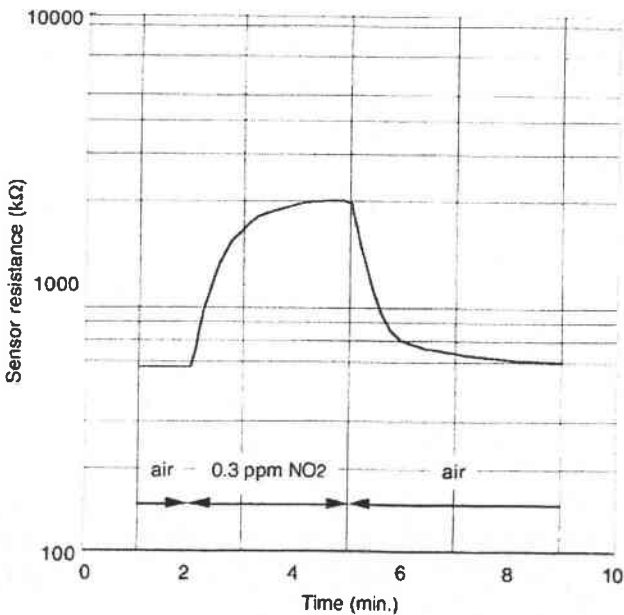
R_o = Sensor resistance in clean air

Sensitivity Characteristics:



The figure below represents the typical response pattern of the TGS2105 when the atmosphere changes from clean air to the listed gas concentrations and then reverts back to clean air again.

Sensor Response Pattern:

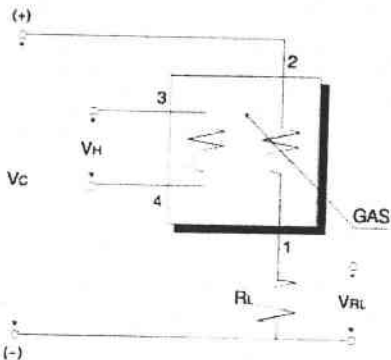


IMPORTANT NOTE: OPERATING CONDITIONS IN WHICH FIGARO SENSORS ARE USED WILL VARY WITH EACH CUSTOMER'S SPECIFIC APPLICATIONS. FIGARO STRONGLY RECOMMENDS CONSULTING OUR TECHNICAL STAFF BEFORE DEPLOYING FIGARO SENSORS IN YOUR APPLICATION AND, IN PARTICULAR, WHEN CUSTOMER'S TARGET GASES ARE NOT LISTED HEREIN. FIGARO CANNOT ASSUME ANY RESPONSIBILITY FOR ANY USE OF ITS SENSORS IN A PRODUCT OR APPLICATION FOR WHICH SENSOR HAS NOT BEEN SPECIFICALLY TESTED BY FIGARO.

Basic Measuring Circuit:

The sensor requires two voltage inputs: heater voltage (V_H) and circuit voltage (V_C). The heater voltage (V_H) is applied to the integrated heater in order to maintain the sensing element at a specific temperature which is optimal for sensing. Circuit voltage (V_C) is applied to allow measurement of voltage (V_{RL}) across a load resistor (R_L) which is connected in series with the sensor.

A common power supply circuit can be used for both V_C and V_H to fulfill the sensor's electrical requirements. The value of the load resistor (R_L) should be chosen to optimize the alarm threshold value, keeping power dissipation (P_s) of the semiconductor below a limit of 15mW. Power dissipation (P_s) will be highest when the value of R_s is equal to R_L on exposure to gas.



Specifications:

Model number		TGS 2105	
Sensing element type		S1	
Standard package		Plastic (P3)	
Target gases		Diesel exhaust (NO, NO ₂)	
Typical detection range		0.1 ~ 10 ppm	
Standard circuit conditions	Heater voltage	V _H	7.0±0.35V DC
	Circuit voltage	V _C	15.0V DC Max. P _s ≤ 15mW
	Load resistance	R _L	Variable P _s ≤ 15mW
Electrical characteristics under standard test conditions	Heater resistance	R _H	105 ± 10Ω at room temp.
	Heater current	I _H	52mA
	Heater power consumption	P _H	365mW V _H = 7.0V DC
	Sensor resistance	R _s	0.1 ~ 5MΩ in air
	Sensitivity (change ratio of R _s)	2.0 ~ 7.0	R _s (0.1ppm of NO ₂) / R _s (air)
Standard test conditions	Test gas conditions	Air at 20±2°C, 65±5%RH	
	Circuit conditions	R _L = 200kΩ±1%, V _C = 7.0±0.2V DC, V _H = 7.0±0.2V DC	
	Conditioning period before test	7 days	

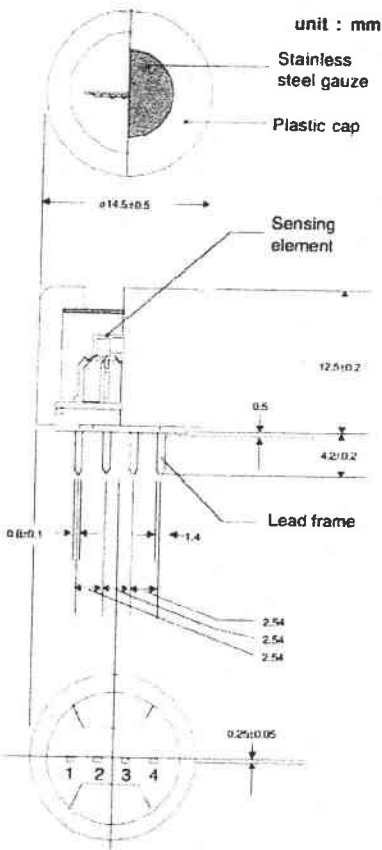
The value of power dissipation (P_s) can be calculated by utilizing the following formula:

$$P_s = \frac{(V_C - V_{RL})^2}{R_s}$$

Sensor resistance (R_s) is calculated with a measured value of V_{RL} by using the following formula:

$$R_s = \frac{V_C - V_{RL}}{V_{RL}} \times R_L$$

Structure and Dimensions:



- Pin connection
- 1: Sensor electrode(-)
 - 2: Sensor electrode(+)
 - 3: Heater(+)
 - 4: Heater(-)

FIGARO USA, INC.
3703 West Lake Ave. Suite 203
Glenview, Illinois 60025
Phone: (847)-832-1701
Fax: (847)-832-1705
email: figarousa@figarosensor.com

For information on warranty, please refer to Standard Terms and Conditions of Sale of Figaro USA Inc.

Références Bibliographiques

- [1] F. Guojia, L. Zuli, L. Chuanqing and Y. Kai-lun, *Room temperature H₂S sensing properties and mechanism of CeO₂-SnO₂ sol-gel thin films*, Sensors and Actuators B, 66, 2000, pp. 46-48.
- [2] M. Penza, G. Cassano and F. Tortorella, *Gas recognition by activated WO₃ thin-film sensors array*, Sensors and Actuators B, 81, 2001, pp. 115-121.
- [3] Yong-Sahm Choe, *New gas sensing mechanism for SnO₂ thin-film gas sensors fabricated by using dual ion beam sputtering*, Sensors and Actuators B, 77, 2001, pp. 200-208.
- [4] V. Lantto and J. Mizsei, *H₂S monitoring as an air pollutant with silver-doped SnO₂ thin-film sensors*, Sensors and Actuators B, 5, 1991, pp. 21-25.
- [5] Wei-Han Tao and Ching-Hsiang Tsai, *H₂S sensing properties of noble metal doped WO₃ thin film sensor fabricated by micromachining*, Sensors and Actuators B, 81, 2002, pp. 237-247.
- [6] Wu Yuanda, Tong Maosong, He Xiuli, Zhang Yushu and Dai Guorui, *Thin film sensors of SnO₂-CuO-SnO₂ sandwich structure to H₂S*, Sensors and Actuators B, 79, 2001, pp. 187-191.
- [7] J. L. Solis, S. Saukko, L. B. Kish, C. G. Granqvist and V. Lantto, *Nanocrystalline tungsten oxide thick-films with high sensitivity to H₂S at room temperature*, Sensors and Actuators B, 77, 2001, pp. 316-321.
- [8] M. C. Horrillo, I. Sayago, L. Arés, J. Rodrigo, J. Gutiérrez, A. Götz, I. Gràcia, L. Fonseca, C. Cané and E. Lora-Tamayo, *Detection of low NO₂ concentrations with low power micromachined tin oxide gas sensors*, Sensors and Actuators B, 58, 1999, pp. 325-329.
- [9] Akihiko Kawahara, Hiroaki Katsuki and Makoto Egashira, *Fabrication of semiconductor oxide thick films by slide-off transfer printing and their NO₂-sensing properties*, Sensors and Actuators B, 49, 1998, pp. 273-278.
- [10] Alan Wilson, John D. Wright and Alan V. Chadwick, *A microprocessor-controlled nitrogen dioxide sensing system*, Sensors and Actuators B, 4, 1991, pp. 499-504.
- [11] U. Hoefer, H. Böttner, E. Wagner and C. D. Kohl, *Highly sensitive NO₂ sensor device featuring a JFET-like transducer mechanism*, Sensors and Actuators B, 47, 1998, pp. 213-217.
- [12] Xiaohua Zhou, Quanxi Cao, Hui Huang, Peng Yang and Ying Hu, *Study on sensing mechanism of CuO-SnO₂ gas sensors*, Materials Science and Engineering B, In Press, Corrected Proof, Available online 1 February 2003.
- [13] I. Jiménez, J. Arbiol, G. Dezanneau, A. Cornet and J. R. Morante, *Crystalline structure, defects and gas sensor response to NO₂ and H₂S of tungsten trioxide nanopowders*, Sensors and Actuators B, In Press, Corrected Proof, Available online 4 April 2003.

- [14] M. Penza, M. A. Tagliente, L. Mirengi, C. Gerardi, C. Martucci and G. Cassano, *Tungsten trioxide (WO₃) sputtered thin films for a NO_x gas sensor*, Sensors and Actuators B, 50, 1998, pp. 9-18.
- [15] Tadashi Mochida, Kei Kikuchi, Takehiko Kondo, Hironobu Ueno and Yoshinobu Matsuura, *Highly sensitive and selective H₂S gas sensor from r.f. sputtered SnO₂ thin film*, Sensors and Actuators B, 25, 1995, pp. 433-437.
- [16] L. Pancheri, C. J. Oton, Z. Gaburro, G. Soncini and L. Pavesi, *Very sensitive porous silicon NO₂ sensor*, Sensors and Actuators B, 89, 2003, pp. 237-239.
- [17] C. D. Natale, A. D'Amico, A. M. D. Fabrizio, F. Guido, N. Paolo and S. Giogio, *Performance evaluation of an SNO₂-based sensor array for the quantitative measurement of mixtures of H₂S and NO₂*, Sensors and Actuators B, 20, 1994, pp. 217-224.
- [18] Dario Gnani, Vincenzo Guidi, Matteo Ferroni, Guido Faglia and Giogio Sberveglieri, *Hight-precision neural pre-processing for signal analysis of a sensor array*, Sensors and Actuators B, 47, 1998, pp. 77-83.
- [19] Miguel A. Martín, J. P. Santos and J. A. Agapito, *Application of artificial neural networks to calculate the partial gas concentrations in a mixture*, Sensors and Actuators B, 77, 2001, pp. 468-471.
- [20] http://www.ulb.ac.be/infosciences/la_ville/8heures.html
- [21] <http://www.sffiltration.org/publi-1.htm>
- [22] AERFOM, *Extrait de rapport annuel 2003 "Les Polluants"*, AERFOM, 2003
- [23] http://www.cdnpaint.org/enviro1airpollution_f.html
- [24] <http://www.doc.mmu.ac.uk/aric/eae/french/index.html>
- [25] http://www.amicale-ensta.org/revue/TA48/Pollution_automobile.html
- [26] <http://www.notre-planete.info>
- [27] <http://www.transports-strasbourg.org>
- [28] <http://www.citepa.org/pollution/sources.htm>
- [29] N. Cointre, *Pressions exercées sur l'environnement*, Atlas atlantique permanent, Espace atlantique français, dec. 1998.
- [30] http://www.x-environnement.org/Jaune_Rouge/JR99/fournier.html
- [31] <http://www.chu-poitiers.fr/pole-info/Pollution/allergie.htm>

- [32] Air Products, *Fiche de sécurité: Sulfure d'hydrogène*, Air Products, 1999.
- [33] AERFOM, *Extrait de rapport annuel 2003 "Indice ATMO"*, AERFOM, 2003.
- [34] <http://www.ademe.fr/jda/indatmo.htm>
- [35] <http://www.eivp-paris.fr/Les%20Publications/carrefours/Publications/Fev97.htm>
- [36] <http://www.ac-nancy-metz.fr/> « AERFOM »
- [37] H. T. Nagle, R. Gutierrez-Osuna and S. S. Schiffman, *The how and why of electronic noses*, IEEE Spectrum, 35, 9, 1998, pp. 22-34.
- [38] N. Yamazoe and N. Miura, *Environmental gas sensing*, Sensors and Actuators B, 20, 1994, pp. 95-102.
- [39] J. Nicolas, *"Surveillance de l'environnement" Méthodologie*, Academia Bruylant, collection PEDASUP 31, 2^{ème} éd., Louvain-la-Neuve, Belgique.
- [40] H. V. Shurmer and J. W. Gardner, *Odour discrimination with an electronic nose*, Sensors and Actuators B, 8, 1992, pp. 1-11.
- [41] W. Göpel, *Chemical Imaging : I. concepts and visions for electronic and bioelectronic noses*, Sensors and Actuators B, 52, 1998, pp. 125-142.
- [42] B. Hivert, *Contribution au traitement de sortie des chaînes de capteurs de gaz par réseaux de neurones formels*, Th. : Sciences pour l'ingénieur : Besançon, France : 1996.
- [43] P. Gostelow, S. A. Parsons and R. M. Stuetz, *Odour measurements for sewage treatment works*, Water Research, Vol. 35, Iss. 3, Mar. 2001, pp. 579-597.
- [44] T. C. Pearce, *Computational parallels between the biological olfactory pathway and its analogue "The Electronic Nose"*, Part I. Biological olfaction, Biosystems, Vol. 41, Iss. 1, Jan. 1997, pp. 43-67.
- [45] J. W. Gardner and P. N. Bartlett, *A brief history of electronic noses*, Sensors and Actuators B, 18-19, 1994, pp. 211-220.
- [46] S. Ehrmann, J. Jungst, J. Goschnick, D. Everhard, *Application of a gas sensor microarray to human breath analysis*, Sensors and Actuators B, 65, 2000, pp. 247-249.
- [47] J. Goschnick and S. Ehrmann, *Determination of odors with the Karlsruhe Micronose*, VDI reports, VDI 1373, German, pp. 531-537, 1998.
- [48] M. Fryder, M. Holmberg, F. Winqvist and I. Lundström, *A calibration technique for an electronic nose*, Proc. Of Eurosensors IX, The 8th Int. Conf. on Solid-state Sensors and Actuators, Stockholm, Sweden, 25-29 June 1995.

- [49] H. Ulmer, J. Mitrovics, G. Noetzel, U. Weimar and W. Göpel, *Odours flavours identified with hybrid modular systems*, Sensors and Actuators B, 43, 1997, pp. 24-33.
- [50] F. Loubet, O. Duteheil, T. Tsung Tan and N. Mignard, *Discovering applications of a hybrid electronic nose system utilizing fingerprint mass spectrum detector and a proprietary array of metal oxide sensors*, Proc. Of ISOEN 99, the 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 sept. 1999.
- [51] R. Henderson, T. Krishan, E. Statz and P. Wylie, *Long term stability and transferability of mass spectrometry-based e-nose via a sample calibration standard*, Proc. Of ISOEN 99, the 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 sept. 1999.
- [52] F. Winqvist, I. Lundström and P. Wide, *The combination of an electronic tongue and an electronic nose*, Sensors and Actuators B, 58, 1999, pp. 512-517.
- [53] C. D. Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, A. Mantini, A. D'Amico, A. Legin, L. Lvova, A. Rudnitskaya and Y. Vlasov, *Electronic nose and electronic tongue integration for improved classification of clinical and food samples*, Sensors and Actuators B, 64, 2000, pp 15-21.
- [54] J. Olsson, T. Börjesson, T. Lundstedt and J. Schnürer, *Detection and quantification of ochratoxin A and deoxynivalenol in barley grains by GC-MS and electronic nose*, Inter. J. of Food Microbiology, Vol. 72, Iss. 3, 5 Feb. 2002, pp. 203-214.
- [55] T. Talou and B. Dubreuil, *E-NOSENET : state of the art on patents in electronic nose technology*, Proc. Of ISOEN 99, the 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 sept. 1999.
- [56] J. Brezmes, E. Llobet, X. Vilanova, G. Saiz and X. Correig, *Non destructive fruit ripeness monitorization using tin dioxide gas sensors and pattern recognition algorithms*, Proc. Of ISOEN 99, the 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 sept. 1999.
- [57] A.C. Romain, J. Nicolas, V. Wietz, J. Maternova and P. André, *Use of a simple tin oxide sensor array to identify five malodorous collected in the field*, Sensors and Actuators B, 62, 2000, pp. 73-79.
- [58] C. Pijolat, C. Pupier, M. Sauvan, G. Tournier and R. Lalauze, *Gas detection for automotive pollution Control*, , Sensors and Actuators B, 59, 1999, pp. 195-202.
- [59] P. E. Keller, L. J. Kangas, L. H. Liden, S. Hashem and R. T. Kouzes, *Electronic noses and their applications*, Cong. On Neural Nitworks in San Diiego, California, USA, 15-18 sept. 1996.
- [60] C. Delpha, *Contribution au développement d'un système multicapteurs de gaz. Application à la détection de gaz réfrigérant forane 134a et de gaz Carbonique dans une atmosphère conditionnée humide*, Th. : Electronique : Metz, France : 2000.

- [61] Y. González Martín, M. C. C. Oliveros, J. Luis P. Pavón, C. G. Pinto and B. M. Cordero, *Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors and pattern recognition techniques: characterisation of vegetable oils*, Analytica Chimica Acta, V. 449, Iss. 1-2, 10 Dec. 2001, pp. 69-80.
- [62] A. Guadarrama, M. L. Rodríguez-Méndez, C. Sanz, J. L. Ríos and J. A. de Saja, *Electronic nose based on conducting polymers for the quality control of the olive oil aroma; Discrimination of quality, variety of olive and geographic origin*, Analytica Chimica Acta, Vol. 432, Iss. 2, 29 MARCH. 2001, pp. 283-292.
- [63] R. Aparicio, S. M. Rocha, I. Delgadillo and M. T. Morales, *Detection of rancid defect in virgin olive oil by the electronic nose*, J. of Agricultural and Food Chemistry, Vol. 48, Iss. 3, March 2000, pp. 853-860.
- [64] C. Di Natale, A. Macagnano, F. Davide, A. D'Amico, R. Paolesse, T. Boschi, M. Faccio and G. Ferri, *An electronic nose for food analysis*, Sensors and Actuators B, 44, 1997, pp. 521-526.
- [65] K. Neely, C. Taylor, O. Prosser and P. F. Hamlyn, *Assessment of cooked alpaca and llama meats from the statistical analysis of data collected using an 'electronic nose'*, Meat Science, Vol. 58, Iss. 1, May 2001, pp. 53-58.
- [66] Y. Blixt and E. Borch, *Using an electronic nose for determining the spoilage of vacuum-packaged beef*, Int. J. of Food Microbiology, Vol. 46, Iss. 2, 2 Feb. 1999, pp. 123-134.
- [67] C. Di Natale, G. Olafsdottir, S. Einarsson, E. Martinelli, R. Paolesse and A. D'Amico, *Comparison and integration of different electronic noses for freshness evaluation of cod-fish fillets*, Sensors and Actuators B, 77, 2001, pp. 572-578.
- [68] C. N. Raynaud and C.M. Delahunty, *Differentiation of cheddar cheeses made with two different starter cultures using an electronic nose as compared to sensory analysis and cheese grade scores*, Proc. Of ISOEN 99, the 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 sept. 1999.
- [69] C. Pinheiro, C. M. Rodrigues, T. Schäfer and J. G. Crespo, *Monitoring the aroma production during wine-must fermentation with an electronic nose*, Biotechnology and Bioengineering, V.77, ISS. 6, 2002, pp. 632-640.
- [70] A. Guadarrama, J. A. Fernández, M. Íñiguez, J. Souto and J. A. de S, *Discrimination of wine aroma using an array of conducting polymer sensors in conjunction with solid-phase micro-extraction (SPME) technique*, Sensors and Actuators B, 77, 2001, pp 401-408.
- [71] C. D. Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, A. Mantini, A. D'Amico, M. Ubigli, A. Legin, L. Lvova, A. Rudnitskaya and Y. Vlasov, *Application of a combined artificial olfaction and taste system to the quantification of relevant compounds in red wine*, Sensors and Actuators B, 69, 2000, pp 342-347.

- [72] S. Capone, M. Epifani, F. Quaranta, P. Siciliano, A. Taurino and L. Vasanelli, *Monitoring of rancidity of milk by means of an electronic nose and a dynamic PCA analysis*, Sensors and Actuators B, 78, 2001, pp 174-179.
- [73] M. Pardo, G. Niederjaufner, G. Benussi, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, M. Holmberg and I. Lundstrom, *Data preprocessing enhances the classification of different brands of Espresso coffee with an electronic nose*, Sensors and Actuators B, 69, 2000, pp. 397-403.
- [74] J. W. Gardner H. V. Shurmer and T. T. Tan, *Application of an electronic nose to the discrimination of coffees*, Sensors and Actuators B, 6, 1992, pp. 71-75.
- [75] C. Di Natale, M. Zude-Sasse, A. Macagnano, R. Paolesse, B Herold and A. D'Amico, *Outer product analysis of electronic nose and visible spectra: application to the measurement of peach fruit characteristics*, Analytica Chimica Acta, Vol. 459, Iss. 1, 17 May 2002, pp. 107-117.
- [76] H. Ulmer, J. Mitrovics, G. Noetzel, U. Weimar and W. Göpel, *Odours and flavours identified with hybrid modular sensor systems*, Sensors and Actuators B, 43, 1997, pp. 24-33.
- [77] M. Penza, G. Cassano, F. Tortorella and G. Zaccaria, *Classification of food, beverages and perfumes by WO₃ thin-film sensors array and pattern recognition techniques*, Sensors and Actuators B, 73, 2001, pp. 76-87.
- [78] Yuh-Jiuan Lin, Hong-Ru Guo, Yung-Hsien Chang, Min-Tsung Kao, Hsi-Hua Wang and Rong-I Hong, *Application of the electronic nose for uremia diagnosis*, Sensors and Actuators B, 76, 2001, pp. 177-180.
- [79] J.W. Gardner, H.W.Shin and E. .L. Hines, *An electronic nose system to diagnose illness*, Sensors and Actuators B, 70, 2000, pp. 494-500.
- [80] C. M. McEntegart, W. R. Penrose, S. Strathmann and J. R. Stetter, *Detection and discrimination of coliform bacteria with gas sensor arrays*, Sensors and Actuators B, 70, 2000, pp. 170-176.
- [81] C. Di Natale, A. Mantini, A. Macagnano, D. Antuzzi, R. Paolesse and A. D'Amico, *Electronic nose analysis of urine samples containing blood*, Physiological Meas., Vol. 20, Iss. 4, Nov. 1999, pp 377-384.
- [82] R. Menzel and J. Goschnick, *Gradient gas sensor microarrays for on-line process control – a new dynamic classification model for fast and reliable air quality assessment*, Sensors and Actuators B, 68, 2000, pp. 115-122.
- [83] J. W. Gardner, H. W. Shin, E. L. Hines and C. S. Dow, *An electronic nose system for monitoring the quality of potable water*, Sensors and Actuators B, 69, 2000, pp. 336-341.

- [84] W. Bourgeois and R. M. Stuetz, *Use of a chemical sensor array for detecting pollutants in domestic wastewater*, Water Research, In Press, Available online 24 May 2002.
- [85] M. Morvan and T. Talou , *Electronic nose systems for control quality applications in automotive industry*, Proc. Of ISOEN 99, the 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 sept. 1999.
- [86] E.-L. Kalman, F. Winqvist and I. Lundström, *Gas emissions form interior trim materials measured by an electronic nose*, Proc. Of ISOEN 99, the 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 sept. 1999.
- [87] G. Asch et collaborateurs, *Les capteurs en instrumentation industrielle*, Paris, Dunod, 1999.
- [88] C. Bordieux, *Utilisation des réseaux de neurones artificiels pour la détection et la reconnaissance des gaz en temps réel*, Th. : Electronique : Bordeaux, France, 1998.
- [89] I. Zdanévitch, A. Accorsi, G. Vauchier and D. Charlot, *Temperature dependence of gas sensitivities on a catalytic thin film*, Sensors and Actuators B, 13-14, 1993, pp. 679-681.
- [90] J. Giber, I. V. Perczel, J. Gerbinger, U. Lampe and M. Fleischer, *Coadsorption and cross sensitivity on high temperature semiconducting metal oxides : water effect on the coadsorption process*, Sensors and Actuators B, 18-19, 1994, pp. 113-118.
- [91] P. T. Mosley and B. C. Tofield, *Solid state gas sensors*, Bristol: Adam Hilger, 1987.
- [92] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa and T. Seyama, *Interaction of tin oxide surface with O₂, H₂O, and H₂*, Surface Science 86, 1979, pp. 335-344.
- [93] G. Horner, *Fragrances and aroma analysis using electronic nose*, SÖFW journal, 9, 1998, pp. 1-4.
- [94] G. Horner, *Qualitative and Quantitative evaluation methods for sensor arrays*, Proc. Of ISOEN 99, the 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 sept. 1999.
- [95] B. Dubreuil, T. Talou and A. Gasset, *Electronic nose design: A method for selection of optimised metal oxide gas sensors array*, Proc. Of Sensor 99, The 9th International Fair and Congress for Sensors Transducers and Systems, Vol 2, Nürnberg, Germany, 18-20 May 1999.
- [96] W. Göpel, J. Hesse and J. Zemel, *Sensors: a comprehensive survey*, Vol. 1,2 & 3, VCH Weinheim, 1991.
- [97] A.Cabot, A.Vilà and J. R. Morante, *Analysis of the catalytic activity and electrical characteristics of different modified SnO₂ layers for gas sensors*, Sensors and Actuators B, 84, 2002, pp. 12-20.

- [98] H. Gourari, *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde mixte d'étain et de manganèse en vue de la réalisation de capteurs d'hydrogène*, Th. : Electronique : Metz, France, 1999.
- [99] T. Albrecht, G. Matz, T. Hunte and J. Hildermann, *An intelligent gas sensor system for the identification of hazardous airborne compounds using an array of semiconductor gas sensor and kohonen feature map neural network*, The 2nd Int. Conf. on Intelligent Systems Engineering, IEE 5-9, sept 1994.
- [100] V. Brynzari, S. Dmitriev et G. Korotchenkov, *Humidity influence on the resistance of thin film gas sensor*, Eurosensors XI, Poland, September 1997, pp 835-838.
- [101] F. Sarry, *Contribution à la caractérisation de capteurs à base de dioxyde d'étain. Application à l'analyse d'une atmosphère conditionnée*, Th. : Electronique : Metz, France : 1998.
- [102] K. Ihokura and J. Watson, *The stannic oxide gas sensor: principles and applications*, Florida, USA, CRC Press Boca Raton, 1994.
- [103] D. S. Vlachos, P.D. Skafidas and J. N. Avaritsiotis, *The effect of humidity on tin-oxide thick-film gas sensors in the presence of reducing and combustible gases*, Sensors and Actuators B, 24-25, 1995, pp. 491-494.
- [104] N. Barsan, A. Heilig, J. Kappler, U. Weimar and W. Göpel, *Co-water interaction with Pd-doped SnO₂ gas sensors : simultaneous monitoring of resistances and work functions*, Eurosensors XIII, Netherlands, September 1999, pp 367-369.
- [105] G. Ghiotti, A. Chiorino, G. Martinelli and M. C. Carotta, *Moisture effects on pure and pd-doped SnO₂ thick films analysed by FTIR spectroscopy and conductance measurements*, Sensors and Actuators B, 24-25, 1995, pp. 520-524.
- [106] G. Martinelli, M. C. Carotta, L. Passari and L. Trachi, *A study of the moisture effect on SnO₂ thick films by sensitivity and permittivity measurements*, Sensors and Actuators B, 26-27, 1995, pp. 53-55
- [107] B. W. Licznarski, K. Nitsch, H. Teterycz, P. M. Szecowka and K. W. Isniewski, *Humidity insensitive thick film methane sensor based on SnO₂/Pt*, Sensors and Actuators B, 57, 1999, pp. 192-196.
- [108] J. Endres, W. Göttler, H. Jandler, S. Drost, G. Sberveglieri, G. Faglia and C. Perego, *A systematic investigation on the use of time-dependent sensor signals in signal-processing techniques*, Sensors and Actuators B, 24-25, 1995, pp. 785-789.
- [109] E. Llobet, J. Brezmes, X. Vilanova, J. E. Sueiras and X. Correig, *Qualitative and quantitative analysis of volatile organic compounds using transient and steady-state responses of a thick-film tin oxide gas sensor array*, Sensors and Actuators B 41, 1997, pp. 13-21.

- [110] J. Brezmes, B. Ferreras, E. Llobet, X. Vilanova and X. Correig, *Neural network based electronic nose for the classification of aromatic species*, Analytica Chimica Acta, 348, 1997, pp. 503-509.
- [111] S. W. Moore, J. W. Gardner, E. L. Hines, W. Göpel and U. Weimar, *A modified multilayer perceptron model for gas mixture analysis*, Sensors and Actuators B, 15-16, 1993, pp. 344-348.
- [112] M. N. Abbas, G. A. Moustafa and W. Göpel, *Multicomponent analysis of some environmentally important gases using semiconductor tin oxide sensors*, Analytica Chimica Acta, Volume 431, Issue 2, 15 March 2001, pp. 181-194.
- [113] B. Ruhland, Th. Becker and G. Müller, *Gas-kinetic interactions of nitrous oxides with SnO₂ surfaces*, Sensors and Actuators B, 50, 1998, pp. 85-94.
- [114] P. Corcoran, and H. V. Shurmer, *An intelligent gas sensor*, Sensors and Actuators A, 41-42, 1994, pp. 192-197.
- [115] P. Mielle and F. Marquis, *An alternative way to improve the sensitivity of electronic olfactometers*, Sensors and Actuators B, 58, 1999, pp. 526-535.
- [116] T. Nakamoto, S. Ustumi, N. Yamashita and T. Moriizumi, *Active gas/odour sensing system using automatically controlled gas blender and numerical optimization technique*, Sensors and Actuators B, 20, 1994, pp. 131-137.
- [117] V. V. Malyshev and A. V. Pislyakov, *SnO₂-based thick-film-resistive sensor for H₂S detection in the concentration range of 1-10 mg m⁻³*, Sensors and Actuators B 47, 1998, pp. 181-188.
- [118] H. E. Endres, H. D. Jander and W. Göttler, *A test system for gas sensors*, Sensors and Actuators B, 23, 1995, pp. 163-172.
- [119] H. Sundgren, F. Winqvist, I. Lukkar and I. Lundström, *Artificial neural networks and gas sensor arrays: quantification of individual components in a gas mixture*, Meas. Sci. Technol. 2, 1991, pp: 464-469.
- [120] J. Zhu, C. Ren, G. Chen, C. Yn, J. Wu, H. Mu, *A new automotive air/fuel sensor based on TiO₂-doped Nb₂O₅ thin film by ion-beam-enhanced deposition*, Sensors and Actuators B, 32, 1996, pp. 209-213.
- [121] O. Helli, M. Lumbreras and M. Siadat, *Performance evaluation of an SnO₂-based sensor array for the concentration determination of H₂S / CO₂ mixtures in dry or wet air*, Proceedings of 8th IEEE, ETFA, Antibes-Juan les Pins, France, 15-18 oct. 2001, pp. 799-80.
- [122] O. Helli, M. Lumbreras and M. Siadat, *Evaluation des performances d'un réseau de capteurs à base de SnO₂ pour la mesure quantitative de H₂S en présence de CO₂ dans une atmosphère sèche ou humide*, 2^{ème} colloque A&E 2001 « Automatique et Environnement », Saint Etienne - France , 4-6/Juillet/2001.

- [123] Figaro Engineering Inc., *Technical information on usage TGS sensors for toxic and explosive gas leak detectors*, Figaro Engineering Inc, 1996.
- [124] J. W. Gardner, *Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern recognition Part 1. Principal component and cluster analysis*, Sensors and Actuators B, 4, 1991, pp. 109-115.
- [125] O. Helli, M. Siadat et M. Lumbreras, *Time reduced discrimination of two pollutant environmental gases with an electronic nose*, The 10th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose ISOEN '03, 26-28 June, 2003, Riga, Latvia.
- [126] O. Helli, M. Lumbreras and M. Siadat, *Performance evaluation of a sensor array for the concentration determination of H₂S/NO₂ mixtures*, 9th international meeting on chemical sensors, Boston, 7-10 July 2002, pp.. 395-396.
- [127] O. Helli, M. Siadat et M. Lumbreras, *Evaluation des performances d'un réseau de capteurs pour la détermination de concentration des mélanges H₂S/NO₂*, 3^{ème} colloque S&E 2003 « STIC & Environnement », 19-20 juin, 2003, Rouen, France.
- [128] O. Helli, M. Siadat and M. Lumbreras, *Metal oxide sensor array evaluation for the concentration determination of H₂S and NO₂ pollutant gases in atmosphere containing wet air + CO₂*, 11th international Trade Fair and Conference, Nuremberg, Germany, 13-15 May 2003.
- [129] O. Helli, M. Siadat and M. Lumbreras, *Concentration discrimination of H₂S/NO₂ mixtures in different reference atmospheres*, Eurosensors XVII "The 17th European conference on solid-state transducers", 21-24 sep. 2003, Guimarães, Portugal.
- [130] L. Lebart, A. Morrineau et M. Piron, *Statistique exploratoire multidimensionnelle*, Paris: Dunod, 2^{ème} Ed., 1997.
- [131] G. Saporta, *Probabilité, analyse des données et statistiques*, Paris: Technip, 1990.
- [132] J. D. Lagarde, *Initiation à l'analyse de données*, Paris: Dunod, 3^{ème} Ed., 1995.
- [133] J. Romeder, *Méthodes et programmes d'analyse discriminante*, Paris: Dunod, 1973.
- [134] B. Dubuisson, *Diagnostic et reconnaissance de formes*, Paris: Hermes, 1990.
- [135] N. Ichinose et T. Kobayashi, *Guide pratique des capteurs*, Paris, Masson, 1990.
- [136] R. N. Bleibaum, H. Stone, T. Tan, S. Labreche, E. Saint-Martin and S. Isz, *Comparison of sensory and consumer results with electronic nose and tongue sensors for apple juices*, Food Quality and Preference, In Press, Uncorrected Proof, Available online 18 March 2002.
- [137] National Instruments, *Lab-PC+ user manual*, National Instruments Corp., oct. 1993.
- [138] Brooks Instrument Inc., *Brooks mass flow meter / controller models 5850TR*, Installation and operating manual, Dec. 1998.

Multicapteurs de gaz pour la conception d'un nez électronique de surveillance de la pollution atmosphérique. Application à la détection de NO₂ et H₂S dans une atmosphère humide chargée de CO₂

Les systèmes multicapteurs de gaz intelligents connaissent actuellement un développement accru pour de nombreux domaines d'application. Inscrite dans le large domaine de la lutte contre la pollution atmosphérique, notre étude a pour but principal la détection de deux gaz polluants antagonistes le sulfure d'hydrogène H₂S, réducteur, et le dioxyde d'azote, NO₂, oxydant. Après avoir situé ce sujet dans le cadre de la pollution atmosphérique, puis présenté le principe des nez électroniques, nous justifions notre choix d'une matrice de capteurs à base d'oxyde métallique, et mettons en évidence les avantages et inconvénients de ces capteurs. L'inconvénient majeur est leur sensibilité croisée, qui peut devenir un avantage par l'utilisation de méthodes de reconnaissance de formes. Les deux gaz sont étudiés seuls ou en mélange, successivement dans trois atmosphères, de plus en plus complexes. Les concentrations étudiées correspondent à une pollution industrielle près d'une source émissive. De chaque réponse des capteurs obtenue lors de la procédure systématique de caractérisation, nous avons extrait trois variables représentatives communes à toutes les mesures, et une quatrième correspondant à un "pic" négatif spécifique de la réponse de tous les capteurs à H₂S, non utilisé dans l'analyse de données, car il n'apparaît pas toujours dans les mélanges. Nous avons construit une base de données d'apprentissage de notre système (environ 1000 mesures) étudiée à l'aide de l'Analyse Factorielle Discriminante, méthode multidimensionnelle supervisée. Nous obtenons une bonne identification et quantification des atmosphères gazeuses, en procédant par étapes, qui tiennent compte notamment des atmosphères de référence. Une identification rapide est obtenue avec deux variables représentatives, valable pour la détection d'un seuil. Grâce aux règles de décision fiables obtenues, nous proposons une méthode d'identification d'atmosphères inconnues directement exploitable par des utilisateurs.

Mots clés : Nez électronique, Capteurs de gaz, Pollution environnementale, H₂S, NO₂, Humidité, CO₂, Caractérisation, Analyse Factorielle Discriminante, Classification.

Gas sensor array for the conception of an air pollution monitoring electronic nose. Application to the detection of NO₂ and H₂S in a wet atmosphere charged with CO₂

The development of gas multisensor systems (electronic noses) has now an increasing interest in many fields of applications. Concerning the atmospheric pollution control the principal purpose of our study is the detection of two antagonistic polluting gases: hydrogen sulphide H₂S, reducing gas, and nitrogen dioxide, NO₂, oxidising gas. After a state of the art on air pollution and electronic noses, we justify our choice of a matrix of six metal oxide sensors, and present the advantages and disadvantages of these sensors. The major constraint is their cross sensitivity, which can become an advantage by the use of pattern recognition methods. The two gases are studied alone or mixed, successively in three carrier atmospheres (dry or wet synthetic air, wet synthetic air with CO₂). Studied concentrations correspond to an industrial pollution close to an emissive source. From each response of the sensors obtained during the systematic characterization procedure, we extracted three representative variables common to all the measurements, and a fourth one corresponding to the negative "peak" specific of the response of all the sensors to H₂S. This parameter is not used in the data analysis because it does not always appear in the mixtures. We built a learning data base of our system (approximately 1000 measurements) and studied it using the Discriminant Factorial Analysis, a multidimensional supervised method. We obtain a good identification and quantification of the gas atmospheres, while proceeding by steps, which specially take into consideration the type of the reference atmospheres. A fast identification is obtained using only two representative variables, applicable for the detection of a quantity threshold. Thanks to the reliable obtained decision rules, we propose an identification method which is directly exploitable by users.

Key words : Electronic nose, Gas Sensors, Environmental Pollution, H₂S, NO₂, Humidity, CO₂, Characterization, Discriminating Factorial Analysis, Classification.