



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>



THÈSE

présentée à l'Université de Metz pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'Université de METZ

Spécialité : **Electronique**

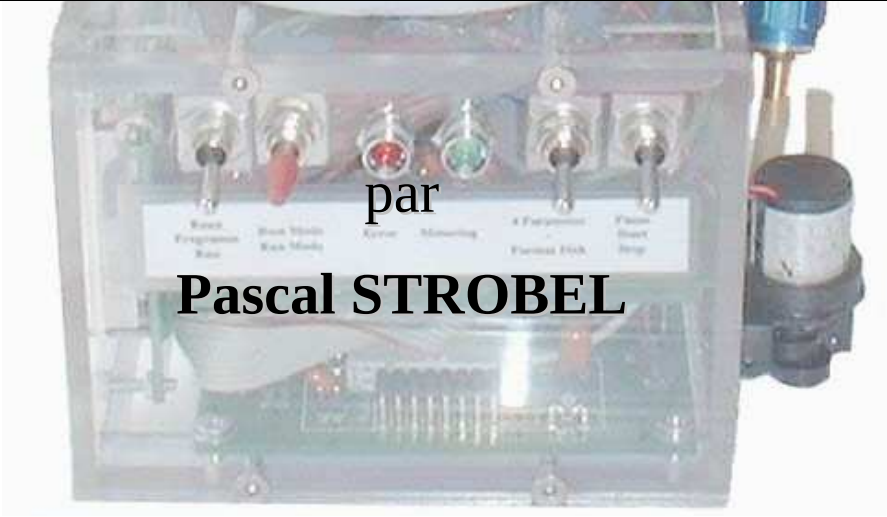
Ecole Doctorale : IAEM

CONCEPTION ET REALISATION D'UN SYSTEME

MULTICAPTEURS PORTABLE INTELLIGENT

EN VUE DE LA DETECTION DES GAZ POLLUANTS NO_2 , H_2S ET SO_2

EN MELANGE DE FAIBLE CONCENTRATION



par

Pascal STROBEL

Soutenue le **30 juin 2006** devant la commission d'examen formée de :

M^{mes}

M. LUMBRERAS

Professeur à l'Université de Metz

Directrice de Thèse

M. SIADAT

Maître de conférences à l'Université de Metz

Co-Directrice

M^{rs}

G. NOYEL

Professeur à l'Université de Saint-Étienne

Rapporteur

M. KEITH

Professeur à l'INSA de Strasbourg

Rapporteur

M. NADI

Professeur à l'Université de Nancy

Examineur

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du groupe Capteurs du Laboratoire Interfaces Capteurs et Microélectronique (LICM) de l'Université de Metz.

Tout d'abord mes sincères remerciements vont à Madame Martine LUMBRERAS, Professeur de l'Université Paul Verlaine-Metz et Directrice de Thèse. Depuis son accueil au sein du Laboratoire LICM elle m'a accompagnée durant la réalisation de cette thèse avec grande sollicitude. En prenant en compte ma vie familiale et professionnelle, elle m'a toujours donné l'opportunité d'effectuer ce travail en m'apportant son aide et ses précieux conseils pour mener à bien cette thèse.

Ma profonde reconnaissance va également à Madame Maryam SIADAT, Maître de Conférences à l'Université de Metz, pour sa contribution à l'encadrement de ces travaux. Surtout en phase de préparation de la soutenance de ma thèse qui s'est passé en coïncidence avec son habilitation, elle était toujours prête à m'encadrer avec un grand soin.

Je les remercie pour leur sincère gentillesse, leur grande sympathie et l'ambiance de confiance que j'ai pu ressentir durant toute la recherche.

De même je suis sincèrement reconnaissant à Monsieur Bernard LEPLEY, Professeur à l'Université Paul Verlaine-Metz et Directeur du Laboratoire Interfaces Capteurs et Microélectronique, pour m'avoir accueilli au sein de son Laboratoire.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Bernard Keith, Professeur à l'INSA de Strasbourg et à Monsieur Gérard Noyel, Professeur à l'Université Jean Monet (St-Etienne), 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 l'Université Henri Poincaré (Nancy) pour l'honneur qu'il m'a fait en participant à ce jury.

Enfin, toutes mes amitiés et reconnaissances à toutes les personnes de l'équipe qui m'ont soutenu pendant le déroulement de cette thèse. Je leur adresse le témoignage de ma vive reconnaissance pour leur grande sympathie.

Pascal Strobel - Juin 2006

Avez-vous jamais mesuré une odeur?

*Pouvez-vous dire si
une odeur a exactement
la double intensité qu'une autre?*

*Pouvez-vous mesurer
la différence entre un genre
d'odeur et l'autre?*

*Il est bien évident que nous avons beaucoup de
différents genres d'odeurs partant de l'odeur des
violettes et des roses jusqu'à celle de l'asafoetida.*

*Mais même si vous pouvez mesurer leurs
ressemblances et leurs différences,
vous ne pouvez pas obtenir
une science de l'odeur*

*Si vous avez l'ambition de
trouver une nouvelle science,
mesurez une odeur.*

Alexander Graham Bell (1847 - 1922)



SOMMAIRE

Introduction Générale	3
I. La pollution atmosphérique	3
I.1. Introduction.....	3
I.2. Les polluants gazeux	3
I.2.1. Le dioxyde d'azote (NO ₂)	3
I.2.2. Le dioxyde de soufre (SO ₂).....	3
I.2.3. Le sulfure d'hydrogène (H ₂ S)	3
I.2.4. D'autres gaz polluants.....	3
I.2.4.1 L'ozone (O ₃).....	3
I.2.4.2 L'ammoniac (NH ₃)	3
I.2.4.3 Le monoxyde de carbone (CO).....	3
I.2.4.4 Le dioxyde de carbone (CO ₂).....	3
I.2.4.5 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	3
I.2.4.6 Les composés organiques volatils (COV).....	3
I.2.4.7 Les particules en suspension (PS).....	3
I.2.4.8 Les pesticides	3
I.3. Conséquences.....	3
I.3.1. Conséquences pour la santé des humains.....	3
I.3.2. Conséquences Ecologiques	3
I.3.2.1 Les pluies acides.....	3
I.3.2.2 L'effet de serre	3
I.3.2.3 L'aminçissement de la couche d'ozone	3
I.3.3. Conséquences Economiques	3
I.4. Dispositifs de contrôle atmosphérique.....	3
I.4.1. Olfactométrie – Le sens olfactif humain	3
I.4.2. Dispositifs chimiques	3
I.4.2.1 La détection photométrique.....	3
I.4.2.2 La détection avec des tubes réactifs	3
I.4.3. Dispositifs biologiques.....	3
I.4.4. Dispositifs physiques.....	3
I.4.4.1 Le détecteur à ionisation de flamme (FID)	3
I.4.4.2 Le spectromètre de masse.....	3
I.5. Mesures prises pour la protection et le contrôle de l'environnement	3
I.5.1. ATMO	3
I.5.2. TA Luft (Directive technique en faveur de la pureté de l'air).....	3
I.6. Conclusion	3
II. Nez électroniques.....	3
II.1. Introduction.....	3
II.2. L'imitation du sens olfactif.....	3
II.2.1. Comment fonctionne l'odorat.....	3



II.2.2.	Le fonctionnement d'un nez électronique.....	3
II.2.3.	Comparaison entre le nez humain et électronique.....	3
II.3.	Capteurs de gaz.....	3
II.3.1.	Les capteurs piézoélectriques.....	3
II.3.1.1	Les capteurs microbalances à quartz.....	3
II.3.1.2	Les capteurs à ondes acoustiques de surface.....	3
II.3.2.	Les capteurs de type MOSFET.....	3
II.3.3.	Les capteurs à fibre optique.....	3
II.3.4.	Les capteurs à variation de conductivité.....	3
II.3.4.1	Les capteurs à base d'oxydes métalliques.....	3
II.3.4.2	Les capteurs à base de polymères.....	3
II.3.5.	Conclusion.....	3
II.4.	Méthodes d'analyse et de classification.....	3
II.4.1.	Analyse en Composantes Principales (ACP).....	3
II.4.2.	Analyse Factorielle Discriminante.....	3
II.4.2.1	Ordre descriptif.....	3
II.4.2.2	Ordre décisionnel.....	3
II.4.3.	Réseaux neuronaux.....	3
II.5.	Applications.....	3
II.5.1.	Application dans l'industrie agroalimentaire.....	3
II.5.1.1	Détection du mûrissement des fruits.....	3
II.5.2.	Application en médecine.....	3
II.5.2.1	Dépistage du cancer.....	3
II.5.2.2	Reconnaissance du cancer du poumon.....	3
II.5.2.3	Reconnaissance de microbes dans le sang.....	3
II.5.3.	Application dans l'industrie de l'automobile.....	3
II.5.3.1	Contrôle de qualité de l'odeur des voitures nouvelles.....	3
II.5.3.2	Dépistage de l'usure de l'huile des moteurs.....	3
II.5.3.3	Dépistage d'incendie dans les avions.....	3
II.5.4.	Application dans le domaine de l'écologie.....	3
II.5.4.1	Bien doser le nitrate de calcium dans les stations d'épuration.....	3
II.6.	Conclusion.....	3
III.	Conception du nez électronique.....	3
III.1.	Introduction.....	3
III.2.	Définition des critères pour le nez électronique portable.....	3
III.2.1.	Capteurs de gaz.....	3
III.2.2.	Distribution des gaz dans l'enceinte.....	3
III.2.3.	Critères de construction.....	3
III.2.4.	Mesures et résultats.....	3
III.2.5.	Récapitulation des critères.....	3
III.3.	Capteurs.....	3
III.3.1.	Choix des capteurs.....	3
III.3.2.	Paramètres influents.....	3
III.3.3.	Circuit de mesure des capteurs.....	3
III.4.	Éléments de construction.....	3
III.4.1.	Génération du flux gazeux.....	3



III.4.2.	Circuit des capteurs	3
III.4.3.	Choix de l'unité de contrôle	3
III.5.	Assemblage.....	3
III.5.1.	Conception du boîtier	3
III.5.2.	Alimentation.....	3
III.5.3.	Communication	3
III.6.	Logiciel de commande et d'application	3
III.6.1.	Commande des périphériques	3
III.6.2.	Programme d'application	3
III.6.3.	Présentation des résultats	3
III.7.	Conclusion	3
IV.	Phase d'acquisition et de caractérisation	3
IV.1.	Introduction.....	3
IV.2.	Le système expérimental.....	3
IV.2.1.	La rampe de gaz	3
IV.2.2.	Programmation de la saisie des mesures et du traitement des données	3
IV.2.3.	L'automatisation de l'acquisition.....	3
IV.3.	Caractérisation des capteurs	3
IV.3.1.	Caractérisation des réponses de capteurs sous un gaz isolé.....	3
IV.3.2.	Caractérisation des mélanges binaires.....	3
IV.3.3.	Caractérisation des mélanges ternaires.....	3
IV.3.4.	Détermination des paramètres représentatifs.....	3
IV.3.5.	Précision des mesures.....	3
IV.4.	Conclusion	3
V.	Analyse et identification des gaz	3
V.1.	Introduction.....	3
V.2.	Analyse et Identification.....	3
V.2.1.	Organisation et étude de la base de données	3
V.2.2.	Discrimination selon le nombre de composants	3
V.2.3.	Etude du groupe "gaz seuls"	3
V.2.4.	Etude des groupes des mélanges binaires.....	3
V.2.5.	Etude des groupes des mélanges ternaires.....	3
V.2.6.	Organigramme de discrimination.....	3
V.2.7.	Etude de la ressemblance des capteurs.....	3
V.3.	Conclusion	3
Conclusion Générale	3	
Annexes	3	
Références bibliographiques	3	
Liste de publications	3	
Liste des figures.....	3	



INTRODUCTION GENERALE



Introduction Générale

La prise de conscience des conséquences issues de la pollution de l'environnement a engendré un essor considérable des travaux de recherche et de développement en vue de la protection de la nature de notre planète.

Une attention particulière dans la lutte pour l'environnement concerne la pollution atmosphérique. 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.

Cependant la mesure des composés gazeux pour le contrôle de l'air nécessite des techniques complexes, peu mobiles et chères. La conception de nouveaux dispositifs de détection gazeuse constitue donc un domaine de recherche important avec l'objectif de développer des appareils et des équipements moins chers, moins volumineux, portables et donc plus abordables pour une vaste activité de mesure.

Dans ce cadre, le nez électronique présente une alternative intéressante qui peut répondre à ce besoin. Un 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. Le principe de l'identification d'une odeur ou d'une composition gazeuse est inspiré du nez humain : apprendre à classifier des odeurs (cerveau) caractérisées par une réponse des capteurs (cellules olfactives).

Cette étude a pour objectif d'apporter une contribution à la réduction des émissions de gaz néfastes après la mise en évidence de leur présence. Les dispositifs expérimentaux et techniques de traitement des données mis au point ont le double rôle de détecter la présence et la quantité de gaz indésirables. Les capteurs utilisés sont des capteurs à base d'oxydes métalliques, peu chers et largement disponibles dans le commerce. Ils ont l'avantage principal d'être sensibles à une large gamme de gaz, notamment ceux provenant de la combustion et de la pollution, et sont de nos jours les plus répandus et aussi les plus utilisés dans les applications domestiques. Malheureusement ces capteurs réagissent non seulement à



leur gaz cible mais aussi à un grand nombre de gaz, ou autres interférents tels que l'humidité, d'où leur manque de sélectivité. Cet inconvénient peut être exploité sous forme de "sélectivité croisée" par le choix du réseau de capteurs afin de combiner les informations croisées obtenues de ces capteurs.

Afin d'obtenir une identification fiable de l'atmosphère étudiée, un apprentissage suffisant doit être effectué, ce qui requiert la prise de mesures répétées.

Cette prise des données permet d'effectuer une caractérisation des mesures, en décrivant et analysant le comportement des réponses des capteurs de gaz. Les informations caractéristiques sont ensuite analysées grâce à des méthodes de reconnaissance judicieusement choisies.

Notre travail concerne plus précisément la conception d'un appareil multicapteurs intelligent et portable qui est capable d'identifier le dioxyde de soufre (SO_2), le dioxyde d'azote (NO_2) et le sulfure d'hydrogène (H_2S) en quantité faible, soit seuls soit en mélanges avec introduction simultanée. Ces gaz ont des réactions antagonistes sur la couche sensible des capteurs : réductrice pour H_2S et SO_2 et oxydante pour NO_2 . Nous avons choisi six capteurs différents à base d'oxydes métalliques avec une aptitude à détecter ces gaz polluants et présentant une bonne sensibilité croisée.

La partie intelligente de l'appareil est représentée par un logiciel implémenté sur un microcontrôleur. Une micropompe alimente les capteurs en gaz à analyser, avec un flux homogène.

Ce mémoire comporte cinq chapitres organisés de la manière suivante :

Dans le **chapitre I** nous présentons un état de l'art sur la pollution atmosphérique. Nous en exposons les causes en visant plus particulièrement les gaz cibles de cette recherche : NO_2 , SO_2 et H_2S , avec leurs conséquences sur la santé, l'écologie et l'économie, et ce dans la problématique de développement durable. Ensuite nous donnons un aperçu sur les dispositifs actuels de contrôle atmosphérique dans le domaine de l'olfactométrie, de la chimie, de la biologie et de la physique. Les mesures internationales prises pour la protection et le contrôle de l'environnement clôturent ce chapitre qui fait état, en conclusion, d'un besoin mondial de dispositifs plus abordables de mesure d'odeur et de gaz.



Le **second chapitre** traite des nez électroniques et montre leur perspective prometteuse dans différents domaines d'application. Nous comparons le fonctionnement du nez humain avec celui d'un nez électronique et nous voyons que l'appareil réalise une imitation du sens olfactif. Différents types de capteurs de gaz sont décrits en indiquant leurs avantages et inconvénients. Nous présentons quelques méthodes d'analyse qui permettent d'exploiter et identifier les signaux des capteurs de gaz, ce qui constitue l'âme de notre appareil. A la fin du chapitre, différentes applications sont présentées dans les domaines de l'industrie agroalimentaire, de la médecine, de l'industrie de l'automobile et de l'écologie. Cette analyse nous permet de constater qu'il existe une nécessité de concevoir des nez électroniques appropriés.

Le **chapitre III** décrit la conception de notre nez électronique. Nous définissons d'abord les critères imposant le choix des composants. Cela concerne le type de capteurs de gaz et leur arrangement, la simplicité et la flexibilité concernant l'utilisation de l'appareil, la préparation du processus d'apprentissage et la réalisation d'une autonomie complète avec une communication suffisante. Nous donnons également l'organisation du nez électronique en décrivant la programmation du microcontrôleur. A la fin du chapitre nous présentons le concept finalisé d'un dispositif évolué de mesure d'odeurs et compositions gazeuses, à la fois simple et peu onéreux. C'est sur cette base que nous nous sommes appuyés pour réaliser l'appareillage présenté dans ce mémoire.

Le **chapitre IV** concerne la phase d'acquisition et de caractérisation des mesures. Nous décrivons d'abord notre système d'expérimentation. Il est constitué d'une rampe de gaz automatisée qui peut générer des compositions gazeuses au choix et réaliser l'acquisition des données. A partir d'un nombre suffisant de mesures, prédéterminé par une analyse spécifique, nous lançons une caractérisation des réponses de capteurs afin d'en dégager les paramètres significatifs. Les réponses des capteurs aux différentes sollicitations gazeuses sont traduites mathématiquement à partir d'une observation minutieuse des données expérimentales collectées. La reproductibilité de ces données a évidemment été prise en compte pour donner les garanties suffisantes sur la pertinence et les performances du dispositif d'analyse proposé.

Le **chapitre V** est dédié à l'analyse et l'identification des données de caractérisation. Après avoir organisé notre base de données, et sélectionné les "groupes" d'affectation (gaz



seuls, mélanges binaires et ternaires), nous testons à l'aide de l'Analyse Factorielle Discriminante les différents paramètres représentatifs sélectionnés ainsi que des groupes de deux à trois paramètres. La discrimination se fait d'abord sur la nature des groupes, et ensuite, à l'intérieur d'un groupe, sur la concentration de chaque composant de l'atmosphère gazeuse étudiée. Les règles de décision sont données sous forme de coefficients, soit les coefficients canoniques, soit les coefficients de Fisher, que nous utiliserons sous forme d'algorithmes, implantés dans l'unité de contrôle du nez électronique. Nous identifions des échantillons-tests inconnus à l'aide de ces algorithmes, afin de valider le nez électronique que nous avons conçu.



CHAPITRE I:

LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE



I. La pollution atmosphérique

I.1. Introduction

La pollution atmosphérique a été longtemps considérée comme un problème local ; aujourd'hui 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, elle 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 [1]. Les mesures décidées alors ont entraîné une réduction importante de certains polluants. Pourtant le réchauffement continu de la planète indique le besoin de travailler pour une amélioration des conditions environnementales. En 1997 s'est tenue la troisième Conférence Internationale de l'Environnement à Kyoto. Les pays participants se sont obligés à réduire les émissions polluantes de dioxyde de carbone et des gaz qui contribuent à l'effet de serre. Au plus tard en 2012 on doit réduire les émissions de 5% par rapport au niveau de 1990. Cela prouve la résolution des pays d'agir contre ce problème mondial. On peut également en conclure qu'il est nécessaire de réaliser des systèmes de mesure qui révèlent bien l'état actuel du développement des émissions.

I.2. Les polluants gazeux

Les polluants atmosphériques peuvent se classer selon plusieurs approches :

- L'origine :
 - o Anthropique (humaine), liée aux transports, aux effets photo-oxydants dus à la lumière artificielle, à toutes les activités industrielles ...
 - o Naturelle



- L'approche de santé ou de toxicité.
- La forme physique : solides, gaz, vapeurs, aérosols
- l'échelle géographique :
 - o locale : au voisinage des sources d'émission, des polluants " NO_x , COV, SO_2 ..." peuvent provoquer de graves effets sur la santé et la corrosion de matériaux. En outre, des polluants comme H_2S , NH_3 , aldéhydes,... ont une mauvaise odeur.
 - o régionale : à une distance "de 10 à 100 km de la source d'émission", l'oxydation de SO_2 et NO_x en acides conduit à des pluies acides (une pluie est dite acide lorsque son pH est inférieur à 5). Et aussi, dans la troposphère en présence de rayonnement solaire, des gaz comme NO_x et CO provoquent l'apparition d'ozone qui est un gaz très nocif pour la santé et qui est cause de l'effet de serre climatique.
 - o planétaire : des polluants tels que NO_x et les composés fluoro-chlorés CFC attaquent la couche d'ozone qui nous protège contre des rayons ultraviolets (UV). De même, les polluants suivants : CO_2 , CH_4 , N_2O , O_3 , CFC ... piègent la chaleur rayonnée par la terre, donnant l'effet de serre.

Les principaux polluants atmosphériques détectés sont les suivants :

I.2.1. Le dioxyde d'azote (NO_2)

Les oxydes d'azote proviennent des processus de combustion par la transformation de l'azote qui se trouve dans le combustible et d'autre part de l'oxydation de l'azote qui est fourni par l'air pour la combustion. Dans ce processus il se produit d'abord du monoxyde d'azote (NO) qui sera oxydé dans l'atmosphère en NO_2 .



La plus grande quantité de NO_2 provient donc de l'oxydation de NO, bien qu'une partie soit émise directement de la même source que NO.



point de fusion	- 11,2°C
température d'ébullition	21,1°C
masse molaire	46,01 kg/kmol
densité relative sous forme gaz à 15°C, 1 bar	1,95 kg/m ³
température critique	158°C
pression critique	101 bar
couleur de gaz	brun rougeâtre
odeur	discernable
température d'inflammation	inflammable
type	oxydant

Tableau I.1 : Propriétés chimiques de NO₂

Le dioxyde d'azote est un oxydant fort qui réagit avec l'atmosphère pour former de l'acide nitrique corrosif (HNO₃), ainsi que des nitrates organiques toxiques. Il joue également un rôle important dans les réactions atmosphériques qui produisent de l'ozone ou du brouillard au niveau du sol [3]. Le nez humain peut détecter du NO₂ à partir d'un seuil de 500 parties par billion (ppb). Puisque le dioxyde d'azote est un polluant lié au trafic routier, les émissions sont généralement plus importantes dans les zones urbaines que rurales. Les concentrations moyennes annuelles de dioxyde d'azote dans les zones urbaines sont généralement entre 10 et 45ppb. Les niveaux changent de manière significative tout au long de la journée, avec des maximums aussi hauts que 200ppb. En 1998 en France, 75 % des NO_x sont issus des transports automobiles [8]. La figure I-1 présente l'émission des gaz NO₂ à Völklingen dans la région de la Sarre en Allemagne de 1983 à 2003 [4].

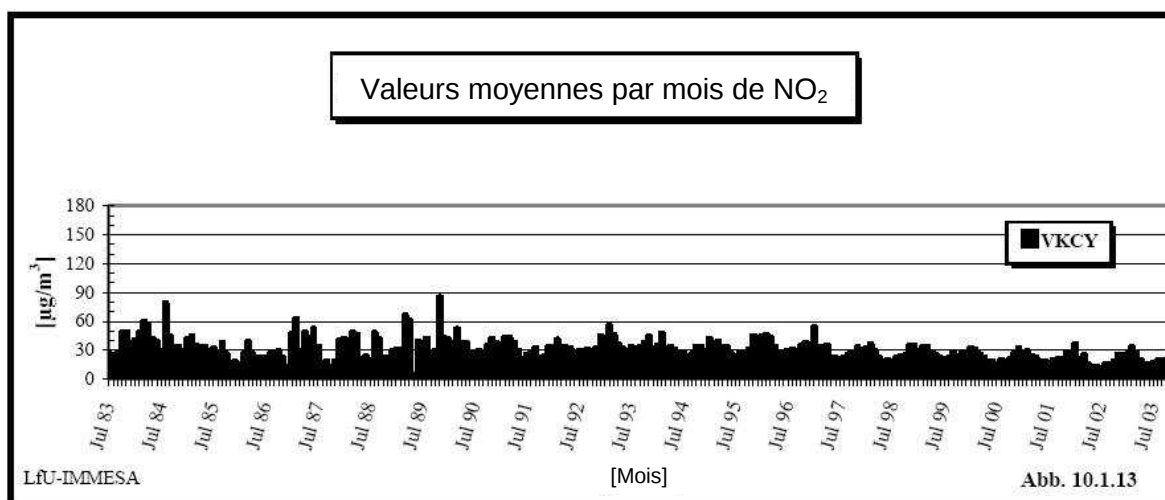


Figure I - 1 :

Valeurs moyennes par mois de dioxyde d'azote à Völklingen
prises par LfU-IMMESA (Institut ministérielle de la Sarre) [4]



Depuis l'année 1990, le niveau d'émission observé de NO_2 a commencé à baisser grâce à l'introduction des équipements de dépollution sur les véhicules routiers. La figure I-1 montre également que la quantité en hiver est plus grande qu'en été, ce qui résulte du besoin élevé de chauffage durant les mois les plus froids [7].

I.2.2. Le dioxyde de soufre (SO_2)

Le dioxyde de soufre provient de la combustion de matières fossiles contenant du soufre (charbon, fuel, gazole, ...) et des procédés industriels. Il est très peu lié à l'utilisation ou la fabrication de peintures et de revêtements [5-12]. Les émissions de dioxyde de soufre dépendent directement de la teneur en soufre des combustibles.



SO_2 est un gaz irritant, surtout en combinaison avec des particules. Le nez humain peut détecter du SO_2 à partir d'un seuil de 500 ppb.

Il peut se transformer en acide sulfurique (H_2SO_4) qui contribue alors au phénomène des pluies acides, des terres contaminées d'acide et à la dégradation de la pierre et des matériaux de certaines constructions.

point de fusion	- 76°C
température d'ébullition	- 10°C
masse molaire	64,06 g/mol
densité relative sous forme gaz à 15°C, 1 bar	2,73 kg/m ³
température critique	157,5°C
pression critique	78,8 bar
couleur de gaz	incolore
odeur	piquante
température d'inflammation	inflammable
type	réducteur

Tableau I.2 : Propriétés chimiques de SO_2

Compte tenu du développement du nucléaire, de l'utilisation des combustibles moins chargés en soufre et de certains systèmes de dépollution des cheminées, la concentration



ambiante a diminué de plus de 70% depuis 1983. Comme pour le dioxyde d'azote, ce gaz polluant est produit surtout en hiver (Figure I-2).

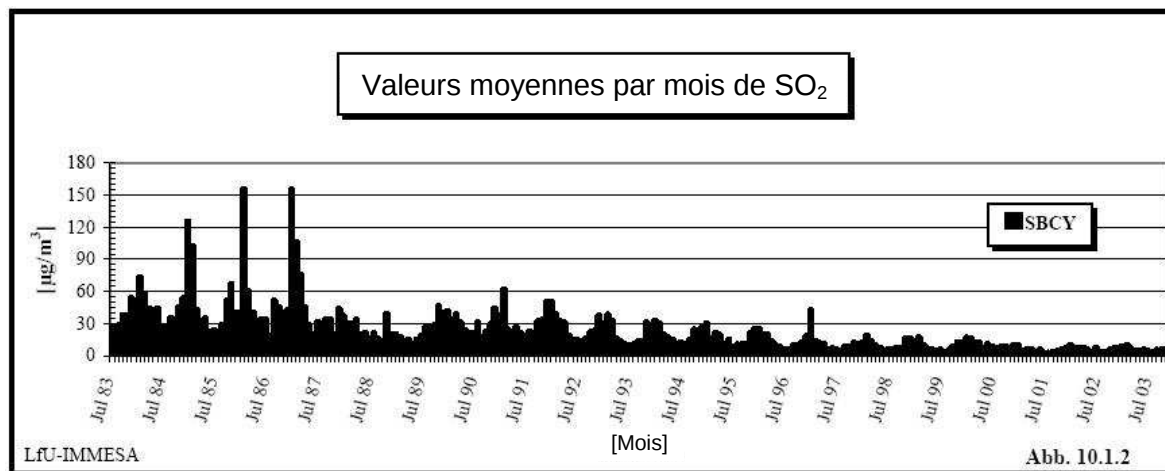


Figure I - 2 :

Valeurs moyennes par mois de dioxyde de soufre à Sarrebruck [4]

I.2.3. Le sulfure d'hydrogène (H₂S)

Le sulfure d'hydrogène provient naturellement de la décomposition des fermentations anaérobies, et du volcanisme. Ce gaz est produit artificiellement par la pétrochimie pour affiner des composés lubrifiants, par l'industrie du papier et par la fabrication des médicaments et des pesticides.



point de fusion	- 86°C
température d'ébullition	- 60,2°C
masse molaire	34,08 g/mol
densité relative sous forme gaz à 15°C, 1 bar	1,44 kg/m ³
température critique	100,1°C
pression critique	89,4 bar
couleur de gaz	incolore
odeur	d'œuf pourri
température d'inflammation	270°C
type	réducteur

Tableau I.3 : Propriétés chimiques de H₂S



L'odeur caractéristique désagréable peut être détectée à de faibles concentrations, de l'ordre de 20ppb. Le sulfure d'hydrogène est très toxique et, puisqu'il est plus lourd que l'air, il descend au sol.

I.2.4. D'autres gaz polluants

I.2.4.1 L'ozone (O_3)

L'ozone est généralement émis par la transformation photochimique de gaz dans l'atmosphère comme NO_x et les COV en présence de rayonnement ultra-violet solaire. L'ozone est l'un des principaux polluants de la pollution dite "photo-oxydante". Il contribue également aux retombées acides ainsi qu'à un moindre degré à l'effet de serre. Il a aussi un impact sur la végétation.

L'ozone est un gaz d'odeur assez forte et caractéristique. Nocif à basse altitude il est au contraire utile dans la stratosphère. Il filtre les rayons ultraviolets les plus nocifs et protège ainsi notre peau. Cependant, l'ozone qui se trouve dans la stratosphère est attaquée par certains produits, notamment les chlorofluorocarbones (CFC). Ces derniers résultent de la fabrication des bombes aérosols ou sont encore présents dans certains circuits de réfrigération [5-14].

I.2.4.2 L'ammoniac (NH_3)

L'ammoniac est un gaz inodore avec une odeur très piquante. Il se forme essentiellement par transformation bactérienne de l'urée et des déjections animales. Le trafic et la combustion ne contribuent que pour quelques pourcents comparés aux sources agricoles [5-13]. Dans l'atmosphère il constitue une source importante indirecte d'oxyde d'azote. L'ammoniac est fortement toxique.

En France, la fabrication et l'épandage d'engrais seraient à l'origine d'environ 140000t/an d'ammoniac. La somme mondiale est de 90 million t/an [14, 17].



I.2.4.3 Le monoxyde de carbone (CO)

Il provient de la combustion incomplète des combustibles et carburants. Le CO se trouve en grande densité dans les gaz d'échappement. Cela peut être dangereux dans des espaces clos ou couverts, par exemple un tunnel ou un garage.

Le CO est un gaz sans couleur, inodore mais dangereusement toxique.

I.2.4.4 Le dioxyde de carbone (CO₂)

Le dioxyde de carbone est un constituant naturel de l'atmosphère qui n'est pas toxique. La quantité de ce gaz rejetée dans l'atmosphère a considérablement augmenté durant le dernier siècle, passant de 9 millions de tonnes en 1850 à 5,5 milliards de tonnes de nos jours. Ce gaz joue un rôle important pour la vie des plantes. Le dioxyde de carbone a une propriété spectroscopique d'absorption de l'énergie solaire qui aide à chauffer l'atmosphère, quand sa concentration augmente beaucoup. La chaleur dans l'atmosphère s'élève alors, produisant l'effet de serre.

Lors de la conférence de Kyoto, les pays associés ont décidé de réduire la production de dioxyde de carbone, Belge -7,5%, France 0,0%, Espagne +15% [5-16] (France : pas d'augmentation de l'émission même si l'industrie augmente, Espagne : l'industrie augmente fortement mais l'émission n'augmente pas dans la même proportion).

I.2.4.5 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP sont des contaminants produits par la combustion de la matière organique et sont dispersés d'abord dans l'atmosphère. Ils peuvent cependant se retrouver dans l'eau et dans le sol. Il y a plusieurs dizaines de HAP, dont la toxicité est très variable: certains comme le très connu benzo (a) pyrène, sont des cancérigènes reconnus depuis plusieurs années [5-15, 18].

I.2.4.6 Les composés organiques volatils (COV)

Il existe une grande gamme de composés organiques volatils. Un exemple est constitué par les hydrocarbures provenant de procédés industriels, de la combustion incomplète des combustibles ou émis par l'agriculture. Du point de vue "environnement" ils interviennent dans le processus de formation d'ozone dans la basse atmosphère [5-14].



I.2.4.7 Les particules en suspension (PS)

Les particules en suspension forment un complexe de substances organiques ou minérales. Elles peuvent être d'origine naturelle (volcan) ou anthropique (combustion industrielle ou de chauffage, incinération, véhicules). On distingue entre les particules "fines" provenant principalement des fumées de moteurs "diesel" et les particules "grosses" provenant des chaussées ou d'autres effluents industriels.

Les particules les plus grosses sont retenues par les voies aériennes supérieures du système respiratoire et leur effet est limité. Les particules les plus fines (de diamètre inférieur à 10 microns - PM10) pénètrent profondément dans les voies respiratoires jusqu'aux bronchioles et aux alvéoles.

I.2.4.8 Les pesticides

Un pesticide est un produit chimique destiné originellement à la protection des cultures par la destruction des parasites, mauvaises herbes, insectes et champignons. La plupart des pesticides sont des POP (Polluants Organiques Persistants). Ils sont dangereux pour la santé et entraînent cancer, altération du système immunitaire et problèmes de reproduction. Les pesticides sont dispersés dans l'atmosphère. Ils se propagent dans l'environnement et s'accumulent dans les graisses et via la chaîne alimentaire dans le corps humain.

12 POP ont été recensés par le Programme des Nations Unies pour l'Environnement et interdits dans de nombreux pays comme l'Union Européenne et les Etats-Unis lors de la convention de Stockholm en mai 2001. Bien que ces POP ne soient plus utilisés dans les pays industrialisés depuis plus de 20 ans, ils restent encore dans les écosystèmes et donc dans nos aliments.

La France est le 3ème consommateur mondial et le premier consommateur européen de pesticides devant l'Allemagne (plus de 120 000 tonnes utilisées en 1999) [39].

En 1989, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) estimait que les pesticides étaient à l'origine d'un million d'empoisonnements graves et de 220 000 morts par an dans le monde.



I.3. Conséquences

I.3.1. Conséquences pour la santé des humains

La pollution présente un danger pour la santé des humains surtout pour les enfants et leur développement. Elle constitue un risque de maladies aiguës ou chroniques de l'appareil respiratoire.

A des concentrations importantes (150 ppm) NO_2 est fortement toxique et peut, à faible concentration, entraîner une altération de la fonction respiratoire et une hyperréactivité aux infections microbiennes [2]. 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.

SO_2 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.

De faibles concentrations de H_2S causent de l'irritation aux yeux et aux voies respiratoires. L'effet à long terme mène à la fatigue, manque d'appétit, mal de tête et faiblesse de concentration physique [13]. A hautes concentrations H_2S provoque l'anesthésie des cellules olfactives. Il est mortel à 100ppm en l'espace de quelques inspirations.

NH_3 provoque des larmes et donne le sentiment d'étouffer. Une quantité de 1,5ppm est mortelle après 30 à 60 minutes.

Le CO se fixe sur l'hémoglobine du sang, conduisant à un manque d'oxygénation du système nerveux et des vaisseaux sanguins. A des taux importants, et à des doses répétées, il peut être à l'origine d'intoxications chroniques avec céphalées, vertiges, asthénie, vomissements. En cas d'exposition très élevée et prolongée, il peut être mortel ou installer des séquelles neuropsychiques irréversibles [5-14].

L'ozone est un gaz agressif qui pénètre aisément jusqu'aux voies respiratoires les plus fines, provoquant toux et altération pulmonaire, surtout chez les enfants et les asthmatiques, ainsi que des irritations oculaires.

Les HAP peuvent être absorbés par les poumons et l'intestin ou encore demeurer au niveau de la peau. Plus d'une dizaine de molécules de HAP sont reconnues comme cancérogènes chez les animaux. C'est pourquoi plusieurs de ces substances sont considérées comme potentiellement cancérogènes chez l'humain. On doit donc, autant que possible, diminuer l'exposition à ces contaminants de façon à ce que le risque soit acceptable.



Les effets des COV sont très divers selon les polluants : ils vont de la simple gêne olfactive à une irritation (aldéhydes), d'une diminution de la capacité respiratoire jusqu'à des effets mutagènes et cancérogènes (benzène).

Les particules en suspension (PS) peuvent, surtout chez l'enfant, irriter les voies respiratoires ou altérer la fonction respiratoire. Certaines de ces poussières très fines peuvent porter sur leur surface des composés toxiques, mutagènes ou cancérogènes (métaux, hydrocarbures aromatiques polycycliques, etc...) qui peuvent alors pénétrer dans le sang. D'autre part les poussières participent à la dégradation des bâtiments [5-14].

Les troubles aigus des pesticides concernent principalement les muqueuses, la peau, le système digestif et le système respiratoire.

Chaque année deux millions d'enfants de moins de cinq ans meurent en raison d'infections des voies respiratoires issues de la pollution. En liaison avec un taux important d'humidité, les produits issus de la combustion des matières fossiles constituent des polluants biologiques comme les moisissures ou d'autres agents pathogènes [74].

La pollution est principalement produite par le trafic routier et l'industrie. Surtout dans les grandes villes des pays en voie de développement, c'est un problème grave qui provoque une détérioration importante de la santé. Un fort développement de l'économie de ces pays est principalement lié avec une forte nuisance pour l'environnement. Cela parce que les coûts de protection de l'environnement auraient une influence réduisant le développement. L'empoisonnement par des fabriques et des décharges non régulées du point de vue de l'environnement entraîne selon l'Organisation Mondiale de la Santé chaque année la mort de 50000 enfants entre 0 et 14 ans [40]. En plus des maladies concernant le système nerveux, le système immunitaire et la reproduction sont touchés. De plus des effets neurotoxiques (par exemple du plomb issu des peintures) réduisent les facultés intellectuelles et l'intelligence.

Généralement on peut constater que, dans le monde, la pollution n'est pas assez considérée. Cela résulte notamment du fait d'un manque d'appareils de mesure et de détection puisqu'ils sont chers et complexes. D'autre part, ils n'existent pas pour tous les gaz. Une autre raison est que la population n'est pas consciente des conséquences associées aux gaz polluants, et n'exerce donc pas une pression sur les pollueurs.

Ici le nez électronique présente une approche intéressante permettant la prévention et l'avertissement. Il peut également apporter une contribution au respect de la loi pour protéger l'environnement de l'homme [45, 46].



I.3.2. Conséquences Ecologiques

Les principales conséquences de la pollution sur l'écologie sont les pluies acides, l'amincissement de la couche d'ozone et l'effet de serre. Elles sont fortement liées au développement de l'économie durant le dernier siècle.

L'exemple de l'aéroport de Frankfort met en évidence le dommage écologique. On a fait une recherche sur la forêt qui se trouve au sud de l'aéroport (8000 arbres). On a constaté des dommages qui sont beaucoup plus importants par rapport aux valeurs moyennes en Europe. Plus de la moitié des arbres ont des dommages mi-forts jusqu'à importants. La perte de feuilles des chênes a pratiquement triplé depuis 1984 jusqu'à 41% [44].

Lorsqu'on regarde la situation de l'Europe de l'Est depuis les années 1990, on peut également remarquer des effets sur l'écologie. D'une part on essaie de réduire la pollution issue des usines par des techniques nouvelles qui protègent l'environnement et qui épargnent des ressources. D'autre part l'adaptation au modèle occidental du point de vue de la consommation entraîne une grande pollution.

Des effets néfastes sur l'environnement ne s'arrêtent pas sur les frontières politiques. C'est pourquoi les pays de l'Union Européenne développent continuellement des directives pour protéger l'environnement, qui ont pour but de standardiser les bases technologiques ainsi que les méthodes de mesure et de contrôle atmosphériques. Dans ce contexte le nez électronique peut donner de nouvelles perspectives.

I.3.2.1 Les pluies acides

La pluie, la neige ou le brouillard, pollués par des substances acides dans l'atmosphère, sont autant de formes de précipitations acides qui endommagent l'environnement. Les polluants atmosphériques NO_2 et SO_2 peuvent rendre les précipitations plus acides une fois convertis en acides sulfuriques (H_2SO_4) et nitriques (HNO_3). La conséquence de ces pluies acides est l'acidification des sols et des eaux de surface, la solubilisation des métaux toxiques et la destruction des forêts. [7-8, 12].

I.3.2.2 L'effet de serre

Seule une faible partie du rayonnement solaire est absorbée directement par l'atmosphère ; une autre partie est diffusée dans toutes les directions, enfin une troisième partie 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, nommée effet de serre [12, 19, 20]. Ce phénomène est naturel, car sans lui la terre aurait une température moyenne de -18°C contre 15°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. La figure I-3 montre le développement de la température entre 1860 et 2003 par rapport à la valeur moyenne des années 1960 – 1990 [83].

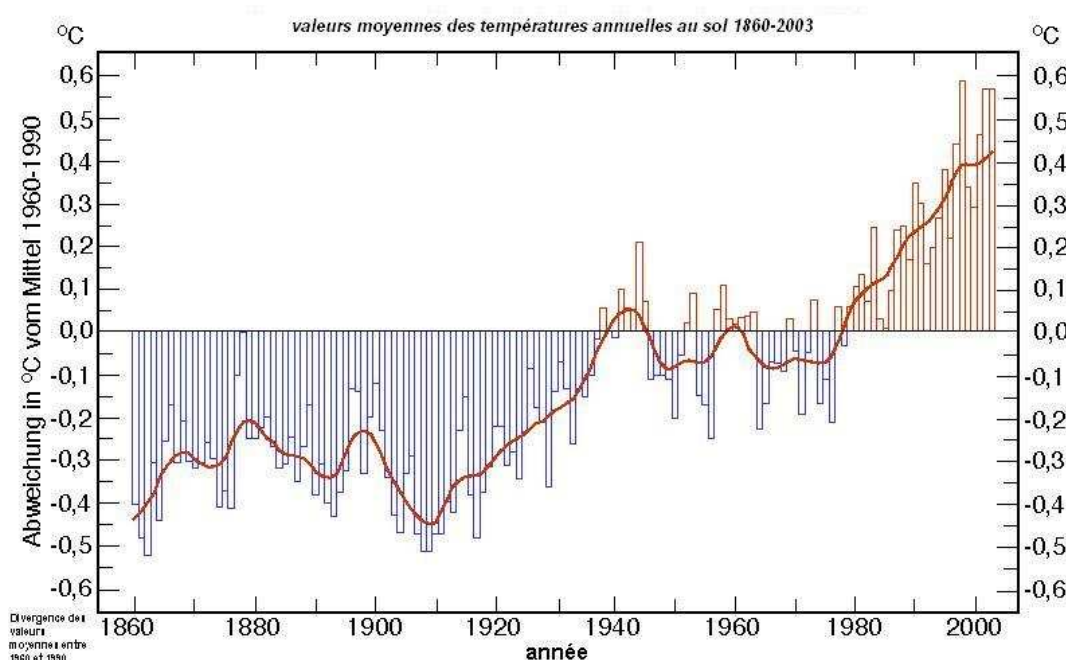


Figure I - 3 :

Diagramme du développement de la température
par rapport à la valeur moyenne des années 1960 – 1990 [83]

I.3.2.3 L'amincissement de la couche d'ozone

L'histoire du trou dans la couche d'ozone nous montre comment des composés chimiques apparemment sans danger ont pu se révéler nocifs pour la vie sur terre. La couche d'ozone représente schématiquement la partie de l'atmosphère où sa concentration est la plus élevée. Ainsi, l'ozone est davantage présent à une distance du sol comprise entre 15 et 40 km (plus



fortement vers 30 km), avec une concentration voisine de 8 parties par million (ppm) dans la couche appelée stratosphère.

A cette altitude, la teneur en ozone résulte d'un équilibre entre formation et destruction sous la dépendance de l'activité solaire, de la température, de la présence d'autres substances chimiques.

L'ozone se forme par action de la lumière sur l'oxygène, ceci surtout au-dessus des tropiques puis gagne les pôles via la circulation des masses d'air. Cependant, il accuse une faible concentration de quelques parties par million au plus.

La couche d'ozone est essentielle à la vie sur terre car elle la protège des rayonnements ultraviolets (UV) nocifs émis par le soleil. 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. Le vieillissement prématuré de la peau, la diminution de la réponse du système immunitaire et la maladie de la cataracte peuvent également être attribuées à l'exposition accrue aux rayons ultraviolets [9, 21].

I.3.3. Conséquences Economiques

Les dommages résultant de la pollution ne concernent pas seulement l'écologie et la santé humaine. Ils signifient également des dommages économiques.

La corrosion est un effet issu de la pollution atmosphérique. Elle attaque le matériel de surface des bâtiments, des installations industrielles et des monuments. Selon le résultat d'une étude entre 1993 et 1995 les coûts annuels s'élèvent à environ 250 millions d'Euros. Sont particulièrement concernés des matériaux de construction comme l'acier galvanisé, le zinc, l'aluminium, le grès, le calcaire et d'autres pierres naturelles ; les surfaces sidérurgiques galvanisées, avec environ 70 millions d'Euros, ont été les plus fortement touchées [22].

De plus la pollution atmosphérique provoque l'augmentation de la fréquence des maladies en Europe, en moyenne d'un demi-jour par travailleur par année. Cela entraîne des pertes d'un montant de 80 milliards d'Euros du produit intérieur brut à l'échelle de l'Union Européenne [23, 40].

Il faut aussi mentionner les activités concernant la prévention des émissions toxiques, le contrôle de la qualité de l'air et la décontamination de secteurs chargés.



I.4. Dispositifs de contrôle atmosphérique

Les dispositifs de contrôle atmosphérique sont des instruments essentiels pour valider la qualité et la pureté de l'air. Ils servent à la saisie des gaz à l'endroit d'origine (émissions) et à l'endroit de la nuisance (immission). Les deux opérations se complètent lors de l'observation de l'air.

I.4.1. Olfactométrie – Le sens olfactif humain

Le terme "olfactométrie" désigne la mesure des odeurs par le nez humain. Pour mesurer les odeurs, l'olfactométrie utilise un "jury de nez" (figure I-4). Ce jury est constitué de quatre à seize sujets sélectionnés sur leurs capacités olfactives. Ils doivent être représentatifs de la moyenne de la population. Ceux-ci mettent des "masques de nez" qui sont fournis par un appareil de diffusion. Des mélanges gazeux sont introduits dans des sacs de plastique. Puis on mélange de l'air pur de plus en plus avec l'air contenu dans le sac plastique. Cela est fait aussi longtemps qu'un membre du jury peut percevoir encore une odeur. Avant la manipulation, le mélange d'air est examiné au laboratoire pour évaluer analytiquement les teneurs de polluants [24].



Figure I - 4 :

Un jury de nez en train d'effectuer un test d'olfactométrie [31]

L'olfactométrie est une méthode prouvée et reconnue en vue des mesures de l'environnement. C'est une procédure empirique permettant de constater des seuils de tolérance d'une odeur. Malheureusement un mélange de différentes odeurs complique l'estimation de quantité d'une composante gazeuse.



L'inconvénient de la méthode vient de l'adaptation olfactive. Dès qu'une personne a senti une odeur depuis 3 minutes, elle n'arrive plus à la percevoir. De plus la sensation d'odeurs dépend des autres sens (voir, entendre, palper) et même l'humeur d'une personne peut décider si une odeur est agréable ou désagréable.

La méthode d'olfactométrie ne peut pas être utilisée pour la reconnaissance des gaz en quantité toxique ou des gaz inodores. Pour la détection des gaz cibles de cette étude, elle n'est pas applicable à cause de la toxicité des gaz.

I.4.2. Dispositifs chimiques

I.4.2.1 La détection photométrique

La détection photométrique est une méthode privilégiée pour détecter des gaz inorganiques dans l'atmosphère. Le gaz cible sera recueilli dans une solution d'absorption aqueuse. A l'aide de cette procédure, on peut déterminer le dioxyde de soufre, le dioxyde et le monoxyde d'azote, le sulfure d'hydrogène, l'ammoniac, l'ozone et quelques gaz organiques [25].

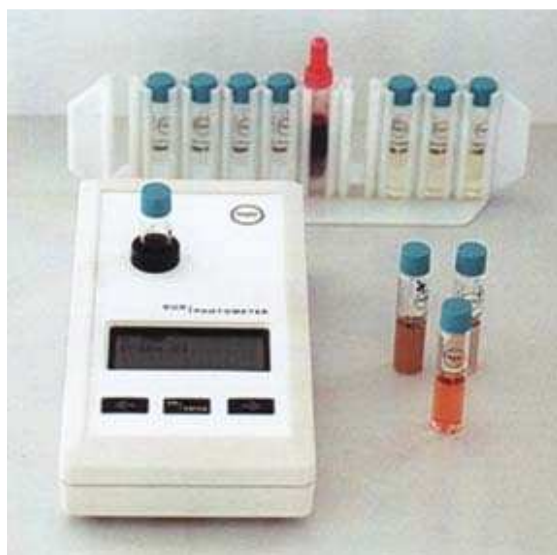


Figure I – 5 :

Dispositif photométrique [28]

Durant les procédures photométriques, le réactif qui donne la couleur de la solution d'absorption est admis généralement après l'échantillonnage. Lors de la détection du dioxyde d'azote, cette addition a lieu avant l'échantillonnage [26]. Pour des mesures d'ozone et de



chlore on utilise des solutions d'absorption colorées. L'éclaircissement indique la concentration des composants (figure I-5).

Des conditions pour une analyse photométrique sont

- un réactif aussi sensible et sélectif que possible au gaz à analyser
- une durée de la formation de couleurs qui n'est pas supérieure à 30 minutes,
- un maximum d'absorption aussi précis que possible du colorant cultivé,
- la réalisation de la loi Lambert-Beer (linéarité entre la masse de la substance et l'intensité de la coloration) sur une gamme aussi grande que possible
- une durabilité suffisante de la coloration

Pour les deux polluants atmosphériques inorganiques probablement les plus étudiées – dioxyde de soufre et dioxyde d'azote – des procédures photométriques efficaces ont déjà été développées au niveau international depuis des décennies : la méthode au tétrachloromercurate (TCM) destiné à la détermination de SO_2 et la méthode Griess-Saltzman pour l'identification de NO_2 [27].

I.4.2.2 La détection avec des tubes réactifs

L'utilisation des tubes réactifs (figure I-6) est une procédure d'analyse chimique rapide. Le tube se compose de granulats imprégnés dans un verre long qui est hermétiquement fermé. Pour l'utilisation il faut fracturer les bouts du tube. Après que l'air ait été aspiré à travers le tube à l'aide d'une pompe, le granulat modifie sa couleur si le polluant cherché dans l'air existe. Selon la longueur ou la couleur, l'utilisateur peut lire le résultat de la mesure. La concentration peut être lue à l'aide d'une échelle imprimée sur le tube. Les tubes réactifs réagissent plus ou moins sur des gaz semblables [28].



Figure I – 6 :

Tube réactif [28]



I.4.3. Dispositifs biologiques

Les capteurs biologiques sont des systèmes de mesure qui consistent généralement en une substance de reconnaissance biologique (récepteur) et un transformateur de signal (transcoder). Les deux sont disposés à proximité directe les uns des autres. Des capteurs biologiques sont utilisés à la surveillance à court et à long terme. Ils sont utilisés pour la surveillance de l'environnement ou l'orientation des processus biotechniques.

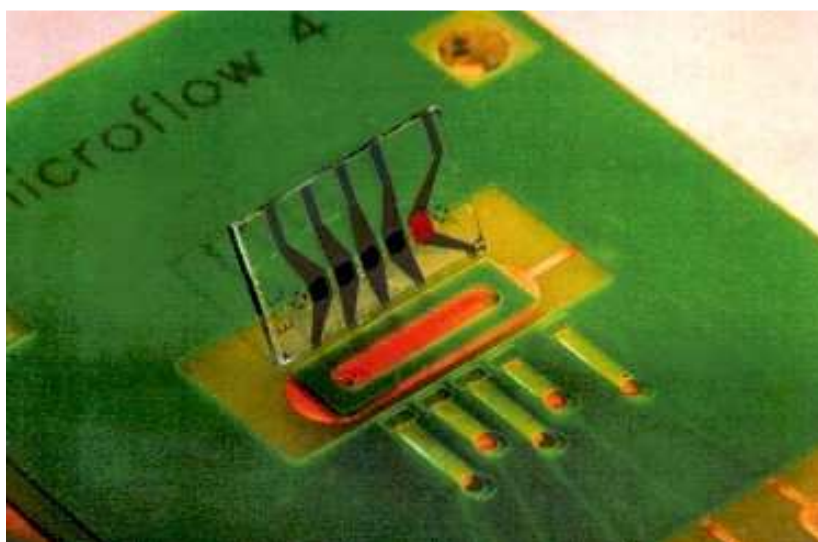


Figure I – 7 :

Capteur biologique [43]

Un brevet américain présente un exemple (pour une surveillance à court terme) de la technique des capteurs biologiques [43]. Avec une surface d'environ 1 cm^2 , il peut indiquer par le changement de sa couleur la présence de monoxyde de carbone. Ainsi il donne des signaux d'avertissement dans des situations qui peuvent être mortelles. Ce capteur ne coûte qu'environ 50 cents. Il est utilisé par exemple dans des garages en sous-sol. Les personnes se trouvant dans les garages peuvent reconnaître ainsi la teneur de monoxyde de carbone dans l'air ambiant et réagir si nécessaire. Toutefois, des influences atmosphériques extrêmes influencent l'éventail d'une réaction de ces capteurs biologiques.

Lors de la surveillance à long terme à l'aide de la technique des capteurs biologiques on travaille avec des plantes, des buissons ou des arbres. Ceux-ci sont plantés dans la direction du vent principal par rapport à la source d'émission. Les polluants sont absorbés par la plante ou ils influencent sa croissance. Des analyses ou des observations de comportement des



plantes permettent des conclusions sur les gaz polluants existants (figure I-8). L'inconvénient est que ces capteurs peuvent être endommagés aisément et ont besoin de soins.



Figure I – 8 :

Des dommages du bout de la feuille montre la pollution due au fluor
La longueur de la feuille morte correspond à la concentration [21]

Des capteurs biologiques représentent une possibilité de l'identification des gaz nuisibles à l'environnement. Toutefois, ils peuvent être influencés facilement et ils sont plutôt dédiés à l'estimation de la teneur des gaz polluants dans l'air ambiant.

I.4.4. Dispositifs physiques

L'utilisation d'un chromatographe est une méthode très précise pour l'identification des gaz dans l'air ambiant. La base de tous les processus de séparation chromatographique est une distribution temporelle des substances gazeuses à séparer [30].

Dans le cas d'un chromatographe capillaire, on travaille avec un gaz vecteur pur (gaz porteur) qui traverse la colonne et transporte les composants gazeux à séparer. Hydrogène, hélium, azote sont les gaz vecteurs les plus utilisés [20].

Des approches théoriques divisent la colonne en de nombreuses étapes où le comportement de l'équilibre de distribution est examiné [31].

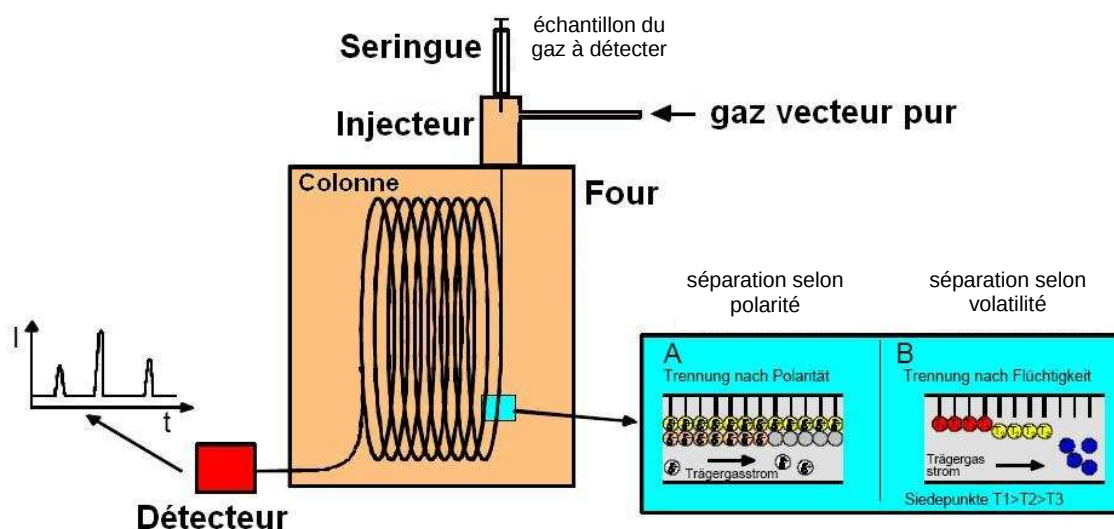


Figure I – 9 :

Principe d'un chromatographe de gaz [20]

La figure I.9 montre la démarche d'une mesure. Le mélange à analyser est introduit au moyen d'une seringue dans un premier four chauffé aux environs de 280°C : la chambre d'injection. Le mélange se volatilise dans la chambre et passe dans le circuit sous forme de gaz : c'est pourquoi on parle de chromatographie en phase gazeuse. Les échantillons doivent donc être volatils ou volatilisables ; le plus souvent, ils nécessitent d'être préparés avant l'analyse pour remplir cette condition. Le mélange gazeux est ensuite entraîné par le gaz vecteur dans le four principal et pénètre dans la colonne chromatographique. La colonne est l'élément séparateur. Elle est constituée d'un long tube de silice (environ 25m), d'un très faible diamètre (moins d'un demi millimètre), enroulé sur lui-même, et dont la paroi intérieure est recouverte d'une mince couche séparatrice. En passant dans la colonne, les constituants de l'échantillon interagissent avec cette couche : en fonction des affinités chimiques qu'ils ont avec elle, ils sont retenus plus ou moins longtemps dans la colonne. Une analyse est bien menée lorsque les molécules introduites ensemble sortent successivement de la colonne. La détection d'un type de molécules en sortie de colonne produit un pic sur le chromatogramme. Plus la quantité de gaz dans la colonne est importante, plus ce pic se disperse selon une fonction gaussienne. Le temps d'obtention d'un pic pour une certaine substance dépend du choix de la colonne chromatographique, du flux de gaz et de la température du four.

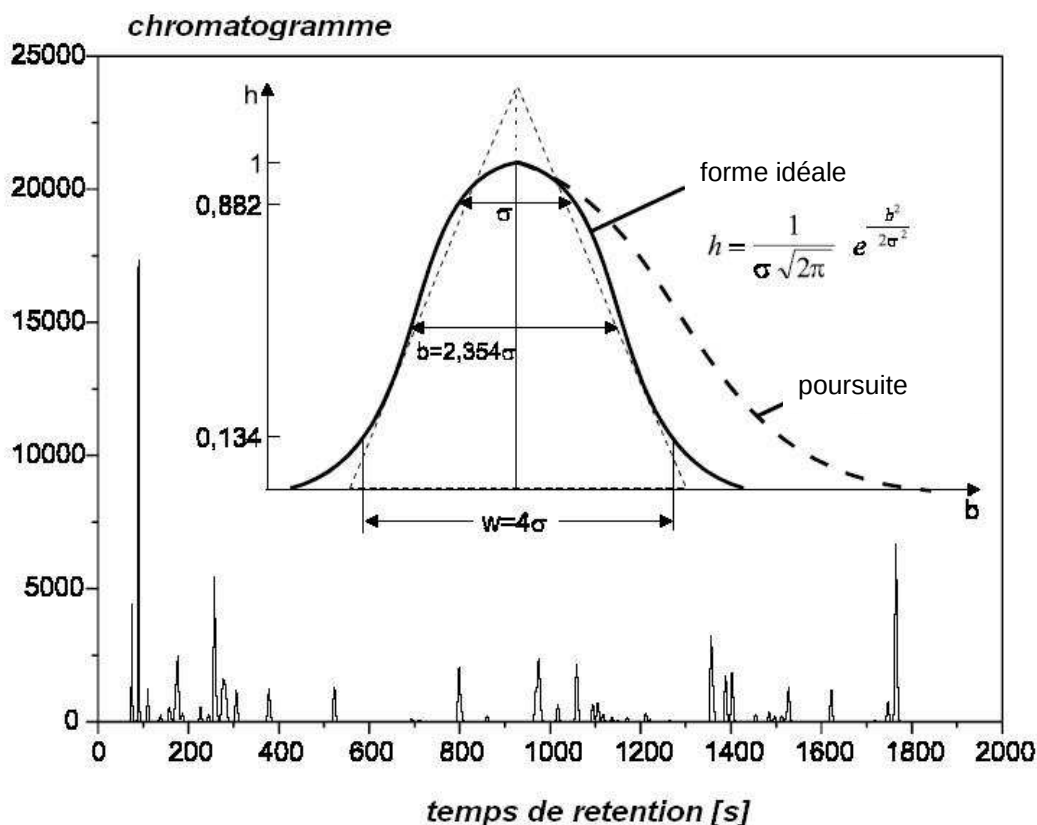


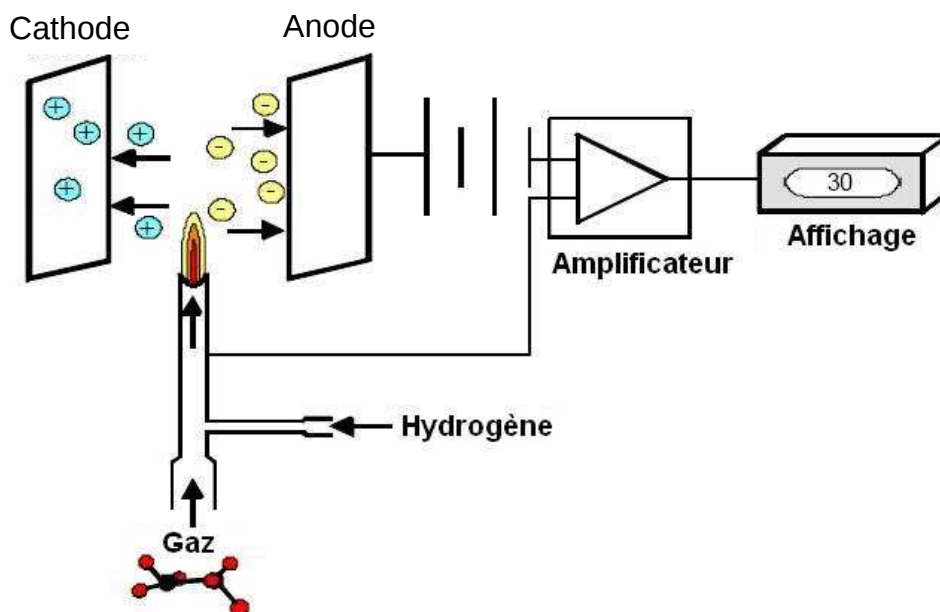
Figure I – 10 :

Chromatogramme et agrandissement sur un pic idéal [33]

Le chromatogramme (figure I-10) est un diagramme qui présente sur l'axe horizontal le temps passé dans la colonne (temps de rétention) en fonction de l'intensité du signal sur l'axe vertical [32, 33]. Si les substances dans la phase mobile quittent la colonne chromatographique, elles peuvent être détectées par différents détecteurs. Fréquemment, les détecteurs suivants sont installés :

I.4.4.1 Détecteur à ionisation de flamme (FID)

Les détecteurs à ionisation de flamme sont utilisés pour la détection d'hydrocarbures (HC) comme le méthane (CH_4), l'éthane (C_2H_6), l'acétylène, etc. [34].

**Figure I – 11 :**

Détecteur à ionisation de flamme [34]

Un FID consiste en une flamme alimentée par de l'hydrogène/air et une plaque collectrice. L'effluent provenant de la colonne de chromatographie gazeuse passe à travers la flamme, qui décompose les molécules organiques et produit des ions. Ceux-ci sont récupérés sur une électrode polarisée et produisent ainsi un signal électrique (figure I-11). Le courant est proportionnel au taux de formation d'ions, qui dépend de la concentration en hydrocarbures des gaz. Le FID est extrêmement sensible et offre une large gamme dynamique. Son désavantage est qu'il détruit l'échantillon parce que les composants gazeux sont ionisés et brûlés [35].

Le FID offre une lecture rapide, précise (jusqu'au ppb) et continue de la concentration totale en hydrocarbures.

I.4.4.2 Le spectromètre de masse

La spectrométrie de masse utilise le principe de la déviation des ions dans un champ électrique ou magnétique pour les isoler et les caractériser (figure I-12). Un gaz introduit est ionisé par bombardement électronique à 70 eV. L'ion ainsi obtenu (ion moléculaire) permet la détermination de la masse molaire du composé. Il peut y avoir des ruptures des liaisons chimiques au sein de l'ion moléculaire, formant ainsi des ions fragmentés caractéristiques puisque cette dissociation éventuelle ne se fait pas au hasard mais selon des mécanismes bien déterminés. Ces ions fragments sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge



par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique, puis collectés par un détecteur. L'ensemble de ces ions fragments constitue le spectre de masse dont la lecture permet l'identification de la structure moléculaire [36].

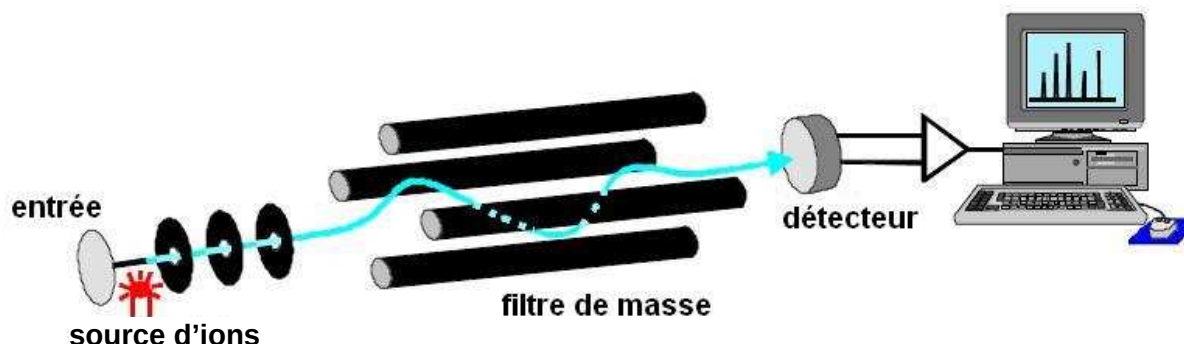


Figure I – 12 :

Principe d'un spectromètre de masse [36]

Avec un spectromètre de masse on peut détecter tous les gaz inorganiques et organiques. L'inconvénient est son appareillage complexe, par exemple, la production de vide dans le filtre de masse. Pour l'identification de matières gazeuses il faut comparer le spectre obtenu avec une base de données de spectres connus. En outre, des recouvrements dans le spectre peuvent apparaître (gaz avec le même nombre de masse) qui ne permettent pas une attribution claire.



Figure I – 13 :

Combinaison d'un chromatographe de gaz et d'un spectromètre de masse [32]



C'est pourquoi la combinaison des chromatographes et des spectromètres de masse s'est révélée très efficace pour l'analyse des gaz. Des mélanges gazeux en forme volatile et/ou polarisée sont transmis de la colonne chromatographique au spectromètre de masse. Là, les molécules de gaz dans le vide sont ionisées et de nouveau séparées selon leur masse. L'ensemble des informations de l'analyse permet une identification des mélanges gazeux complexes. Des identifications quantitatives sont possibles, avec une précision jusqu'à un nanogramme.

L'identification de mélanges gazeux à l'aide d'une combinaison chromatographe de gaz/spectromètre de masse est très puissante. Cependant la méthode requiert un ordinateur très performant qui contient une base de données des différents spectres, ainsi que des personnes formées à ce métier. De plus les coûts d'un tel système sont supérieurs à 100000€, ce qui complique l'application dans le domaine de la pollution.

I.5. Mesures prises pour la protection et le contrôle de l'environnement

Les pays de l'Union Européenne ont imposé l'obligation de vérifier l'atmosphère et de détecter la quantité des polluants. Devant la nécessité de fournir une information adaptée à un public demandeur, le Ministère de l'Environnement français a mis sur pied un groupe de travail constitué d'"experts" de différentes associations dont le rôle a été de mettre au point un système permettant de qualifier la qualité de l'air d'une zone de pollution homogène (agglomération). Ce système d'information a été conçu en vue d'être simple pour représenter la situation complexe de la qualité de l'air.

I.5.1. ATMO

L'indice ATMO caractérise la pollution atmosphérique moyenne d'une agglomération urbaine. Il est journalier en ce qui concerne les polluants SO₂, NO₂, O₃ et PS (particules en suspension). A chaque palier est associé un qualificatif. Les polluants pris en compte pour calculer cet indice font l'objet d'une directive européenne. Ils peuvent présenter des niveaux élevés dans l'atmosphère des agglomérations urbaines. Les sites de mesure sélectionnés caractérisent la pollution atmosphérique de fond des zones fortement peuplées. L'indice ne



permet pas de mettre en évidence des phénomènes localisés de pollution. Pour caractériser ceux-ci, des indicateurs plus fins doivent être calculés.

L'indice s'exprime sous la forme d'une échelle graduée de 1 (qualité de l'air très bonne) à 10 (qualité de l'air très mauvaise). Il est la plus grande valeur d'un ensemble de sous-indices, chacun d'entre eux étant représentatif des polluants mesurés. La détermination de chaque sous-indice repose sur le calcul journalier d'une moyenne des niveaux du polluant considéré, sur l'ensemble des sites retenus. Les données de base pour le calcul journalier de la moyenne sont : pour les PS, les concentrations moyennes journalières des différents sites, pour SO₂, NO₂ et O₃, les concentrations maximales horaires respectives. La moyenne des différents sites concernés est ensuite calculée pour chaque polluant. Cette moyenne définit un sous-indice par polluant selon des tableaux de correspondance. Dès qu'un sous-indice n'est pas disponible, l'indice final ne peut pas être calculé [14].



Figure I – 14 :

Carte des associations de surveillance de la qualité de l'air [14]

I.5.2. TA Luft (Directive technique en faveur de la pureté de l'air)

Pour la surveillance de la qualité de l'air, le gouvernement de l'Allemagne a créé la "TA Luft" qui contient des directives pour la protection de la santé humaine et des écosystèmes. Il détermine également des valeurs limites dans un temps défini (valeur maximale, fréquence des mesures, appareillages de mesure).



La qualité de l'air est déterminée dans une zone avec une charge probablement la plus élevée. Généralement, des mesures continues sont mises en œuvre. Les tableaux montrent les valeurs tolérées [41].

Polluant	concentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	temps	nombres des dépassements tolérés
Dioxyde de soufre	50	an	-
	125	24 h	3
	350	1h	24
Dioxyde d'azote	40	an	-
	200	1h	18
Benzol	5	an	-
Tétrachlorure de vinyle	10	an	-
Particules en suspension (PM10)	40	an	-
	50	24 h	35
Plomb et ses associations inorganiques PS	0,5	an	-

Tableau I.4 : valeur d'immission maximale pour la protection de la santé humaine

polluant	déposition [g/m^2]	temps
Poussière (pas de PS)	0,35	an

Tableau I.5 : Valeurs à la protection contre des désavantages ou ennuis considérables par la précipitation de poussière

polluant	déposition [g/m^2]	temps
Dioxyde de soufre	20	an et hiver
Dioxyde d'azote	30	an

Tableau I.6 : Valeurs tolérées d'émission pour la protection des écosystèmes et de la végétation

Les directives de l'Union Européenne et/ou la loi du ministère d'environnement allemand (BimSchV) imposent que lors du dépassement des valeurs limites, "des mesures" doivent être prises. Chaque lieu où il apparaît un dépassement doit être considéré indépendamment en cherchant des mesures possibles, efficaces et finançables. Par exemple, pour un dépassement de l'ozone, il faut informer la population lorsqu'une quantité est supérieure à $180\mu\text{g}/\text{m}^3$ [42].



I.6. Conclusion

Nous constatons à la fin de ce chapitre que la pollution atmosphérique est surtout un problème 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, ou l'écosystème dans lequel il vit. La pollution urbaine, les pluies acides, l'effet de serre et la destruction de la couche d'ozone sont des problèmes nettement plus difficiles à résoudre car ils peuvent être irrécupérables. Il faut donc essayer de diminuer la pollution à sa source, en essayant de réduire au maximum les émissions de gaz nocifs.

Par conséquent, 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 portable pour la détection de trois polluants très dangereux H_2S , NO_2 et SO_2 et si possible la mesure de leur concentration, en tenant compte de la température et du taux d'humidité.



CHAPITRE II:

NEZ ELECTRONIQUES



II. Nez électroniques

Dans le chapitre I nous avons présenté les méthodes classiques pour identifier et quantifier les composants gazeux dans l'air ambiant. Nous avons également montré que la situation mondiale de la pollution engendre un besoin d'appareils qui peuvent mesurer des gaz polluants. C'est pourquoi la conception de nouveaux dispositifs de contrôle atmosphérique d'utilisation flexible et de faible coût représente actuellement un domaine de recherche grandissant.

II.1. Introduction

Un des premiers chercheurs dans le domaine des nez électroniques, Julian W. Gardner a publié la définition suivante :

« Un nez électronique est un instrument qui consiste en une association de capteurs chimiques avec des sensibilités spécifiques et qui est en mesure de reconnaître des odeurs complexes à l'aide de méthodes de reconnaissance [61] ».

Le but principal du nez électronique dans les applications environnementales est de compléter des 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 ils sont très chers et volumineux [37].

Le principe d'un nez électronique est inspiré de celui du nez humain. Celui-ci conduit les effluves vers une zone qui s'appelle épithélium olfactif. L'information est ensuite amenée par le nerf olfactif au cerveau qui reconnaît l'odeur. Le nez électronique associe un ou plusieurs capteurs de gaz avec un élément intelligent, qui peut être un ordinateur qui utilise des méthodes de reconnaissance [38]. 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.

Dans la suite nous comparons le sens olfactif avec le fonctionnement d'un nez électronique, les cellules olfactives artificielles avec le réseau de capteurs de gaz et le cerveau avec les méthodes d'analyse et d'identification des données de mesures. A la fin de ce chapitre nous présentons quelques domaines d'application d'un nez électronique. A cause du nombre important de possibilités d'utilisation, nous avons ajouté, pour la construction de notre nez électronique, le critère d'être adaptable rapidement à différentes applications, ce qui est décrit dans le chapitre III.

II.2. L'imitation du sens olfactif

De tous les sens humains, l'odorat est le plus difficile à standardiser. Les savants ont mis longtemps avant de déchiffrer les fonctions du sens de l'odorat. En 2004 deux savants ont reçu le prix Nobel pour la découverte de capteurs olfactifs. L'humain peut reconnaître 10000 odeurs. Les chiens et autres animaux encore plus, car leur sens de l'odorat est encore plus développé.

II.2.1. Comment fonctionne l'odorat

La senteur des fruits ou des gaz chimiques est due à la diffusion de minuscules molécules dans leurs alentours. C'est en respirant l'air ambiant que ces molécules arrivent dans le nez, où elles rencontrent en premier la muqueuse nasale. Dans cet environnement les molécules odorantes restent accrochées, puis elles sont transportées jusqu'aux cellules olfactives. Celles-ci possèdent sur leurs enveloppes extérieures une forme très spéciale de protéine comportant une sorte de "case vide", dans laquelle une molécule odorante passe exactement. Par la suite il se forme un signal électrique qui se propage jusqu'à une région supérieure de la muqueuse du nez. On compte environ 2000 de ces régions que l'on appelle Glomeri olfactori. Dans ces régions se rassemblent des signaux de même caractéristiques. Chaque Glomeri apporte son information au prochain niveau : les cellules mitrales. Ici, chaque nerf a sa terminaison, qui propage l'information au cerveau. De l'ensemble de chaque odeur il se forme un modèle d'odeur spécifique [54].

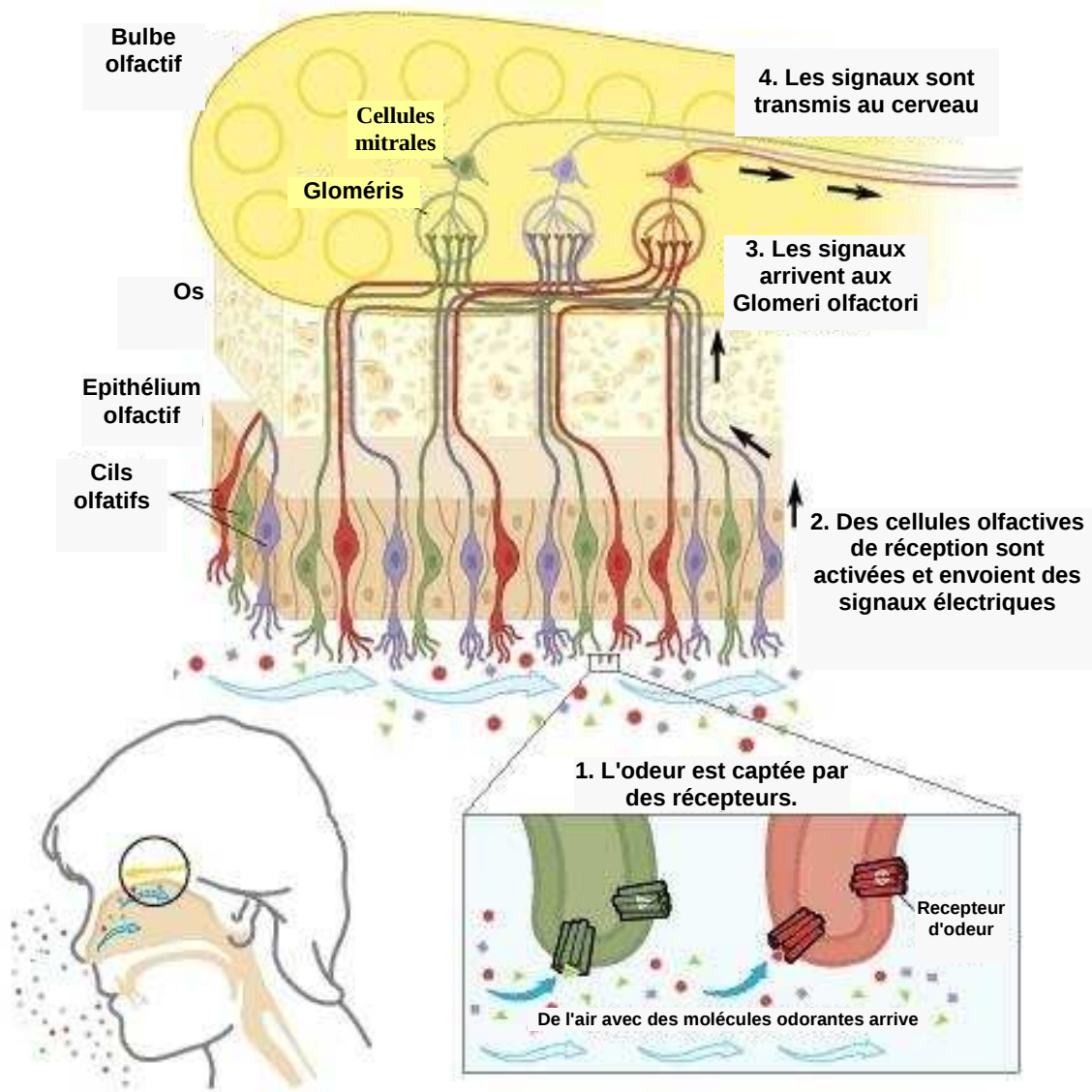


Figure II – 1 :

Fonctionnement du nez humain [48]

II.2.2. Le fonctionnement d'un nez électronique

Le principe d'un nez électronique est basé sur le sens olfactif de l'être humain. Par l'effet de respiration il se forme un courant d'air qui atteint l'épithélium olfactif. Par la suite les informations sont propagées par les nerfs olfactifs jusqu'au cerveau lequel saisit l'odeur. Notre nez électrique est basé sur ce principe. L'air entrant est pompé et rencontre une combinaison de plusieurs capteurs de gaz. Ces capteurs reproduisent à peu près le fonctionnement des cellules odorantes. Leurs réponses électriques à un gaz seront saisies et transportées à une partie intelligente (cerveau). Cela peut être un ordinateur, un



microcontrôleur ou un système spécifique de traitement numérique. Comme pour le cerveau qui doit apprendre à reconnaître les odeurs, le nez électronique doit faire de même pour reconnaître des odeurs différentes. L'analyse obtenue après apprentissage donne des coefficients qui seront implantés sous forme d'algorithme dans la partie intelligente. Ces coefficients jouent donc un rôle de mémoire qui permettent l'identification.

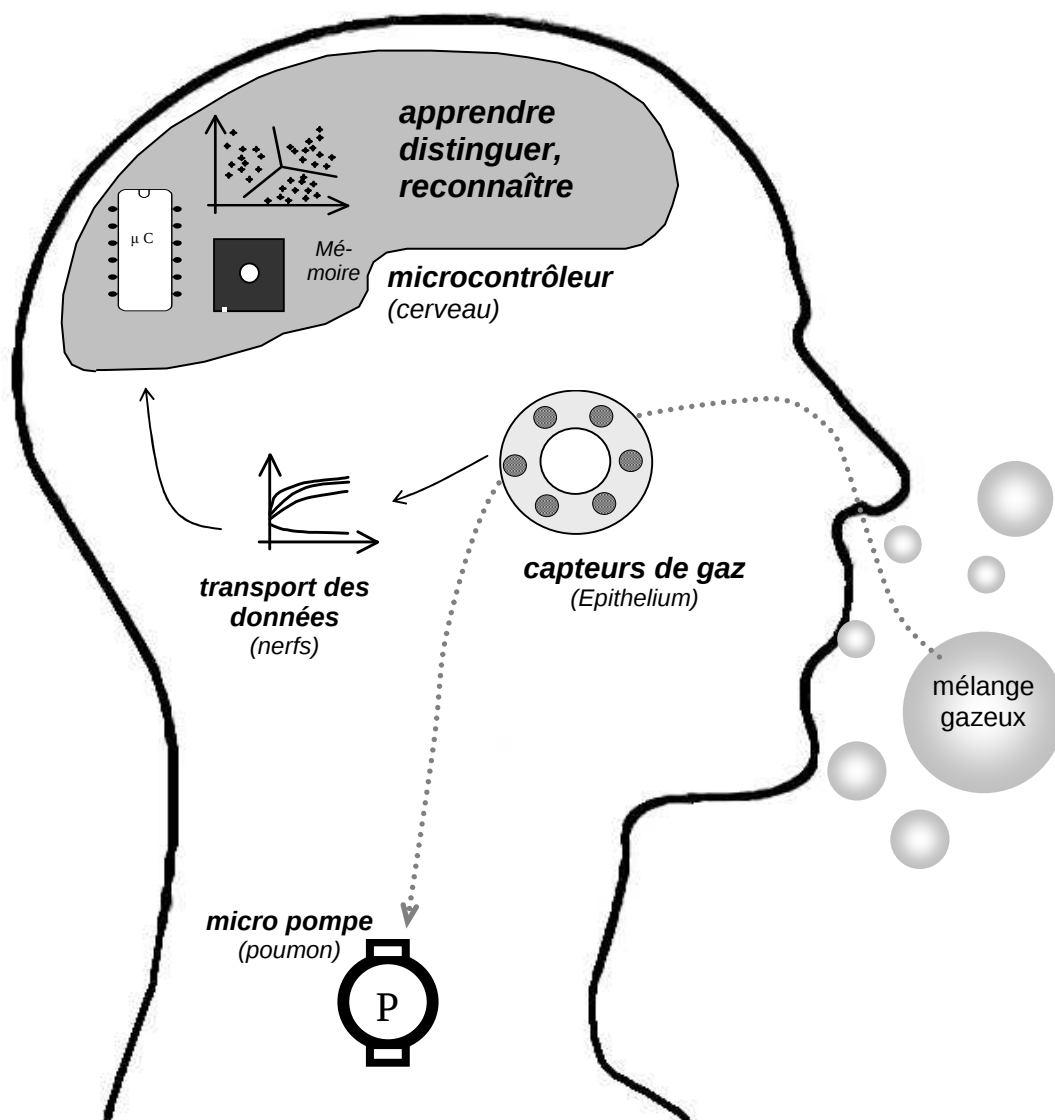


Figure II – 2 :

Comparaison entre systèmes naturel et électronique

La figure II-2 montre la comparaison entre le système naturel et le système électronique. L'air butte sur les cellules olfactives de l'épithélium (réseau de capteurs de gaz). Ceux-ci donnent des signaux au cerveau (ordinateur) qui apprend ou reconnaît l'odeur.



II.2.3. Comparaison entre le nez humain et électronique

nez humain	nez électronique
récepteur	capteur
protéine	couche sensible
10 000 000 récepteurs	6-30 capteurs
Glomérule olfactif	cellule de mesure
cerveau	système de reconnaissance (ordinateur)
1ppt (part per trillion)	1ppm (part per million)
10.000 – 20.000 odeurs	< 50 odeurs

Tableau II.1 : Comparaison entre le nez humain et électronique

Avantages et inconvénients

	nez humain	nez électronique
avantage	- méthode rapide - souple et non-complexe - système sensible à une très large gamme de gaz	- grande capacité d'information - non influençable en état physique - possibilité d'enregistrement automatique - travail en continu
inconvénient	- estimation différente entre 2 personnes (subjectivité) - des gaz odorants sont requis - des maladies perturbent le sens	- appareillage - apprentissage, caractérisation, choix d'une méthode d'analyse adéquate - consommation d'énergie

Tableau II.2 : Comparaison des avantages et inconvénients entre le nez humain et électronique



II.3. Capteurs de gaz

Il y a différents types de capteurs que l'on peut utiliser dans la matrice du nez électronique.

II.3.1. Les capteurs piézoélectriques

Parmi les capteurs piézoélectriques, on peut citer essentiellement les capteurs microbalances à quartz (QCB : Quartz Crystal Microbalance) et les capteurs à ondes acoustiques de surface (SAW : Surface Acoustic Wave).

Les deux travaillent avec une fréquence oscillante. Un changement de la masse provoque une variation de la fréquence mesurée qui permet de conclure sur le gaz absorbé. La formule suivante montre le rapport entre les valeurs physiques :

$$\Delta f = \frac{f_0^2 \cdot \Delta m}{A} \quad \textbf{Formule II.1}$$

Δf = variation de fréquence,
 f_0 = fréquence d'oscillations,
 Δm = variation de la masse,
 A = surface des électrodes

II.3.1.1 Les capteurs microbalances à quartz

Ces capteurs sont principalement constitués d'un disque résonateur sur lequel est déposé une couche de polymère servant de matériau actif (figure II-3). De part et d'autre de ce disque, sont disposées des électrodes de métal par l'intermédiaire desquelles sera appliqué un signal oscillant [69].

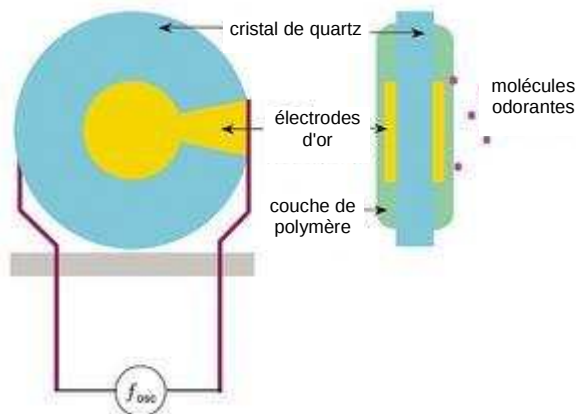


Figure II – 3 :

Capteur micro balance à quartz (QMB) [95]



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. La fréquence de fonctionnement est typiquement de 5MHz. 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 [70].

II.3.1.2 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 II-4).

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 variations de la fréquence d'oscillation [71].

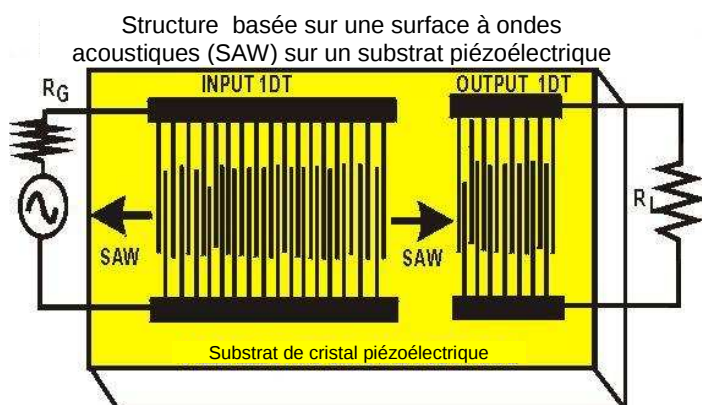


Figure II – 4 :

Capteur à onde acoustique de surface [96]



Ces capteurs ont les mêmes avantages principaux que les capteurs microbalances à quartz, à la différence qu'ils peuvent fonctionner à des fréquences plus élevées (plusieurs centaines de Mégahertz, typiquement 400 MHz). Cependant le principal désavantage vient de leur instrumentation complexe [72, 70].

II.3.2. Les capteurs de type MOSFET

Il s'agit d'un transistor de type MOS dont une fine couche isolante (SiO_2) surmonte le canal (Source-Drain) et la métallisation qu'elle porte constitue la grille qui est l'électrode de contrôle de la conductivité du métal (figure II-5). Cette structure est normalement bloquée : aucun courant ne peut traverser le canal entre source et drain. Avec l'application entre la grille et la source d'une tension $V_{GS} > V_T$ (V_T : tension de seuil), la densité d'électrons devient supérieure à la densité des trous, et la circulation d'un courant I_{DS} entre source et drain devient alors possible [69, 70].

Dans le cas des capteurs de gaz MOSFET, la métallisation du MOS est remplacée par une membrane chimique sensible aux espèces gazeuses à analyser. La tension de seuil V_T devient dans ce cas une fonction des caractéristiques chimiques du gaz présent ($V_T = V_{T0} + \psi$) où V_{T0} ne dépend que de la constitution du transistor MOS, et ψ est le potentiel interfacial dépendant de la nature et de la concentration du gaz, il en est donc de même pour le courant I_{DS} .

Bien qu'ils puissent avoir des sélectivités et sensibilités optimisées avec l'avantage d'être fabriqués par des procédés de circuits intégrés, ces capteurs sont très peu utilisés dans les applications commerciales du nez électronique.

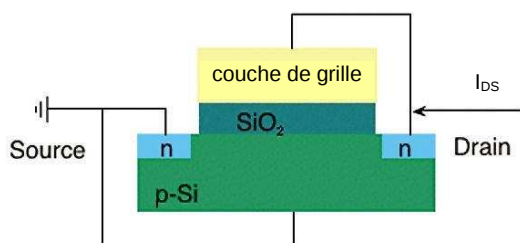


Figure II – 5 :

Capteur de type MOSFET [95]



II.3.3. Les capteurs à fibre optique

Une fibre optique est recouverte d'une couche (revêtement) apte à absorber le gaz à analyser. Une lumière incidente (I_i) se propage dans la fibre optique [69]. La majeure partie de cette onde reste confinée dans celle-ci, cependant une fraction du rayonnement s'échappe et peut réagir avec la fine couche absorbante. Cette interaction diminue l'intensité lumineuse (I_s) d'autant plus fortement que la concentration du gaz à analyser est plus élevée (figure II-6).

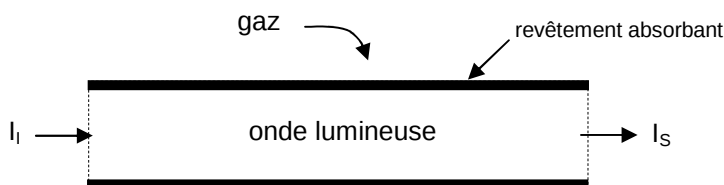


Figure II - 6 :

Capteur à fibre optique

Nous notons qu'il existe aussi des capteurs à fibre optique, pour lesquels le matériau actif est déposé sur l'une des extrémités de la fibre. En présence d'un gaz, ce matériau va absorber les molécules de gaz, entraînant une modification des propriétés de l'onde réfléchie par l'extrémité sensible au gaz (polarisation) en fonction de la concentration. La première extrémité, d'où part l'onde incidente, sert aussi de récepteur de l'onde réfléchie (figure II-7).

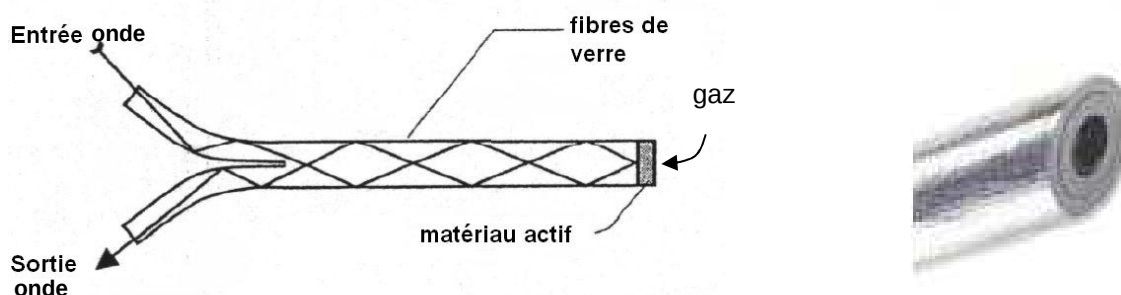


Figure II – 7 :

Capteur à fibre optique [96]

Compte tenu de leur 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 un coût de fabrication élevé et une durée de vie limitée, en font des éléments peu utilisés pour des applications commerciales courantes.



II.3.4. Les capteurs à variation de conductivité

Les capteurs à variation de conductivité sont principalement de deux sortes : les capteurs à oxydes métalliques (MOS : Métal Oxide Sensors) et les capteurs à base de polymères conducteurs (CP : Conducting Polymers). Leurs principales caractéristiques sont les suivantes :

II.3.4.1 Les capteurs à base d'oxydes métalliques

Ce sont les plus couramment utilisés dans des applications capteurs intelligents de type nez électronique [69]. Ils se composent essentiellement d'un matériau semi-conducteur (oxydes de zinc, d'étain, de titane, de tungstène, d'iridium, ...) auquel on a ajouté 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 se trouve une résistance chauffante (figure II-8) 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.

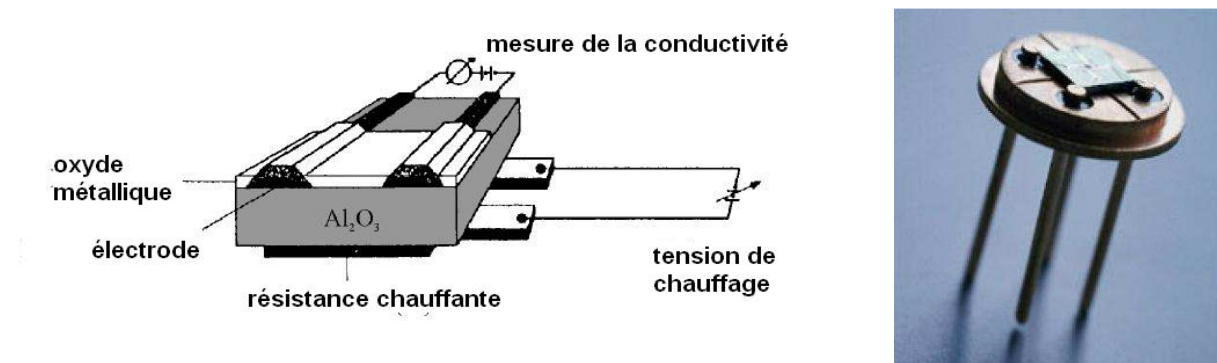


Figure II – 8 :

Capteur à oxyde métallique semi-conducteur [95]

Avec ces capteurs, lorsque le gaz atteint la surface du matériau actif, la résistance entre les électrodes de métal change proportionnellement avec la concentration de gaz. Ces capteurs sont malheureusement sensibles à l'humidité [79-81], 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.

II.3.4.2 Les capteurs à base de polymères

Ils sont aussi très utilisés dans des applications « nez électronique ». Comme précédemment, ils se composent essentiellement d'un matériau actif déposé sur un substrat entre deux électrodes de métal (figure II-9). Cette fois, le matériau actif est un polymère conducteur de la famille des poly-pyrroles, des thiophènes ou des indoles. 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 oxydes métalliques [69, 76].

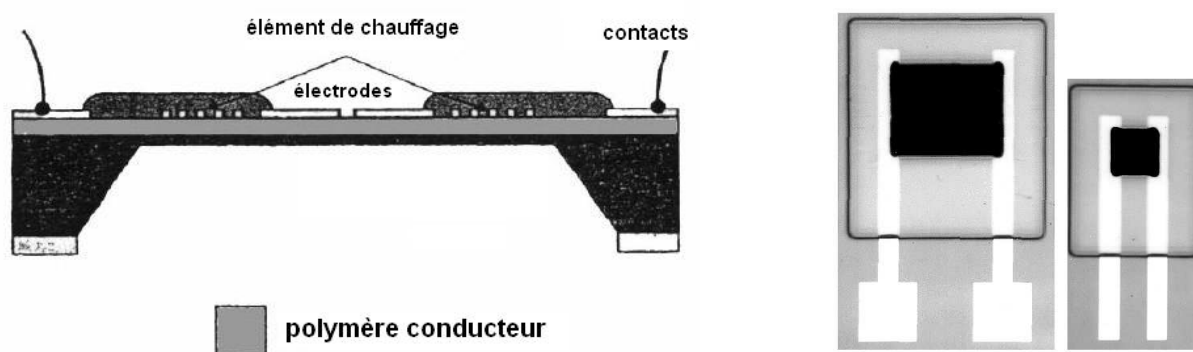


Figure II – 9 :
Capteur à base de polymère [97]



Type de capteur	Les capteurs à variation de conductivité		Les capteurs à quartz piézoélectrique		Les capteurs à effet de champ (MOSFET)	Les capteurs à fibres optiques
	Les capteurs à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs (MOS)	Les capteurs à polymères conducteurs	Les capteurs microbalances à quartz (QMB)	Les capteurs à ondes acoustiques de surface (SAW)		
Substrat	Céramique	Silicium	Quartz	Quartz	Silicium	fibres de verre
Matériau de la couche sensible	SnO ₂ , WO ₃ , ZnO dopé avec Pt, Pd	pyrrol, indole, thiophènes, furannes	Silicone, Glycol	Selon gaz Par exemple NO ₂ : Fe – Phtalocyanine	platine	-
Valeur de mesure	Résistance électrique / conductivité variable		Fréquence		Variation de tension	modification des propriétés de l'onde d'excitation
Température d'exploitation	200 – 500°C	température ambiante	température ambiante – 100°C	température ambiante	température ambiante	température ambiante

Tableau II.3 : Les différents types de capteurs de gaz

II.3.5. 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 [76, 78, 79]. 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 permettant une représentation graphique des observations en familles de données dans le meilleur espace réduit à des méthodes de discrimination qui donnent des règles de séparation de groupes de données préétablis et qui permettent ainsi l'identification d'atmosphères gazeuses inconnues constituant des échantillons-tests.



II.4. Méthodes d'analyse et de classification

La classification des échantillons est la recherche des structures dans des données [90]. Les méthodes de reconnaissances sont appliquées dans de nombreux domaines tels que l'identification des processus, la comparaison d'images, la biométrie, la prévision météorologique, l'enregistrement d'une écriture et l'assurance de la qualité.

Le déroulement de l'identification d'un échantillon se fait selon différentes étapes.

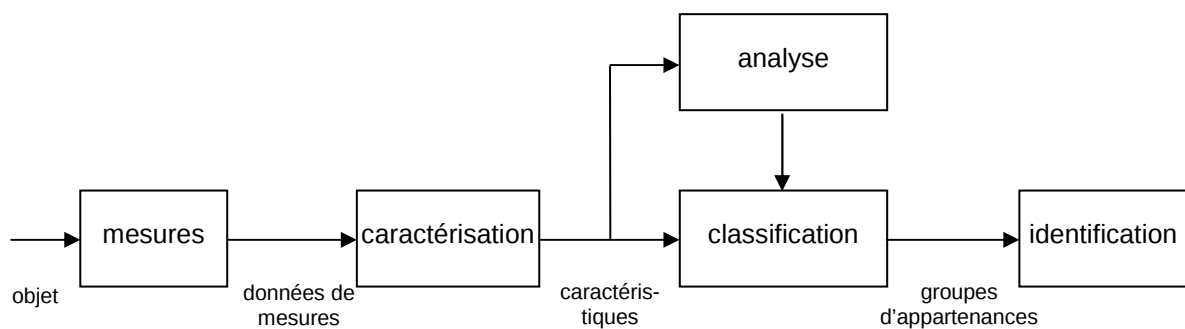


Figure II – 10 :

Modèle général d'identification d'un échantillon

La figure II-10 montre la démarche générale de l'analyse et l'identification d'un échantillon. La première étape consiste en la saisie et l'analyse des données qui sont traitées en vue de leur exploitation. Cela permet une diminution des parasites ou des données fausses.

La deuxième étape correspond à la recherche des variables représentatives, caractérisant les mesures. Cela se fait généralement de façon empirique par des méthodes qui se basent sur l'expérience et l'intuition. Il y a peu de méthodes purement analytiques [91]. La question « quelles sont les caractéristiques essentielles ? » dépend de l'application. La recherche des paramètres les plus pertinents permet de réduire les données en prenant en compte les informations essentielles, ce qui est très important pour une identification efficace. On désire donc avoir un nombre de paramètres représentatifs réduit mais qui doivent bien décrire le problème à résoudre.

A partir des paramètres représentatifs obtenus on réalise une analyse qui donne des règles de classification. Dans un premier temps, on peut décider quelles caractéristiques sont utiles ou non, en effectuant une classification qui rassemble les données d'entrée dans leur groupe d'appartenance.



Dans cette partie, nous présentons un aperçu sur des méthodes mathématiques qui sont souvent utilisées, en particulier l'analyse en composantes principales, qui est la plus utilisée, mais aussi l'analyse factorielle discriminante que nous appliquons dans notre système, et les réseaux de neurones.

II.4.1. Analyse en Composantes Principales (ACP)

L'analyse en composantes principales fut créée par K. Pearson en 1901, puis intégrée à la statistique mathématique par H. Hotelling en 1933. Cette technique permet de réduire un système complexe de corrélations en un plus petit nombre de dimensions. On dispose d'un tableau de valeurs composé de n lignes et de p colonnes représentant respectivement les individus et les variables. On se place ainsi dans l'espace R^p où les points représentent les individus dont les composantes sont les variables. Les dimensions n et p sont tellement importantes que l'on ne peut interpréter directement les tableaux.

Ainsi on cherche à visualiser le nuage de points dans R^p par sa projection dans un sous-espace de plus faibles dimensions (2 ou 3) de sorte que cette vision représente au mieux la distribution des points du vrai nuage.

Soit l'exemple de la figure II-11 où $p = 2$ et $n = 5$. Considérons les axes f_1 et f_2 . Projétons les 5 points sur les axes du sous-espace f_1 ou f_2 de dimension 1.

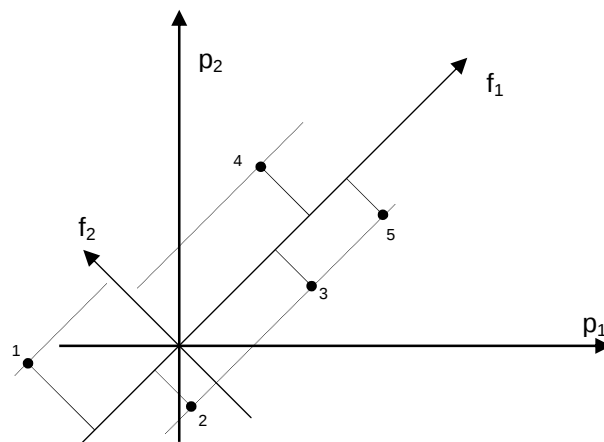


Figure II – 11 :

Analyse en Composantes Principales



Les figures II-12 a et b représentent ces projections.

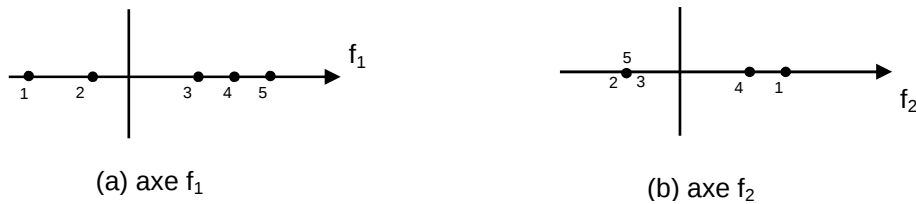


Figure II – 12 :

Projections des points sur f_1 et f_2

Il semble évident que la représentation de la distribution des points sur l'axe f_1 est plus conforme à la réalité que la distribution de l'axe f_2 . L'objectif de l'ACP est de projeter le nuage de points sur les axes principaux (2 ou 3) avec un minimum de déformation. La visualisation de cette projection des individus permet d'avoir une vue d'ensemble sur tous les points individus (observations) et de pouvoir alors approcher l'existence d'éventuels groupes d'individus. Une fois qu'on a réussi à différencier les groupes, il faudrait prendre une décision quand une mesure inconnue apparaît avec ses paramètres. C'est son inconvénient puisqu'elle ne donne qu'une représentation géométrique. Pour pouvoir utiliser une règle de décision il faut utiliser des méthodes ayant également une finalité décisionnelle.

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 [125]. Ceci lui donne l'avantage de s'affranchir d'éventuels problèmes d'échelle de mesure.

De plus, grâce à l'ACP, on peut mettre en évidence la proximité entre deux points-variables en terme de corrélation. Ainsi, un coefficient de corrélation faible 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 cette méthode. Nous utiliserons cette technique pour étudier la corrélation entre les différents capteurs de gaz utilisés, afin d'envisager certains remplacements de capteurs.



II.4.2. Analyse Factorielle Discriminante

L'Analyse Factorielle Discriminante (AFD) est basée sur le même principe que l'ACP. Les points individus sont repérés dans l'espace R^p . Le but de l'ACP était de trouver une visualisation des individus aussi proche que possible de la distribution originale du nuage de points, alors que dans l'AFD chaque individu appartient à une classe définie a priori et nous recherchons un ou plusieurs plans discriminants qui différencie le plus possible, en classes disjointes, les groupes d'individus similaires.

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 II-13).
- 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 II-13).

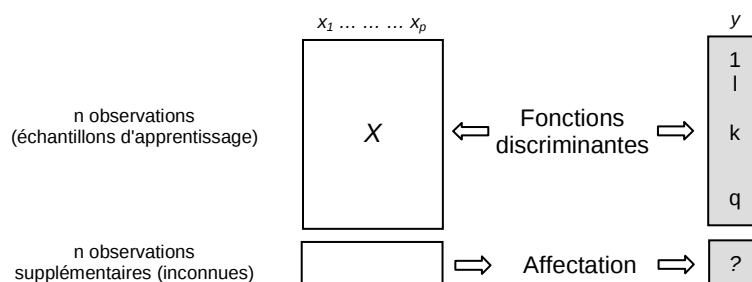


Figure II - 13 :

Principe de l'Analyse Factorielle Discriminante

II.4.2.1 Ordre descriptif

Elle nécessite de calculer de nouveaux caractères qui sont des combinaisons linéaires des p variables. Le but est 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 différents possibles pour les individus appartenant à des groupes distincts. Pour cela, la première combinaison linéaire sera celle dont la variance entre les classes (variance interclasse) est



maximale et la variance à l'intérieur des classes (variance intra-classe) est minimale. 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 II-14).

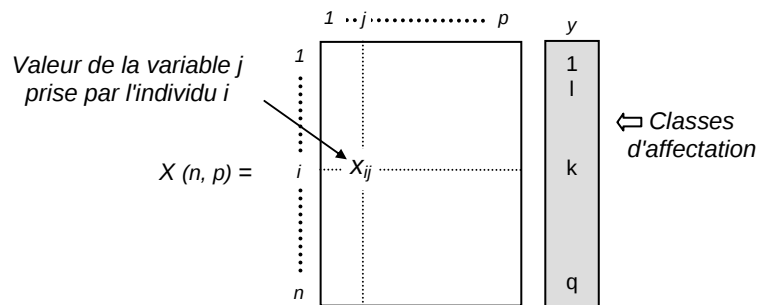


Figure II - 14 :

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:

$$V = {}^t X.X \quad \text{Formule II.2}$$

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 :

$$V = W + B = Cte \quad \text{Formule II.3}$$

La variance d'un caractère se décompose donc en une 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.

Cette méthode permet de définir l'axe factoriel, c'est-à-dire la forme linéaire qui discrimine au mieux l'ensemble des classes d'individus. Pour cela, elle 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, elle maximise alors le rapport entre la variance inter-classe et la variance totale :

$$\max \left(\frac{{}^t u B u}{{}^t u V u} \right) \quad \textbf{Formule II.4}$$

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, c'est-à-dire, les $q-1$ axes factoriels discriminants. Ainsi, par exemple, 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.

II.4.2.2 *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 [123]. Pour cela, il existe plusieurs règles. Une règle simple consiste à choisir la classe dont le centre de gravité est le plus proche du point-individu (fonction canonique discriminante). 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 (fonction de Fisher) 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 [122].

Fonction discriminante canonique

L'analyse canonique consiste à créer des combinaisons linéaires entre un ensemble de n individus caractérisés par p variables, et q classes. Dans le cas des fonctions discriminantes canoniques, chaque classe est identifiée par la projection de son centre de gravité sur les $(q-1)$ axes factoriels définis préalablement.



Ainsi, pour le classement d'un point individu inconnu on choisit, comme classe d'appartenance, celle dont le centre de gravité est le plus proche de ce point, en utilisant une métrique de distance. Ceci est représenté sur l'exemple suivant, qui consiste à classer un échantillon inconnu de gaz dans une des trois classes H_2S , NO_2 et SO_2 . Chaque individu des échantillons d'apprentissage est caractérisé à partir de 9 variables ($P_1, \dots, P_9$).

Le tableau II.3 montre les coefficients (C_x et C_y) des fonctions discriminantes canoniques non standardisées, obtenus après l'analyse des données d'apprentissage. Dans ce cas nous avons deux axes factoriels (x et y).

C_x	C_y	
1	0,5	(P_1)
3	1	(P_2)
-2	-1	(P_3)
1	-3	(P_4)
0,5	2	(P_5)
-3	2	(P_6)
1	1	(P_7)
2	-1	(P_8)
-1	2	(P_9)
4	1	(Constante)

Tableau II.3 : Coefficients canoniques

La projection sur les 2 axes factoriels du point-individu inconnu (p_x et p_y), caractérisé également par 9 variables, est alors obtenue à l'aide de la formule suivante:

$$p_x = const_x + \sum_i^m C_x^i \cdot P_i \quad \text{Formule II.5}$$

$$p_y = const_y + \sum_i^m C_y^i \cdot P_i$$

m = nombre des paramètres,

C_x, C_y = coefficients canoniques,

P_i = paramètres de l'individu inconnu,

$const_x, const_y$ = constantes

Soit un individu caractérisé par les valeurs suivantes présentées dans la matrice P:



$$P = \begin{bmatrix} -1 \\ 2 \\ 3 \\ 1 \\ -2 \\ 1 \\ 2 \\ -2 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Nous obtenons les coordonnées de sa projection sur les axes factoriels par le produit de la matrice P et la matrice des coefficients canoniques C :

x	y
-3	2,5

L'AFD fournit également la projection sur les axes factoriels des barycentres de chacune des classes. Soit par exemple :

	x	y
H ₂ S	2	-4
NO ₂	-3	5,5
SO ₂	6	3

Pour déterminer les distances du point inconnu aux barycentres de chaque classe, nous utilisons la distance euclidienne et nous comparons les trois valeurs obtenues afin d'établir l'affectation du point inconnu.

$$d^2 = x^2 + y^2 \quad \text{Formule II.6}$$

Comme nous pouvons le voir sur la figure II-15, la plus petite distance est trouvée entre le point-inconnu et le groupe NO₂. Ce gaz est donc identifié.

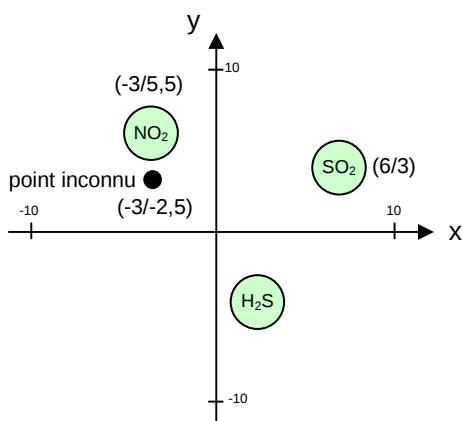


Figure II - 15 :

Résultat obtenu à l'aide des fonctions discriminantes canoniques



Fonction de Fisher

L'analyse discriminante de Fisher part de la connaissance de la partition en classes des individus d'une population et cherche les combinaisons linéaires des variables décrivant les individus qui conduisent à la meilleure discrimination entre les classes. L'idée de Fisher a été de créer une méthode pour choisir entre les combinaisons linéaires des variables celle qui maximise l'homogénéité de chaque classe.

Les fonctions linéaires de Fisher sont déterminées à partir des coefficients (coefficients de Fisher) issus de l'analyse d'une base d'apprentissage. Nous utilisons le même exemple que précédemment, soit trois classes de gaz avec chaque individu défini à l'aide de 9 variables. Chaque classe d'individus est ainsi représentée à l'aide de 9 coefficients C_{ij} (Tableau II.4).

	H ₂ S	NO ₂	SO ₂	
C =	-2	1	2	(P ₁)
	-1	-2	1	(P ₂)
	-5	1	3	(P ₃)
	-3	2	-1	(P ₄)
	-1	-4	-3	(P ₅)
	3	1	-2	(P ₆)
	2	-2	1	(P ₇)
	-1	-1	1	(P ₈)
	1	1	3	(P ₉)
	4	3	-7	(Constante)

Tableau II.4 : Coefficients de Fisher

L'affectation d'un échantillon inconnu, également caractérisé par 9 variables (P_j), se fait en calculant sa probabilité d'appartenance f_j à chacune des classes prédéfinies, à l'aide de la formule suivante :

$$f_i = \sum_{j=0}^{p+1} C_{ij} \cdot P_j \quad \text{Formule II.7}$$

(C_{ij} = coefficients de Fisher, P_j = paramètres de l'individu inconnu)

Nous obtenons le résultat suivant :



f_1 (H ₂ S)	f_2 (NO ₂)	f_3 (SO ₂)
3	11	8

La valeur maximale des f_i indique alors la classe d'appartenance de l'échantillon. Dans le cas de cet exemple, nous trouvons le groupe NO₂.

L'analyse discriminante de Fisher offre l'avantage d'être simple et rapide. Nous l'utiliserons plus tard pour piloter l'unité de traitement (microcontrôleur) afin d'identifier la nature des atmosphères gazeuses. Par contre l'analyse canonique, qui permet une estimation des concentrations non utilisées en apprentissage, sera utilisée pour la quantification des atmosphères gazeuses identifiées.

II.4.3. Réseaux neuronaux

Comme son nom l'indique, le schéma des réseaux neuronaux s'inspire du mode de fonctionnement du système nerveux. Il y a des milliards de neurones dans un cerveau humain (de l'ordre de $2 \cdot 10^{12}$). Chaque neurone possède plusieurs entrées, à chacune d'entre elles on affecte un poids, et une sortie. A chaque entrée peuvent être connectées plusieurs sorties vers d'autres neurones. La sortie est calculée à partir des entrées et des poids synaptiques. Une fonction d'entrée calcule le potentiel du neurone, celui-ci est très souvent la somme pondérée (par son coefficient) des entrées, augmentée d'un seuil. Une fonction de transfert génère alors la sortie grâce à ce potentiel. Cette fonction de transfert est très importante, et détermine le fonctionnement du neurone et du réseau. Elle peut prendre de nombreuses formes, linéaire, binaire, saturée ou sigmoïdale.

L'inconvénient d'un réseau neuronal, qui a en général une grande taille, est d'être difficilement implantable dans un microcontrôleur parce qu'il requiert un temps de calcul lié au nombre important d'opérations à réaliser. De plus, ces méthodes ne permettent pas une visualisation des mesures, ce qui peut être un inconvénient en phase de développement d'un système.



II.5. Applications

Les nez électroniques sont utilisés dans de nombreuses situations de la vie quotidienne [73]. Nous les trouvons par exemple dans les contrôles de qualité de l'industrie agroalimentaire. Les directives de l'Union Européenne au sujet des odeurs et des emballages des produits alimentaires ont trouvé ici de nouveaux débouchés [53]. Une application intéressante est constituée par le contrôle automatique des procédés comme le brassage de la bière, les fermentations et la maturation des fromages ou des autres produits. Les nez électroniques peuvent aussi analyser si les emballages de l'industrie d'alimentation et de ses étiquettes sont bien certifiés pour l'alimentation. Un autre domaine est le contrôle de la qualité de l'air dans un endroit précis. Cette application est intéressante pour des sites industriels, dans lesquels la contamination de l'air ambiant par des gaz ou de la poussière est probable. Des projets de l'aérospatiale pour compléter des systèmes "air monitoring" des appareils de vols concernent également les nez électroniques.

L'essentiel de la recherche est basé sur la comparaison des odeurs. Pour atteindre cette cible, il faut pouvoir classifier les odeurs sous forme de banque de données. Il n'est pas possible de réaliser cette tâche avec du personnel, à cause de la forte subjectivité du nez humain.

Les prochains exemples d'application réelle vont donner un aperçu des domaines dans lesquels les nez électroniques pourront être utilisés. Nous voyons le grand nombre de chercheurs qui travaillent sur le développement des nez électroniques.

II.5.1. Application dans l'industrie agroalimentaire

Les nez électroniques vont prendre une place importante dans l'industrie pour le contrôle de qualité et le développement des produits [51]. Il en va de même pour les produits d'alimentation. L'odeur d'un produit alimentaire est générée par plusieurs substances chimiques, leur combinaison détermine le caractère individuel de chaque produit. Pour le développement d'un nouveau produit alimentaire, il est important de pouvoir mesurer exactement le développement de l'arôme, et donc la qualité du goût.



II.5.1.1 Détection du mûrissement des fruits

Pour les producteurs de fruits il est important de déterminer le mûrissement des fruits avant la récolte pour que ceux-ci puissent être stockés [50]. L'uniformité du mûrissement d'une charge est un facteur de qualité essentiel pour le consommateur. Traditionnellement on goûte les fruits pour voir si ceux-ci sont mûrs. Mais cette méthode détruit le fruit testé et le résultat est très subjectif. L'analyse chimique, par contre, est une méthode inefficace et chère. L'application d'un nez électronique portable présente donc la possibilité d'avoir un indicateur qui montre de façon simple l'état du mûrissement des fruits.

II.5.2. Application en médecine

II.5.2.1 Dépistage du cancer

Avec l'aide d'un nez électronique on a trouvé une nouvelle méthode de dépistage du cancer de la vessie qui reconnaît en une heure dans l'urine une protéine qui prouve la présence d'une tumeur. Pour l'instant les tests sont faits en laboratoire. Une difficulté est que des saignements et des inflammations peuvent cacher éventuellement l'existence de tumeurs. Un deuxième contrôle est donc nécessaire.

Des tests ont été pratiqués sur 1300 personnes qui avaient un risque de cancer et les chercheurs ont pris des échantillons d'urine. La moitié des échantillons furent employés pour le test d'après la protéine NMP22 à l'aide du nez électronique. La combinaison d'une endoscopie de la vessie et d'un test NMP22 du nez électronique a permis de reconnaître 93,7% de la maladie. En comparaison, 88,6% de reconnaissance correspondent à l'endoscopie de la vessie seule.

Le système emploie des capteurs polymères avec un réseau neuronal pour la détection de ce genre de cancer [68].



II.5.2.2 Reconnaissance du cancer du poumon

Un nez électronique a été développé afin de dépister le cancer du poumon en étudiant la respiration du patient. Celui-ci pourra détecter le cancer à un stade précoce chez les patients à risque. L'appareil réagit à un mélange constitué d'alcaloïdes et de dérivés de benzole contenu dans la respiration du patient [58]. Durant cette étude les chercheurs ont établi un profil de 60 échantillons de respiration. Il s'agissait de 35 patients qui avaient une tumeur du poumon et de 25 autres personnes. Chaque test ne durait pas plus d'une minute et avait un résultat de 100% de détection mais pour que chaque tumeur soit reconnue à un stade précoce, il faut augmenter la sensibilité de l'appareil. L'utilisation d'un nez électronique serait une amélioration, car pour l'instant les médecins utilisent une bronchoscope, pour pouvoir regarder les poumons des patients. En plus ils prennent des échantillons de celui-ci pour une biopsie [66].

Ce nez électronique contient huit capteurs à quartz microbalance [67]. Une autre approche se base sur des capteurs biologiques [85].



Figure II – 16 :

Une application d'un nez électronique
pour détecter du cancer de poumon [67]

II.5.2.3 Reconnaissance de microbes dans le sang

Des nez électroniques ont permis aussi de reconnaître les microbes dans le sang [57]. Cette méthode de mesure pourrait détecter les gaz micro organiques plus vite qu'un simple test de laboratoire : le nez livre après 24 heures son résultat, or en ce moment les laboratoires



ont besoin de 48 heures pour trouver les microbes dans le sang. Les bactéries infectieuses connues E.coli et staphy ont aussi été reconnues. Un nez électronique qui pourrait reconnaître la bactérie de la tuberculose (T.B.) est au stade de la recherche.

A long terme il serait possible de faire une prise de sang à un patient et à l'aide d'un nez électronique de dépister les microbes. En effet la détection des gaz n'est possible que si des souches sont cultivées. En ce moment le sang doit être cultivé durant 24 heures pour pouvoir développer des bactéries qui grandissent suffisamment pour dégager un gaz reconnaissable.

II.5.3. Application dans l'industrie de l'automobile

II.5.3.1 *Contrôle de qualité de l'odeur des voitures nouvelles*

Dans le passé les pièces détachées étaient stockées plusieurs jours avant qu'une voiture ne soit construite. Cela constituait assez de temps pour bien aérer. Aujourd'hui les pièces sont acheminées jusqu'à la chaîne de montage. A cause des délais de livraison on n'a plus le temps d'aérer les voitures. De plus de nouveaux matériaux plus faciles à travailler dégagent des odeurs désagréables, qui sont souvent sujettes à des réclamations. Le client accepte les odeurs des nouvelles voitures jusqu'à un certain point, qui montre que la voiture est neuve. C'est pourquoi il est important de définir les odeurs et d'avoir des méthodes pour vérifier les pièces avant de les assembler.

Un constructeur d'automobile utilise un nez électronique pour valider l'odeur de ses voitures neuves [59]. L'appareil consiste en douze capteurs polymères, avec un prix de 75.000 euros [65].

II.5.3.2 *Dépistage de l'usure de l'huile des moteurs*

La production d'huile végétale est bien plus chère que celle de l'huile minérale. Mais à long terme les huiles à base de plantes ont des atouts, comme leur longévité. Leur défaut est que dans leur manipulation elles ont des processus de vieillissement différents. C'est pour



cette raison que ces composants écologiques ne sont pas utilisés plus souvent. Une équipe de recherche est en train de construire un nez électronique qui surveille la qualité de l'huile moteur pendant que celui-ci tourne [60], et mesure le vieillissement de l'huile. En plus il peut reconnaître à temps l'introduction d'eau dans un appareil hydraulique. La méthode actuelle qui consiste à prendre des échantillons à un intervalle régulier et de les envoyer dans un laboratoire est beaucoup plus chère.

Les liquides de pression dans les appareils hydrauliques doivent comme l'huile de moteur des voitures être changés à intervalle régulier. Actuellement le jour de la vidange se base sur l'expérience. Là aussi, on est sur le point de construire un nez électronique qui va pouvoir déterminer la qualité de l'huile en mesurant son processus de vieillissement. La vidange se fera seulement si nécessaire, on augmente ainsi la sécurité du moteur et en diminuant le coût. Comme cela l'huile pourra être employée jusqu'à la limite de ses capacités.

II.5.3.3 *Dépistage d'incendie dans les avions*

Un constructeur d'avion a chargé une entreprise de construire un nez électronique qui puisse détecter les incendies [64]. Cette sorte de capteurs existe déjà mais ils ne sont pas stables dans le temps et consomment beaucoup d'énergie. Les alarmes d'incendies ordinaires ne peuvent donner qu'une réponse Oui ou Non. Si le pilote voit l'alarme, il déclenche les extincteurs, ce qui provoque un coût important. Un appareil petit, robuste et de faible consommation constituait les exigences pour la nouvelle alarme d'incendie de l'Airbus. Les critères sont de pouvoir distinguer plusieurs phases, de l'étincelle, à la phase de chaleur jusqu'au feu lui-même.

II.5.4. Application dans le domaine de l'écologie

II.5.4.1 *Bien doser le nitrate de calcium dans les stations d'épuration*

Il est de plus en plus difficile de fournir de l'eau de bonne qualité et en grande quantité [62]. La ville de Vienne désire un système qui puisse mesurer les odeurs des égouts. La cible est de diminuer les coûts et d'économiser en dosant exactement les nitrates de calcium



nécessaires pour diminuer les odeurs des égouts. Après des mesures de plus de trois mois sur un réseau communal on a constaté que les mesures ont eu une grande dynamique [63]. On a ainsi constaté que l'émission des odeurs a varié dans des proportions beaucoup plus importantes que ne le laissait supposer les résultats obtenus par les méthodes classiques de l'olfactométrie.

II.6. Conclusion

La revue non exhaustive que nous avons menée sur les besoins de détection et d'analyse des odeurs montre que cette problématique revêt une importance majeure et qu'elle intéresse de multiples secteurs. En outre nous avons perçu qu'il existe également une nécessité de performances et d'optimisation des appareillages. Aussi nous paraît-il évident que la conception et la réalisation de dispositifs adaptables, automatisés, peu onéreux, de faible consommation et transportables devraient apporter des réponses intéressantes à ces besoins.

Cette étude bibliographique nous permet de fixer un cadre suffisamment précis pour la conception d'un nez électronique évolué présentant la particularité d'être un système à la fois intelligent et portable.



CHAPITRE III:

CONCEPTION DU NEZ ELECTRONIQUE



III. Conception du nez électronique

III.1. Introduction

Dans le chapitre I nous avons mis en évidence le besoin croissant des systèmes de détection de gaz, capables de répondre à des mélanges gazeux complexes. Dans le chapitre II, a été présenté le principe d'un nez électronique qui offre une nouvelle approche pour correspondre aux critères de flexibilité et de mobilité très souvent requis, avec un prix abordable.

La conception d'un système commence par l'énumération des tâches que doit accomplir l'appareil. Nous avons pour objectif de développer un nez électronique portable, capable de détecter plusieurs gaz polluants (H_2S , NO_2 et SO_2) proches des sources d'émission, et que l'on peut déplacer dans la zone d'étude. L'appareil doit être facilement adaptable pour la détection d'autres compositions gazeuses ou odeurs.

Nous décrivons d'abord dans ce chapitre les critères qui constituent le cahier des charges. Nous en déduisons les propriétés et caractéristiques des éléments constitutifs de notre système (matériaux, composants) ainsi que l'assemblage adéquat des composants. Puis nous passons au choix de ces composants ainsi qu'à l'élaboration du logiciel d'application de l'appareil.

III.2. Définition des critères pour le nez électronique portable

III.2.1. Capteurs de gaz

Capteurs à oxydes métalliques

Les capteurs les plus couramment utilisés dans les nez électroniques sont les capteurs polymères, les capteurs à quartz piézoélectriques et les capteurs à oxydes métalliques. Ces derniers ont l'avantage d'être stables et très sensibles. Les capteurs à oxydes métalliques sont commercialement disponibles pour une large gamme de gaz et peuvent être achetés à un prix relativement faible. Cela correspond bien à nos critères d'adaptabilité aisée et de coût réduit (III.2.3). Par contre ces capteurs sont facilement influençables par l'humidité. Cet inconvénient peut être compensé par la prise en compte dans la phase d'apprentissage du



comportement des capteurs à différents taux d'humidité. De plus, le manque de sélectivité devient un avantage en choisissant des capteurs à sensibilité croisée (III.3).

Gaz cibles : NO₂, SO₂ et H₂S en faibles concentrations

Les gaz polluants atmosphériques SO₂, NO₂ et H₂S, dont nous avons décrit les propriétés, conviennent bien au développement et à la validation de notre nez électronique. Ils ont des réactions antagonistes sur la couche sensible des capteurs, SO₂ et H₂S présentent un effet réducteur, NO₂ un effet oxydant [100]. Nous avons choisi de travailler avec des concentrations proches de celles des sources émissives (H₂S 1 à 7ppm, NO₂ 1 à 5ppm et SO₂ 5 à 20ppm).

Emploi d'une matrice de capteurs

Un des critères de notre cahier des charges est de travailler avec une matrice de capteurs. Nous avons vu que, afin de permettre au mieux la discrimination d'une substance gazeuse appartenant à un mélange de nature déterminée, les capteurs doivent être choisis avec une sensibilité croisée adéquate. L'ensemble des réponses obtenues pour chacun des capteurs formera ainsi une empreinte caractéristique qui permettra, après un apprentissage, l'identification d'une atmosphère gazeuse à l'aide de méthodes de reconnaissance.

III.2.2. Distribution des gaz dans l'enceinte

Dispositif de distribution

Il existe principalement deux méthodes pour amener le gaz sur les capteurs disposés dans une enceinte : dynamique ou statique [101].

"Dynamique" signifie qu'il y a un passage continu et ininterrompu du mélange gazeux dans un intervalle de temps défini [102]. Au contraire un système "statique" signifie que l'atmosphère à étudier, après introduction à l'aide d'une seringue, remplit une enceinte où se trouvent les capteurs de gaz. Dans ce cas, il est nécessaire qu'un ventilateur crée un équilibre entre les constituants de l'atmosphère [103].

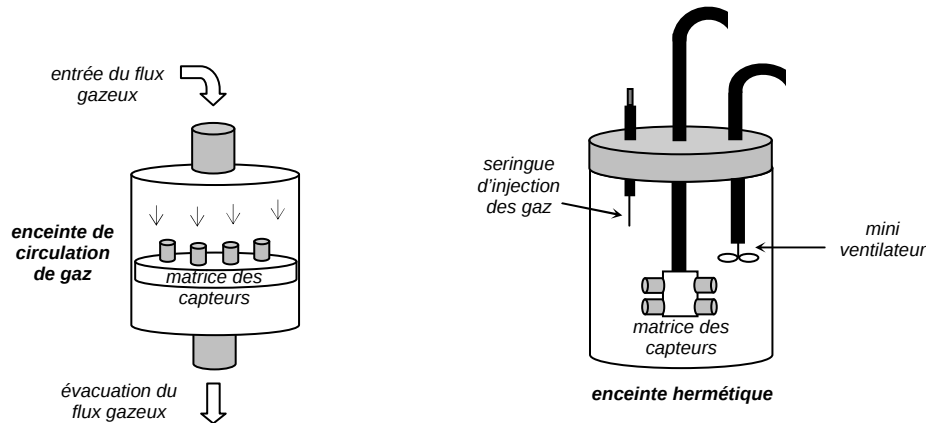


Figure III -1 :

Principaux dispositifs
dynamique (à gauche) statique (à droite)

La méthode dynamique permet de mieux éviter le problème d'intoxication des capteurs par les gaz en minimisant les problèmes d'absorption, de désorption sur les parois et les temps de réponse des capteurs. Nous choisissons donc comme dispositif un système dynamique.

Forme de la boîte et arrangement des capteurs

Afin d'assurer une même exposition au gaz pour tous les capteurs, la forme de la cellule contenant les capteurs joue un rôle important. Une boîte de section rectangulaire ne convient pas à ce critère contrairement à une forme de section circulaire qui permet un flux homogène sur tous les capteurs. Ainsi en disposant les capteurs de gaz circulairement nous pouvons atteindre une distribution égale du flux sur tous les capteurs.

Générateur du flux gazeux

Une micropompe constitue le "générateur de flux". De son emplacement dépend une exposition homogène ou non. Si la pompe se trouve à l'entrée de la cellule, l'air va "souffler" sur les capteurs. En raison de la pression différentielle cette configuration engendre une tuyère et risque d'occasionner des tourbillons. De plus, l'air n'est pas guidé et cherche la sortie de manière incontrôlée (figure III-2 à gauche). Etant à l'entrée, le générateur peut ainsi engendrer des salissures. Tous ces problèmes influenceront les mesures d'une manière incontrôlée [104].

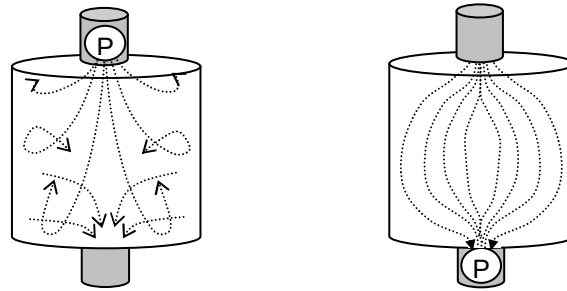


Figure III - 2 :

Position du générateur de flux
soufflant (à gauche), aspirant (à droite)

Par contre, si le générateur de flux se trouve à la sortie, il aspire l'air ambiant avec un écoulement simple (figure III-2 à droite). Il y a un point fixe à l'entrée et à la sortie. Cela évite les tourbillons perturbateurs. De plus il est important que le flux gazeux entre dans la cellule verticalement pour éviter qu'il y ait une influence de la gravité sur le flux.

Le débit du générateur de flux ne doit pas être trop lent, mais non plus requérir trop d'énergie ni trop refroidir les capteurs de gaz. Un flux de 200ml/min convient bien à ce souhait ; nous envisageons donc son utilisation sur site réel.

Optimisation du trajet du flux

Les composants placés à l'intérieur de la cellule ne doivent pas gêner le flux gazeux. Ainsi il ne faut pas opposer l'air à de grandes surfaces qu'il ne peut pas traverser, et pour cela il est nécessaire d'éviter une accumulation des obstacles du flux lors de la construction des parties internes.

III.2.3. Critères de construction

Adaptabilité aisée

Une condition pour que le système soit adaptable à d'autres applications est de pouvoir échanger aisément un ou plusieurs capteurs afin de tenir compte des gaz à détecter. Le chapitre II a montré les domaines d'applications envisageables (médecine, agroalimentaire, sécurité industrielle, ...) qui correspondent à des gaz différents et donc à des capteurs différents.



Coût réduit

Nous avons vu précédemment le besoin d'appareils qui peuvent détecter et quantifier des constituants d'une atmosphère gazeuse. Nous constatons également que les méthodes classiques de détection comme la chromatographie en phase gazeuse ou la spectrométrie de masse sont chères et volumineuses. Afin d'avoir un grand domaine d'applications pour notre appareil mais aussi l'usage de multipostes, nous envisageons un prix faible. Cela nous amène au constat qu'il faut travailler avec des composants existants, d'utilisation et de commercialisation sûres et peu chers.

Poids faible

Pour faciliter l'emploi et le travail lorsqu'on fait des mesures sur site, l'appareil doit être léger. Cependant, les matériaux doivent être robustes, ne pas influencer ou fausser les résultats des mesures. Cela concerne par exemple l'attaque chimique des parois qui résulterait de l'humidité et de la température qui peut faire varier les propriétés des matériaux métalliques.

D'autre part l'unité de commande et surtout la source d'énergie doivent également convenir à la condition de légèreté. Nous incluons ce choix dans le critère de la consommation d'énergie.

Faibles dimensions

Pour que le nez électronique soit aisément transportable, il faut aussi qu'il soit petit. Les dimensions sont fixées par les deux composants principaux du nez électronique : l'espace utile de la cellule qui contient les capteurs (gaz, température et humidité) et les dimensions de l'unité de commande et de puissance.

Bien que les capteurs soient petits, il faut leur assurer un espace suffisant, afin que chacun ait sa température de fonctionnement. Les dimensions de la cellule de mesure sont donc du même ordre de grandeur que les dimensions de la partie intelligente.

Le critère de faibles dimensions concerne également le choix du générateur de flux. Le travail avec une micropompe est donc une solution possible.



Unité de commande

L'unité de commande peut être un ordinateur, un microcontrôleur ou un système spécifique de traitement numérique. Un ordinateur a l'avantage d'être d'utilisation très courante. Cependant, même en forme portable, il est lourd et volumineux. Un microcontrôleur ou un système de traitement numérique, par contre, s'adapte bien à notre application. Ils peuvent être réduits à l'essentiel et donc posséder des dimensions plus petites.

Par rapport au microcontrôleur, un système spécifique de traitement numérique a l'inconvénient de nécessiter beaucoup de travail et de temps de développement. Il faut installer toutes les fonctions et modules requis pour l'acquisition des données, la mémorisation des mesures ainsi que leur exploitation. Nous avons choisi de travailler avec un microcontrôleur qui permet une meilleure adaptabilité qu'un système numérique spécifique. L'utilisation d'un microcontrôleur est donc adaptée pour commander ce prototype de nez électronique portable surtout en stade d'évaluation de l'appareil. Pour choisir le microcontrôleur il est important de prendre en compte les propriétés requises de l'unité de contrôle, qui sont :

- une interface homme machine : un nombre suffisant d'entrées/sorties logiques sont nécessaires pour la communication avec des témoins lumineux (LED) et des interrupteurs ainsi qu'un afficheur ;
- des entrées analogiques qui saisissent les réponses des capteurs avec une résolution suffisante. Les mesures que nous avons prélevées durant la caractérisation des capteurs ont montré une variation maximale de 100mV/s et une variation minimale de 5mV/s (figure III-3) sur les réponses temporelles des capteurs. Ces variations doivent être bien prises en compte.

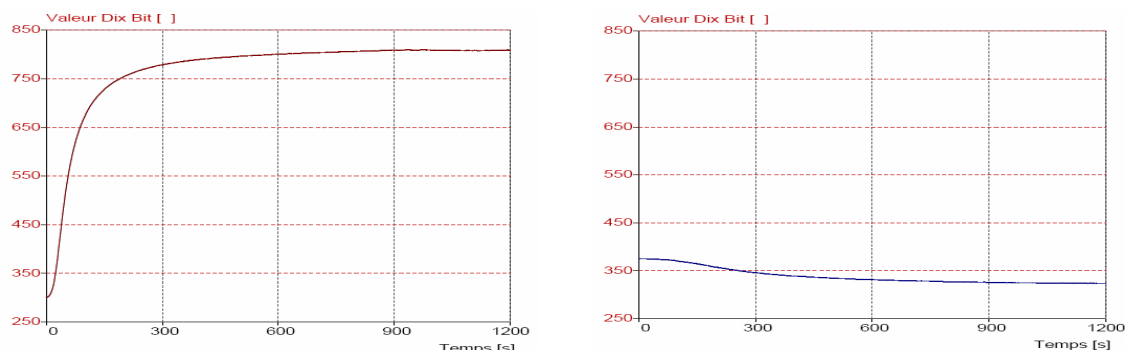


Figure III -3 :

Exemple de réponses temporelles

Réponse forte du capteur TGS2620 sur H_2S 7ppm et SO_2 20ppm (à gauche)

Réponse faible du capteur TGS2610 sur NO_2 1ppm (à droite)



Ainsi, compte tenu de la résolution requise (5mV) et de la gamme de conversion du convertisseur analogique/numérique du microcontrôleur (5V) nous aurons besoin de 1000 pas de quantification (q). Ce qui impose pour la numérisation du signal une résolution de 10 bits minimum (2^{10} correspond à 1024 valeurs). L'erreur de quantification dans ce cas est d'environ $\pm 2\%$ (Formule III.1);

$$\varepsilon = \pm \frac{q}{2} = \pm \frac{5}{1024 \cdot 2} \quad \text{soit } \cong \pm 2\% \quad \textbf{Formule III.1}$$

- un timer qui permet d'échantillonner les valeurs de signaux dans un temps défini et précis. Par exemple le temps de stabilisation de la réponse des capteurs de gaz pour de fortes concentrations est inférieur à 2 minutes, ainsi une seconde serait une bonne valeur d'échantillonnage dans le but de pouvoir aussi prendre en compte la phase transitoire;
- une mémoire suffisante pour stocker toutes les mesures voulues et qui soit aussi facilement interchangeable (III.2.6.);
- deux interfaces séries pour communiquer avec un serveur et commander un appareil par voie hertzienne (III.2.7.);

Faible consommation, source d'énergie suffisante

La période durant laquelle le système est autonome (sans alimentation extérieure) doit être suffisamment longue pour pouvoir faire toutes les mesures envisagées. Cela signifie que la consommation d'énergie doit être suffisamment faible pour permettre une alimentation à l'aide d'une batterie. Tout cela sans négliger les autres critères (poids léger, petites dimensions, faible prix).

L'entière autonomie requiert une source d'énergie transportable. Parmi les accumulateurs actuels trois sortes sont commercialisées : le nickel métal hybride (NiMh), le nickel-cadmium (NiCd) et le lithium polymère (LiPo).

Le plus léger mais aussi le plus cher est le LiPo. Grâce aux propriétés physiques du lithium qui est le plus léger des métaux avec un très grand potentiel électrochimique, les accumulateurs au lithium-ion sont légers et à haute densité d'énergie. Les accumulateurs NiMh et surtout NiCd sont pourvus du phénomène physique bien connu sous le nom "d'effet mémoire" [105].



Ici notre décision dépend du poids, de la capacité et du prix total entre les différents types d'accumulateurs. Nous présentons les caractéristiques de notre choix dans le paragraphe III.3.

III.2.4. Mesures et résultats

Stockage

Le système doit être capable de mémoriser les acquisitions des mesures sur une longue durée (mesure en continu). Les récents développements dans le domaine de la technique de mémorisation ont entraîné une augmentation importante de l'espace disponible sur les circuits de mémoire. Par exemple les clés USB ou les cartes flash (SD, CF, etc.) ont vu leur prix fortement baisser et leur capacité fortement augmenter. Cette tendance n'est pas encore finie [106]. On peut enregistrer les données sous forme de fichier dans des cartes flash. Celles-ci peuvent en mémoriser un grand nombre. Elles sont d'autre part facilement interchangeables, et lues par tous les systèmes informatiques courants que nous envisageons d'utiliser.

Présentation des résultats

Puisque le but d'un nez électronique est de mesurer et surtout indiquer la teneur des constituants gazeux dans l'air ambiant, il est important de choisir une bonne méthode de communication avec l'utilisateur qui veut exploiter ces informations. Nous avons choisi trois méthodes de présentation utilisables suivant les circonstances :

- L'affichage sur un écran placé sur le boîtier.

La communication des résultats peut se faire tout d'abord et simplement à l'aide d'un afficheur qui donne la mesure en temps réel. Cependant il faut une méthode plus élaborée qui permet le stockage, la comparaison et l'exploitation des résultats successifs.

- La transmission à l'aide d'une interface série

Nous prévoyons un ordinateur qui collecte les résultats par interface série et qui les enregistre dans une base de données.



- L'envoi via une voie hertzienne

Pouvoir transmettre des informations à l'aide d'une voie hertzienne présente aujourd'hui une exigence importante de l'industrie surtout dans le domaine de l'environnement où est située notre recherche, et lui impose des normes réglementées de sécurité. Grâce à la technique des téléphones portables qui a eu un grand développement ces dernières années, nous avons décidé d'utiliser un appareil GPRS, par l'envoi de SMS. Ce genre de communication permet l'indépendance du lieu des mesures.

III.2.5. Récapitulation des critères

Concernant	Critère	Importance
1) Capteurs	utilisation des capteurs à oxydes métalliques	3
	gaz cibles NO ₂ , SO ₂ et H ₂ S, dans le cas du prototype	4
	emploi d'une matrice de capteurs	1
2) Distribution des gaz	dispositif dynamique, flux constant qui traverse les capteurs	2
	section circulaire pour la cellule de mesure	2
	arrangement circulaire des capteurs	2
	générateur du flux aspirant en sortie	2
	minimisation d'obstacles du flux à l'intérieur	2
	arrivée verticale du flux gazeux sur les capteurs	2
3) Adaptabilité	capteurs de gaz aisément interchangeables	3
4) Prix réduit	travail avec des produits commercialisés sélectionnés	3
5) Entière autonomie	matériaux de faible poids	3
	faibles dimensions	3
	unité de contrôle avec :	2
	- interface homme machine	1
	- entrées analogiques avec une résolution de 10 bits	1
	- timer pour échantillonner à la période d'une seconde	2
	- mémoire suffisante	2
	- deux interfaces séries	3
	peu de consommation, source d'énergie suffisante	1
6) Evaluation différée	utilisation d'une mémoire flash interchangeable	2
	ordinateur	2
7) Rendu des résultats	afficheur	2
	transmission câblée	2
	transmission par voie hertzienne	2

Tableau III.1

Récapitulation des critères

Importance : 1 = indispensable, 2 = important, 3 = avantageux, 4 = solution possible



III.3. Capteurs

III.3.1. Choix des capteurs

Nous avons choisi six capteurs largement commercialisés par la société Figaro. Ils réagissent aux gaz utilisés dans cette étude H_2S , NO_2 ou SO_2 : les capteurs TGS2602, TGS2610 et TGS2620 sont les plus récemment développés. Ils possèdent une consommation réduite (entre 210 et 280mW) alors que le capteur TGS2106 consomme 540mW et les capteurs TGS825 et TGS826 environ 700 à 840mW. Ces capteurs sont destinés à des contraintes environnementales extrêmes et possèdent, en effet, un substrat céramique qui les protège du feu.

Nous associons au réseau de capteurs de gaz un capteur d'humidité et un capteur de température indispensables aux mesures environnementales [38].

TGS 2602 : sensible aux gaz COV et d'autres gaz odorants

La documentation technique de Figaro indique que le capteur possède une haute sensibilité pour des faibles concentrations de H_2S . Cependant la figure III-4 montre que dans le cas de mélange gazeux, l'influence du gaz NO_2 domine le tracé de la réponse du capteur même si nous ajoutons les gaz H_2S et SO_2 dans leur concentration maximale de notre recherche. Le gaz oxydant est alors prédominant.

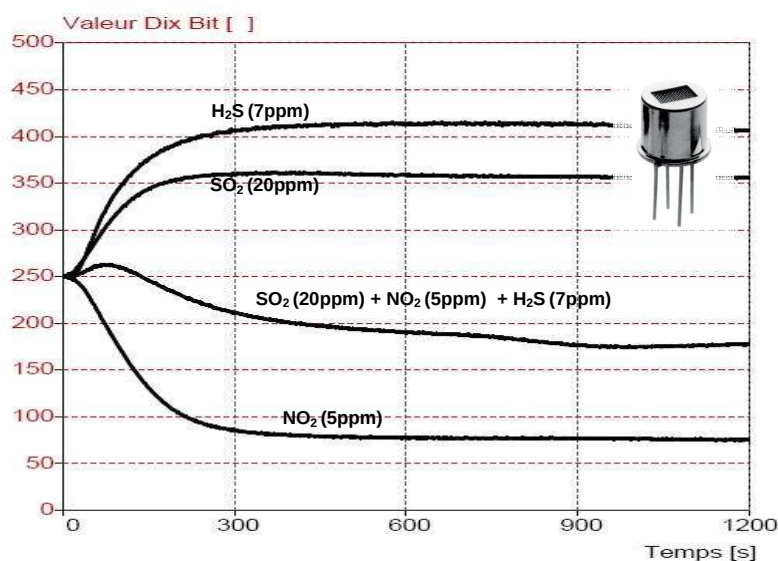


Figure III -4 :

Réponse du capteur TGS2602 sur les gaz cibles



TGS 2610 : sensible aux gaz de pétrole liquéfié

Ce capteur est prédestiné pour des gaz comme le propane (C_3H_8) et le butane (C_4H_{10}). Il est plus influencé par SO_2 et H_2S que par NO_2 . Il a plutôt une réaction de type réducteur dans le cas du mélange.

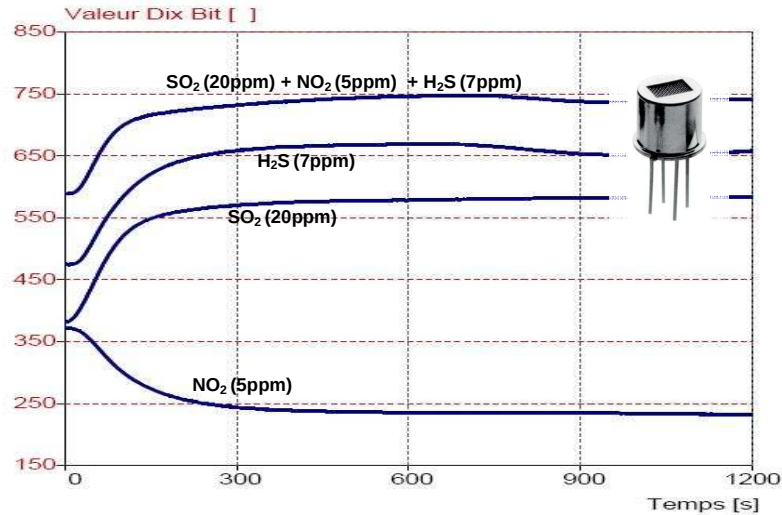


Figure III - 5 :

Réponse du capteur TGS2610 sur les gaz cibles

TGS 2620 : sensible aux vapeurs organiques volatiles (COV)

Le capteur TGS 2620 a une bonne réponse à des gaz comme le méthanol (CH_3OH) et l'éthanol (C_2H_5OH). Les applications concernent par exemple des appareils de test d'alcool [20].

Selon la figure III-6 on note que le capteur n'a pas de réponse à SO_2 seul, et que l'influence de H_2S est plus forte que celle de NO_2 . Le gaz réducteur H_2S est alors largement dominant.

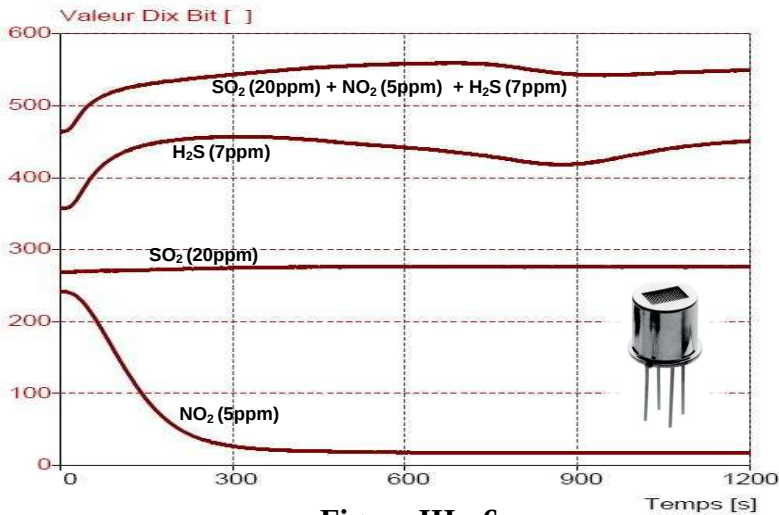


Figure III - 6 :

Réponse du capteur TGS2620 sur les gaz cibles



TGS 825 : sensible au sulfure d'hydrogène (H_2S)

Ce capteur a une consommation d'énergie importante (660mW). Il n'est pas encore miniaturisé. A l'air pur il possède une faible conductivité. Il est résistant à des conditions environnementales agressives. La figure III-7 montre la domination des gaz réducteurs (H_2S et SO_2) sur la réponse du capteur.

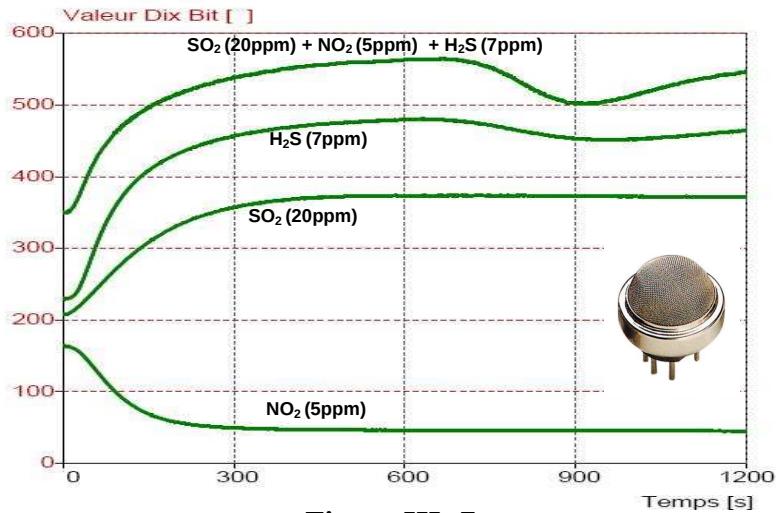


Figure III - 7 :

Réponse du capteur TGS825 sur les gaz cibles

TGS 2106 : sensible aux gaz d'échappement des véhicules diesels (dédié à NO_2)

Ce capteur est prévu pour la vérification de la ventilation dans les voitures. Dans les gaz d'échappement des véhicules diesels on peut trouver jusqu'à 5000ppm de NO_x . La figure III-8 nous montre que le capteur ne réagit pas à SO_2 . Contrairement aux autres capteurs, la tension de chauffe est de 6,2 Volts au lieu de 5V. La réponse de ce capteur est plus influencée par le gaz oxydant que par les gaz réducteurs.

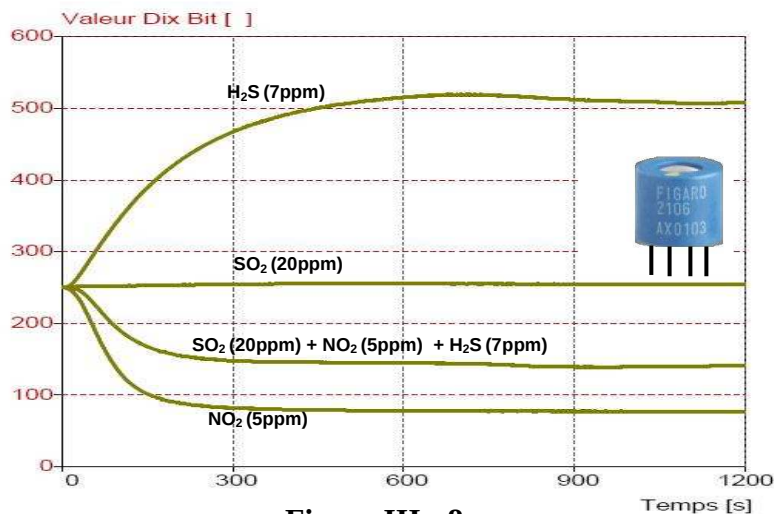


Figure III - 8 :

Réponse du capteur TGS2106 sur les gaz cibles



TGS 826 : sensible aux composantes d'ammoniac (NH_3)

Ce capteur peut être appliqué pour la détection d'une fuite d'ammoniac, par exemple dans un réfrigérateur ou pour le contrôle de la ventilation dans l'industrie de l'agriculture ou élevage. Il possède la plus haute consommation électrique (833mW) de notre matrice et n'est pas encore miniaturisé.

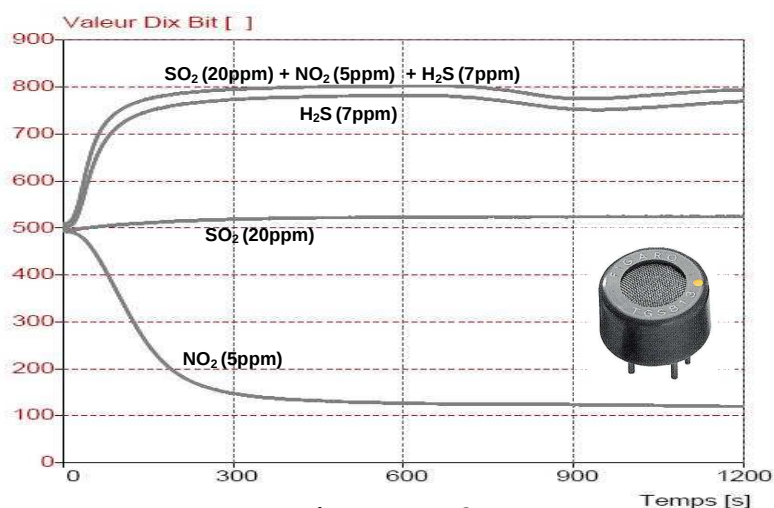


Figure III - 9 :

Réponse du capteur TGS826 sur les gaz cibles

La figure III-9 montre qu'il y a peu de réponse du capteur à l'injection de SO_2 . De plus en observant sa réponse au mélange composé de H_2S (7ppm), NO_2 (5ppm) et SO_2 (20ppm) on constate que l'influence de H_2S est plus forte que celle de NO_2 ou SO_2 .

Capteur d'humidité et de température

L'humidité relative s'étend en général, dans notre région, de 40% à 70%. En laboratoire, nous pouvons produire des humidités de 5 à 100% en taux relatif. Au niveau de la température dans la cellule de mesures, on ne peut pas se prononcer puisqu'elle dépend des capteurs utilisés et du volume de la cellule. D'après nos expériences en laboratoire, nous estimons des valeurs situées entre 40°C et 60°C suivant le volume des cellules, provenant surtout de la température des capteurs de gaz, la température ambiante n'ayant qu'une très faible influence.

Notre choix s'est porté sur le capteur de température LM35DZ de la société National Semiconductor ainsi que le capteur capacitif d'humidité HIH-3610 de la société Honeywell (figure III-10). Les deux capteurs sont bien commercialisés, peu chers, linéaires et suffisants à nos besoins.



Figure III -10 :

Capteurs de température et d'humidité (à gauche) [98]

Le capteur d'humidité est livré avec un certificat de calibrage donnant la loi de conversion du signal de mesure en humidité relative. Pour le capteur d'humidité l'étendue de mesure est de 0% à 100% d'humidité relative (HR%). Sa température de fonctionnement est de -40°C à 85°C.

Les deux capteurs doivent être alimentés avec une tension continue de 4 à 5,8 V. Le signal de mesure de ces capteurs est fourni en tension (V_{out}) ce qui permet une adaptation directe avec notre unité de contrôle. De plus, la loi de conversion de chacun de ces capteurs est linéaire (formules III.3 et III.4) :

$$HR\% = \frac{V_{OUT} - 0,778}{0,0328} \quad \textbf{Formule III.3}$$

$$T[C^{\circ}] = 100 \cdot V_{OUT} \quad \textbf{Formule III.4}$$

Comme souhaité dans nos critères les deux capteurs sont de petite taille, ce qui permet de les mettre directement au cœur de la cellule de mesures.



III.3.2. Paramètres influents

Les capteurs à oxydes métalliques sont largement influencés par des conditions environnementales comme l'humidité et la température [60, 100]. De plus il faut prendre en compte la dérive à court, moyen ou long terme des capteurs qui pourrait entraîner un manque de reproductibilité de leurs réponses.

La température

La température est un facteur important dans le fonctionnement des capteurs à oxydes métalliques. Le travail de F. Sarry [107] a mis en évidence l'effet de la température représentée par la tension de chauffe dans la réponse d'un capteur. Le résultat montre que les adsorptions chimiques dépendent de la température, et permettent de sélectionner la température de fonctionnement du capteur, c'est-à-dire la "tension de chauffe", pour avoir une sensibilité maximale à un gaz donné.

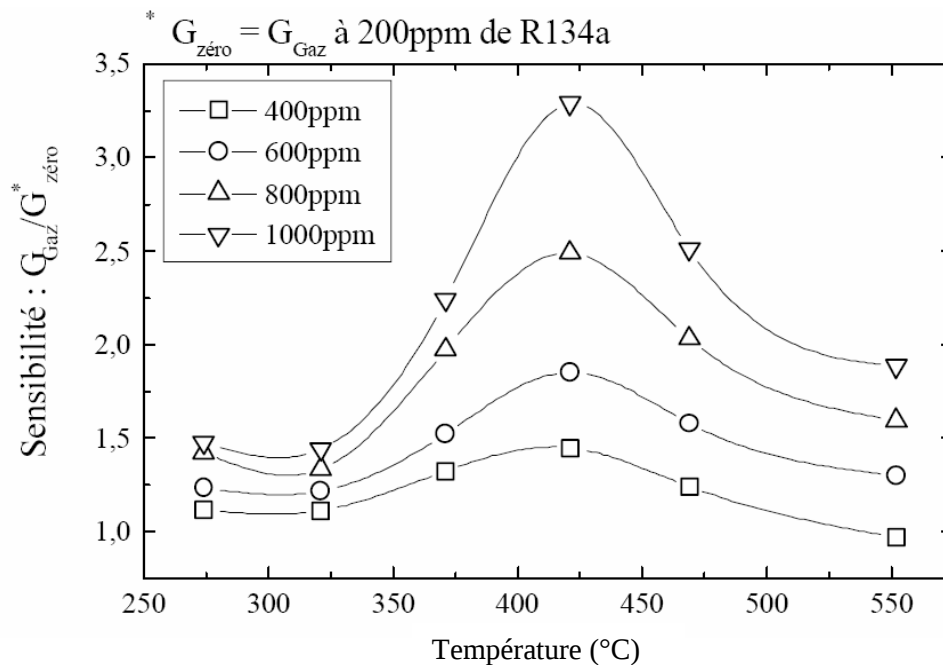


Figure III -11 :

Sensibilité d'un capteur TGS en fonction de différentes tensions de chauffe pour différentes concentrations gazeuses [107]



L'humidité

La variation de la conductance des capteurs est due à la réaction entre leur couche sensible et l'humidité. Cette réaction commence par l'absorption de la molécule H_2O gazeuse sur la surface de la couche sensible [109]. C. Delpha et al. [110] nous montrent l'effet réducteur de l'humidité et proposent de la prendre en compte comme une composante de l'atmosphère gazeuse étudiée.

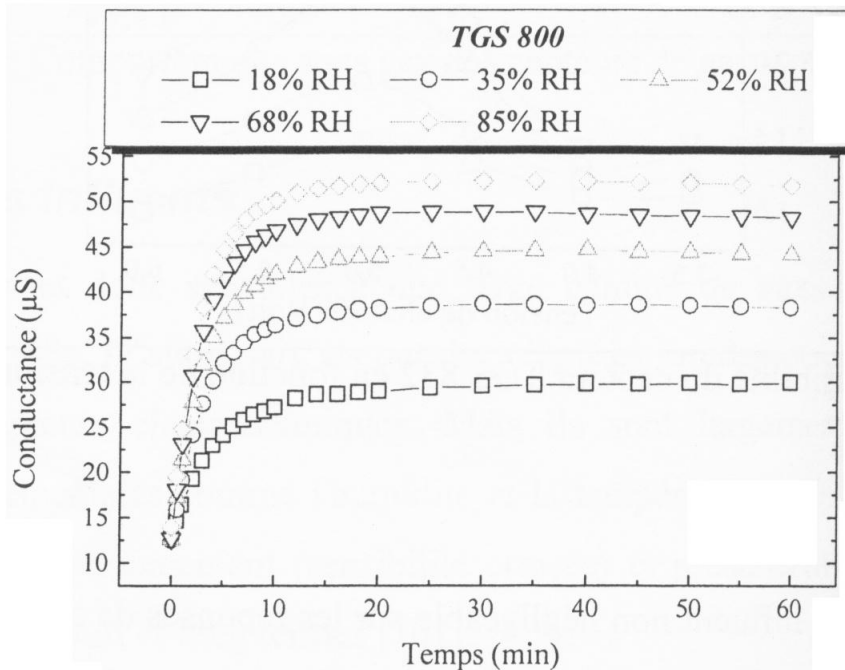


Figure III -12 :

Réponse d'un capteur TGS à différents taux d'humidité [109]

La dérive des capteurs

La dérive des capteurs à base d'oxydes métalliques est l'un des facteurs connus [107, 110] et le moins contrôlable. Les variations à court ou à long terme peuvent provoquer le déclenchement intempestif d'alarme alors qu'aucun gaz cible n'est présent. Ce phénomène de dérive pourrait être dû à des expositions alternées de différents gaz, à une régénération insuffisante et au vieillissement des capteurs [111]. D'après nos expériences nous recommandons de ne pas interrompre le chauffage pendant plus de 4 heures.

Les travaux de C. Delpha et al. [110] ont proposé de prendre en compte la dérive, non pas par un prétraitement destiné à corriger les mesures, mais en utilisant cette valeur initiale de conductance comme variable explicative dans la base de données d'apprentissage du système.



III.3.3. Circuit de mesure des capteurs

Pour mesurer les variations de la partie conductance dues à la présence d'un gaz, les capteurs sont placés dans un circuit en demi-pont (figure III-13).

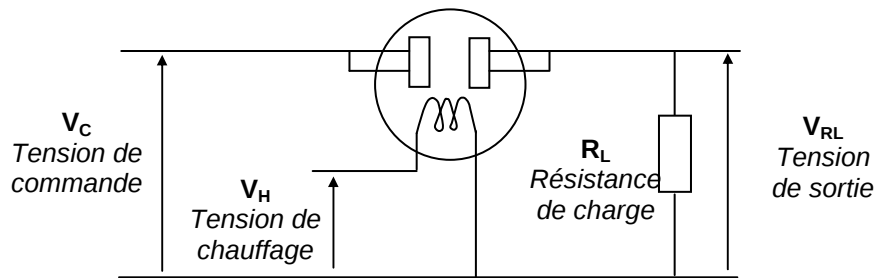


Figure III -13 :

Schéma électrique du circuit de conditionnement d'un capteur de gaz type TGS

Dans ce montage, les variations de la conductance G se traduisent par une variation de la tension V_{RL} aux bornes de la résistance de charge R_L . A partir de la relation suivante on peut retrouver la valeur de la conductance (Formule III.2) :

$$G = \frac{1}{R_L} \cdot \frac{V_{RL}}{V_C - V_{RL}} \quad \text{Formule III.2}$$

Pour conserver une bonne marge de mesure, les valeurs des résistances de charges R_L sont choisies voisines des valeurs de résistance initiale de chaque capteur.



III.4. Eléments de construction

III.4.1. Génération du flux gazeux

Lors de l'introduction de l'atmosphère à étudier sur les capteurs il faut noter que la température de l'effluent gazeux peut modifier la température des capteurs de gaz. Ceci impose qu'il ne faut pas travailler avec un débit de gaz trop élevé [20] ce qui pourrait refroidir les capteurs.

La micropompe que nous avons choisie est légère et possède une faible consommation. Le moteur provient du fabricant Maxon Motor. Avec une alimentation de 3V, la pompe génère un flux de 200ml/min avec une puissance maximale de 300mW. L'avantage de ce type de pompe est qu'elle ne requiert pas d'entretien. De plus elle est silencieuse et produit peu de vibrations.



Figure III -14 :

La micropompe

III.4.2. Circuit des capteurs

Les capteurs de gaz, de température et d'humidité ainsi que leur circuit de conditionnement sont placés sur un support électronique. Les capteurs de gaz et les résistances de charge peuvent être mis et retirés aisément. Les capteurs sont placés circulairement autour du centre du circuit et reçoivent donc le même flux gazeux. Nous avons



perforé le circuit afin que l'air puisse bien traverser. Le circuit possède deux connecteurs séparés : une fiche pour les tensions d'alimentation et une autre pour les signaux des capteurs. De cette manière nous atteindrons notre but d'adaptabilité, c'est-à-dire que le circuit ainsi que ses composants soient facilement échangeables.

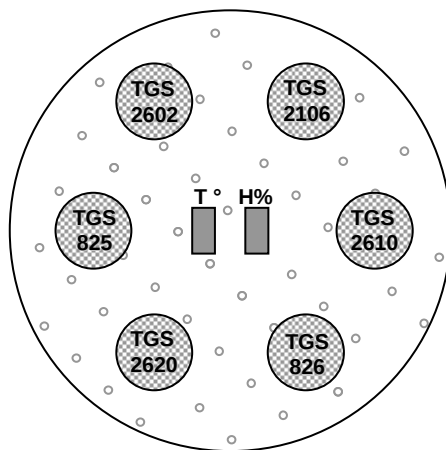


Figure III -15 :

Schéma d'implantation des capteurs

III.4.3. Choix de l'unité de contrôle

L'unité de contrôle acquiert des données, extrait les informations et communique les résultats. Nous avons besoin pour la réalisation de notre nez électronique d'une interface homme machine, d'entrées/sorties logiques et analogiques (de résolution suffisante), d'une mémoire à grande capacité, de deux interfaces séries et de timer capable de générer une période d'échantillonnage programmable. Nous avons choisi un microprocesseur de la société Mitsubishi (M16C62) qui correspond à ces critères. Il s'agit d'un single-chip en 16 bits utilisant la technologie CMOS. Le microcontrôleur a une mémoire flash (EEPROM) de 256 kilo-octets et une mémoire RAM de 20 kilo-octets. C'est la partie où le code du logiciel d'application du nez électronique est implanté. Cette mémoire interne offre au programme d'application un espace de 239 kilo-octets. Il possède aussi un convertisseur A-D (10 bits/8 voies) et D-A (8 bits/2 voies), des timers (16 bits) multifonctions et des ports séries. Les entrées analogiques du convertisseur A-D sont théoriquement en haute impédance. Cependant durant les mesures, ils ont montré pendant quelques nanosecondes une résistance faible (de 7,8 k Ω). De ce fait, pour tous les signaux provenant des capteurs de gaz, nous ajoutons à l'entrée analogique du microcontrôleur un condensateur de 100pF qui maintient la tension à mesurer. La gamme de tension de conversion étant de 5 Volts, la résolution obtenue par le



convertisseur A/D 10 bits est de $5V/1023 = 4,89 \text{ mV}$ ce qui est tout à fait suffisant pour notre application.

Pour l'exploitation du microcontrôleur il faut développer un logiciel d'application qui commande toutes les fonctions du système. En général, on utilise un langage de programmation évolué, nous avons travaillé avec le langage C. Concernant le MC16 il y a plusieurs outils de développement, nous utilisons le compilateur NC2.0.

III.5. Assemblage

III.5.1. Conception du boîtier

Les dimensions du boîtier dépendent de celles de la cellule de mesures et de l'unité de commande. Le circuit de capteurs de gaz est déjà conçu de forme ronde. Nous devons réaliser la cellule de mesure autour de ce circuit, cela donne un diamètre de 80mm. Le flux gazeux doit arriver verticalement sur les capteurs pour éviter l'influence de la gravité, et par conséquent le cylindre de la cellule de mesure est placé selon cette direction. L'ouverture du haut correspond à l'entrée du gaz, celle du bas à la sortie. Cette dernière est reliée par un tuyau à la micropompe qui aspire l'air gazeux. Nous avons ainsi conçu un dispositif dynamique qui permet un flux constant sur les capteurs. Afin d'améliorer l'homogénéité du flux, nous ajoutons une grille (tamis) fine au-dessus des capteurs. Dans notre étude, le choix du matériau est important, car il ne faut pas qu'il soit trop lourd et que ses propriétés chimiques influencent la composition des gaz et le comportement des capteurs. L'utilisation d'acier inoxydable pour la cellule de mesure convient bien à ce besoin, cependant il est très lourd. Notre choix s'est porté sur le polyoxyméthylène (POM), un matériau qui est connu en industrie sous le nom de Delrin [113]. Ce matériau est bien établi dans l'industrie agroalimentaire. En raison de ses propriétés d'usinage facile, sa non-influence vis-à-vis des gaz visés et son poids léger nous avons décidé d'utiliser ce matériau pour la cellule de mesure.

Par contre, pour l'enceinte de l'unité de contrôle du prototype, nous utilisons pour des raisons d'optique et de vérification, le matériau transparent polycarbonate qui est également en matière plastique et qui est connu sous le nom commercialisé Makrolon. Les dimensions



sont principalement définies par les circuits du microcontrôleur et de la carte mémoire compact flash. Ces deux circuits sont superposés. La hauteur de ce bloc de contrôle donne de la place pour l'interface homme machine, à savoir un afficheur de 20 caractères sur 4 lignes, des interrupteurs et des LED.

Les enceintes de l'unité de contrôle et de la cellule de mesure sont reliées avec des connecteurs compatibles électromagnétiquement. Ces connecteurs sont conçus de manière hermétique et conduisent les signaux des capteurs ainsi que leurs alimentations ; ils ont une longueur de 40mm, et sont placés dans une partie intermédiaire entre la cellule de mesure et l'enceinte de l'unité de contrôle. La micropompe sera fixée à l'extérieur de l'enceinte.

La figure III-16 montre une partie du plan de construction.

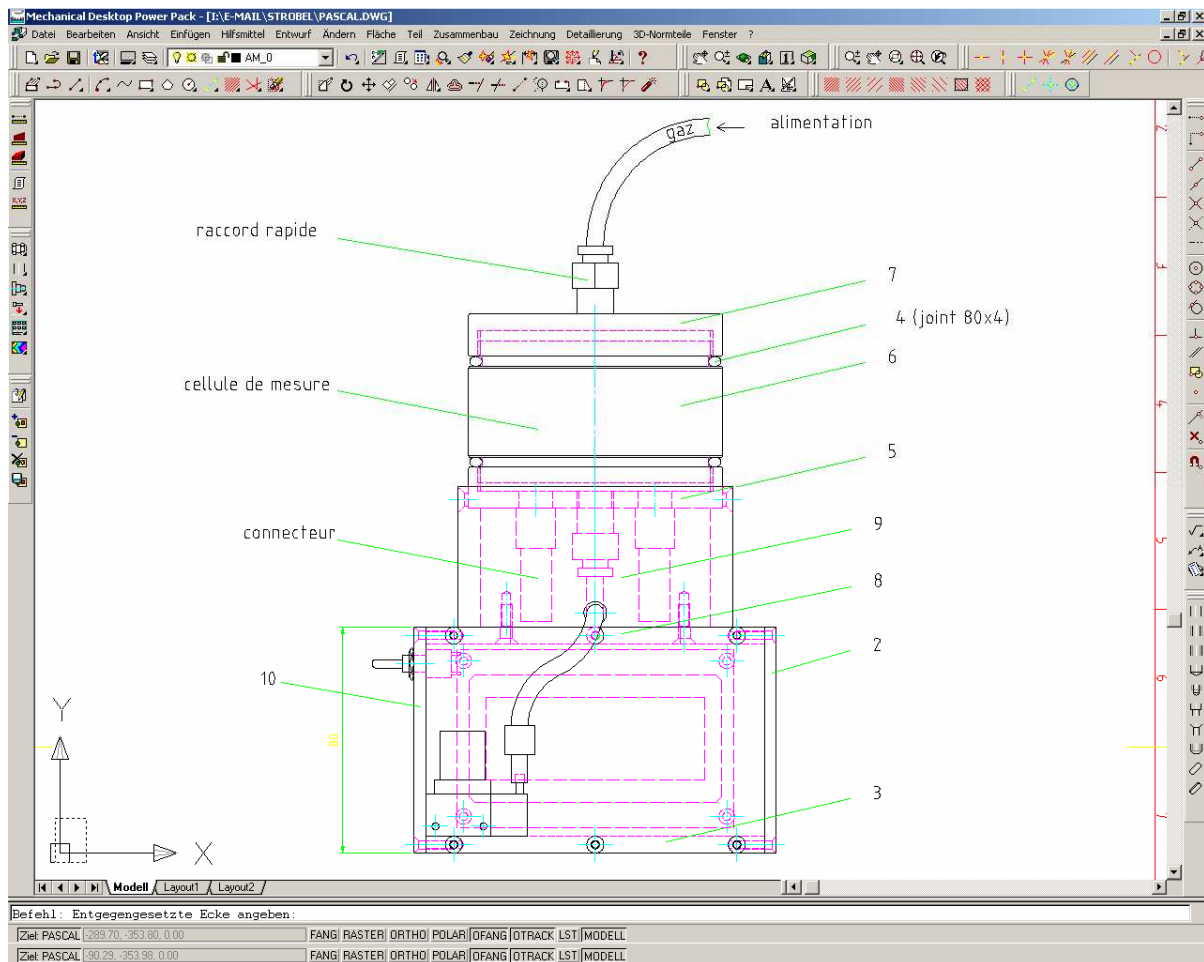


Figure III -16 :

Conception du boîtier à l'aide du programme AutoCAD



III.5.2. Alimentation

Le système autonome requiert une source d'énergie pour alimenter en courant continu les capteurs de gaz et leur chauffage, les capteurs de température et d'humidité, le microcontrôleur, l'afficheur, les LED et la micropompe. Tous ces composants du nez électronique ont besoin d'une tension entre 3 et 7 Volts selon le composant. La tension de chauffage des capteurs de gaz doit être impérativement stable à la tension du point de fonctionnement. Pour le capteur TGS2106 elle est de 6,2V, pour les autres capteurs, elle est de 5V. Le microcontrôleur, l'afficheur et la carte Compact Flash travaillent avec la tension standardisée TTL de 5V. La micropompe, lorsqu'elle est alimentée sous 3V, génère un flux de 200ml/min. Pour produire ces différentes tensions, nous avons choisi des régulateurs de tension que l'on peut alimenter avec une tension allant de 9 à 30V. La tension maximale nécessaire pour notre nez électronique étant de 6,2V, nous avons choisi d'utiliser quatre régulateurs de tension "low drop", qui nous permettent de travailler avec une valeur de tension d'alimentation d'entrée de 7V. Comme il est important que le chauffage des capteurs à oxydes métalliques soit alimenté en permanence (pas d'interruption > 4 heures), nous travaillons avec trois sources d'énergie : un transformateur 230V~/12Vcc, l'allume-cigare d'une voiture qui fournit également 12V et un accumulateur d'autonomie suffisante.

Pour le choix de l'accumulateur, nous avons fait un compromis entre les avantages et les inconvénients de plusieurs types. Le type lithium polymère est plus cher que le type nickel cadmium, mais moins volumineux et moins lourd. Le type nickel cadmium est davantage affecté du fameux "effet mémoire" ce qui nécessite un chargeur/déchargeur adéquat. La figure III-17 montre l'accumulateur de type lithium polymère que nous avons choisi. Ses dimensions seront prises en considération pendant la conception du boîtier.



Figure III -17 :

Accumulateur du type lithium polymère [99]



L'accumulateur lithium polymère que nous avons retenu a de plus la propriété de maintenir sa tension jusqu'à une décharge de 20% de sa capacité maximale. Après, la tension chute lentement. Cependant les accumulateurs doivent éviter une décharge totale parce que cela détruit l'élément. Nous ajoutons donc, comme protection, un témoin lumineux d'avertissement pour signaler lorsque l'accumulateur doit être rechargé.

III.5.3. Communication

Pour la transmission à distance, nous avons choisi un appareil GPRS (**G**eneral **P**acket **R**adio **S**ervice, norme pour la téléphonie mobile) [112] qui est piloté par l'une des interfaces séries du microcontrôleur et qui peut envoyer des textes sous forme d'un SMS sur un téléphone portable. L'appareil TER-GX102S de la société Round Solutions est équipé d'une antenne qui peut recevoir des signaux faibles. Comme pour les téléphones portables, une carte SIM (**S**ubscriber **I**dentit**y M**odule, carte à puce pour la téléphonie mobile) permet de communiquer sur un réseau (Orange, SFR, etc.).



Figure III - 18 :

Appareil GPRS TER-GX102S

Ce système permet donc de communiquer le résultat des mesures du nez électronique à distance, comme exigé par nos critères.



III.6. Logiciel de commande et d'application

III.6.1. Commande des périphériques

Lors de l'utilisation du nez électronique, les principales tâches à prendre en considération sont : l'acquisition des réponses des capteurs de gaz, leur traitement à l'aide d'algorithmes de reconnaissance implantés dans le microcontrôleur, et la transmission du résultat à l'aide de l'interface homme machine.

Les algorithmes de reconnaissance sont déterminés grâce à la phase nécessaire d'apprentissage du nez électronique. Durant cette phase d'apprentissage, le traitement des réponses des capteurs est un procédé qui se déroule à l'extérieur du microcontrôleur. Il faut donc pouvoir envoyer les données de mesures vers un serveur qui peut les exploiter pour une analyse réalisée à l'aide d'un logiciel spécial. Nous distinguons donc deux programmes : un logiciel d'application qui exploite les ressources du microcontrôleur et qui est installé dans sa mémoire interne EEPROM, et un programme qui sera installé sur un ordinateur principalement nécessaire durant la phase d'apprentissage et de validation. Comme moyen de transmission entre le microcontrôleur qui acquiert les données et l'ordinateur qui les stocke, nous envisageons l'utilisation d'une interface série type RS232.

Les différentes fonctions commandant les périphériques du microcontrôleur sont les suivantes :

1. Commande des LED et lecture des interrupteurs (lancer une mesure, effectuer une analyse, afficher la validité du résultat, faire un reset, chargement du programme d'application, ...)
2. Réalisation de l'acquisition des signaux des différents capteurs
3. Ajout de l'heure qui sera indiquée en alimentant le microcontrôleur et synchronisée grâce à des commandes du serveur
4. Extraction des paramètres caractéristiques des signaux de réponse des capteurs
5. Identification à l'aide des coefficients de discrimination implantés dans le microcontrôleur
6. Ecriture des données de la mesure sur la carte Compact Flash (nous disposons ainsi d'une grande mémoire)
7. Transmission des données vers un ordinateur à l'aide d'une liaison série



8. Affichage des informations sur l'écran LCD
9. Transmission des résultats par voie hertzienne

Ces différentes fonctions seront réalisées à l'aide de la programmation des différents modules du microcontrôleur.

Entrées/sorties numériques

Le microcontrôleur possède 87 lignes logiques qui peuvent être paramétrées comme entrée ou sortie. Nous utilisons quatre entrées logiques qui sont exploitées par deux interrupteurs à deux positions. Ainsi l'utilisateur peut piloter des fonctions telles que : démarrer une mesure, exploiter les données, interrompre le déroulement, commander la micropompe ou encore commander la carte Compact Flash.

Si la ligne est utilisée en entrée (interrupteur), il faut installer une résistance "pull-up" afin d'éviter un "floating" de la valeur zéro.

On utilise trois sorties. Deux sorties, connectées à des LED, indiquent une mesure en cours et un état d'erreur. Une troisième sortie sert à commander une alarme qui avertit dès qu'une valeur de mesure dépasse un seuil défini.

Huit lignes logiques réalisent la commande de l'afficheur et 41 lignes interfacent la carte Compact Flash. Nous avons installé deux interrupteurs qui remplacent les cavaliers prévus à cet effet pour effectuer un reset et faire redémarrer le microcontrôleur en mode "boot" (programmation). Ainsi lors d'une mise à jour du logiciel d'application, on peut programmer le nez électronique sans être obligé d'ouvrir le boîtier.

Timers

Les réponses des capteurs de gaz ont besoin d'un temps de mesure de 10 à 20 minutes avant d'atteindre la stabilisation. Il faut donc savoir combien de données de mesures sont requises pour avoir un tracé représentatif des caractéristiques temporelles de la réponse. Nous avons vu qu'une seconde présente un bon temps d'échantillonnage pour la saisie des réponses des capteurs. Pour réaliser une temporisation, le microcontrôleur dispose de plusieurs timers 16 bits. Un timer est chargé avec une certaine valeur qui est ensuite décrémentée successivement jusqu'à la valeur zéro. En arrivant à zéro le timer génère une interruption permettant d'appeler à cadence précise une fonction. Le timer utilisé est configuré de



manière à obtenir exactement une période d'une seconde (moins de 0,1 seconde de décalage sur une semaine) et utilisé pour l'affichage de l'heure et du temps de mesure.

Convertisseur analogique/numérique

Le microcontrôleur possède 8 entrées analogiques dont 6 sont utilisées pour les signaux des capteurs de gaz, et les deux autres pour le capteur d'humidité et le capteur de température. Les signaux des capteurs ont une tension entre 0 et 5 Volts et sont convertis avec une résolution de 10 bits (1024 valeurs). Avec l'initialisation du convertisseur, on détermine par exemple si le mode de mesure est répétitif ou unique (one shot). Ce dernier économise de l'énergie et est adéquat étant donnée la fréquence d'échantillonnage choisie.

Afin de lisser les valeurs mesurées, nous faisons la moyenne sur 8 mesures effectuées par seconde. La conversion des valeurs numériques en tension se fait selon la formule suivante :

$$V_{RL} = \frac{\text{valeur binaire}}{1023} \cdot 5 [V] \quad (V_C = 5V \equiv 1023) \quad \textbf{Formule III.7}$$

Lorsqu'on a acquis les valeurs, il faut les enregistrer. Nous préparons deux bases de données des réponses des capteurs : une pour la mémoire Compact Flash préformatée contenant des fichiers et une deuxième pour l'ordinateur qui reçoit les données dans un format défini par une interface série.

Interface série

L'interface série, connue sous le nom RS232, est un standard qui a été développé en 1969 par l'Alliance des Industries Electroniques (EIA) [114]. Ce standard donne la possibilité de communiquer aisément entre des systèmes informatiques ou électroniques. Le microcontrôleur M16C dispose de quatre interfaces, et le kit utilisé en met deux à la disposition de l'utilisateur (X1 et X2).

L'interface X1 est destinée à la programmation du microcontrôleur. Dans le logiciel d'exploitation du microcontrôleur, nous avons placé un indicateur (interrupteur = 1), qui, en alimentant le processeur, met la machine en mode de programmation. Ainsi le code de



programme peut être transmis à l'aide de l'interface série dans l'EEPROM du microcontrôleur. Désormais le programme installé sera exécuté avec un démarrage en mode normal (interrupteur = 0). Cette même interface est utilisée pour le pilotage de l'appareil GPRS qui envoie des textes sous forme d'un SMS vers un téléphone portable.

L'interface X2 sert à la communication entre le microcontrôleur et un ordinateur pour la transmission des données de mesures vers le PC et le contrôle du microcontrôleur. Pour la mise en œuvre de cette communication nous avons utilisé le programme Hyperterminal de Windows. Par cette liaison, le microcontrôleur peut transmettre en temps réel les données de mesures sous forme d'une chaîne de caractères qui se compose de toutes les valeurs saisies sur les entrées analogiques et d'un code de vérification de transmission (Checksum). Cette démarche est importante pour assurer la validité des données. Le début et la fin de cette chaîne de caractères nous sont signalés par deux codes (X pour le début, Y pour la fin). Les différentes valeurs de mesures sont distinguées avec des caractères de A à H représentant ainsi chacun des capteurs. Ci-dessous un exemple d'une transmission :

'X6400A800B900C800D700E800F900G800H700Y' dont

'X' est le code de début

'6400' est la somme de vérification ($800+900+800+700+800+900+800+700$)

'A' – 'H' sont les caractères représentant les capteurs

'xxxx' est la valeur numérique de la tension prise sur le capteur désigné par A à H

'Y' est le code de fin

Lors de la transmission des données, le microcontrôleur peut être synchronisé avec la date et l'heure actuelles. Par la réception du code 'T' le microprocesseur attend la date et l'heure codées dans une chaîne de caractère selon le format : année, mois, jour, heure, minute, seconde. Par exemple : pour le 7 Janvier 2006 à 2h30 et 34 secondes nous obtenons le texte : 'T20060107023034'. La mémorisation de la date et de l'heure des mesures est indispensable durant les phases d'apprentissage et d'utilisation. Grâce à l'historique des mesures, on peut prendre en compte le comportement des capteurs de gaz, trouver des erreurs éventuelles et suivre le tracé d'une composition gazeuse. En recevant le signe 'R' par le serveur, le microcontrôleur envoie des paramètres caractéristiques d'une mesure. Avec la réception du code 'N' l'appareil active la mesure suivante. Le code 'S' envoyé du serveur permet l'envoi du résultat d'une mesure par voie hertzienne. En effet l'interface X1 du microcontrôleur pilote un appareil GPRS qui envoie le texte sous forme d'un SMS sur un téléphone portable. Dans



notre logiciel, la fonction SendSMS() effectue la procédure nécessaire en donnant le numéro de téléphone, le code de la carte SIM et le texte à transmettre.

Carte Compact Flash CF

La carte Compact Flash (CF) est un système d'enregistrement de données amovible extrêmement petit et léger [115]. La carte ne pèse que 16 grammes et a la taille d'une petite boîte d'allumette. Les cartes CF combinent une grande capacité de mémoire, elles sont rapides pour le transfert de données, flexibles et sûres parce qu'elles gardent les données enregistrées, même lorsque le courant est coupé. Les cartes CF sont inscriptibles et effaçables à volonté ainsi que résistantes aux chocs et vibrations (résistent à une chute de 3 mètres de haut).

L'utilisation de ce type de mémoire nous permet de disposer d'une capacité mémoire suffisante pour l'enregistrement de toutes les données de mesures sur plusieurs jours ou mois selon la cadence d'acquisition des mesures, le format de fichier utilisé et la capacité de la carte mémoire. Lorsque la carte est pleine, il suffit de la changer ou la vider.

Un autre avantage est que les ordinateurs peuvent travailler avec ces cartes, si les données sont inscrites dans un format lisible par un ordinateur. En effet, puisque la conception d'un nez électronique requiert un apprentissage approfondi puis une analyse des données d'algorithmes statistiques, il est important de pouvoir les exploiter ultérieurement avec un ordinateur. Les ordinateurs actuels utilisent principalement deux administrations de fichiers : Le FAT (File Allocation Table) développé pour MS-DOS, et son successeur NTFS (New Technology File System) qui offre un système de fichiers multi-utilisateurs [116]. Cependant le procédé qui administre ces systèmes de fichier est complexe.

Au lieu d'écrire un logiciel d'envergure qui réalise l'administration d'un système FAT ou NTFS, nous avons élaboré une autre solution qui est moins compliquée et plus satisfaisante à nos besoins : la carte Compact Flash est formatée avant l'utilisation au format FAT32 à l'aide d'un ordinateur. Puis nous y copions des fichiers textes prédéfinis qui ont la même taille et qui sont appelés par numéro croissant de '001.dat' à '999.dat'. La structure de chaque fichier est identique (figure III-19).

Afin de garantir que les fichiers et leur structure restent dans le même ordre, l'ordinateur ne doit y accéder qu'en mode lecture-seul. Au début de chaque fichier se trouve un texte introductif qui sert de référence et qui contient le numéro du fichier. Lorsque les données de



mesure doivent être enregistrées sur la carte Compact Flash, le logiciel d'exploitation du microcontrôleur cherche le premier mot dans la mémoire de la carte. Il reconnaît ainsi le début d'un fichier et on peut trouver la position exacte. La taille du texte introductif est de 512 octets parce que la carte Compact Flash est lue en bloc, cela veut dire que l'on ne lit pas code par code mais un domaine entier de la mémoire. Le texte contient au début des informations d'une mesure comme la date, l'heure de démarrage et de fin, la température et l'humidité du moment.

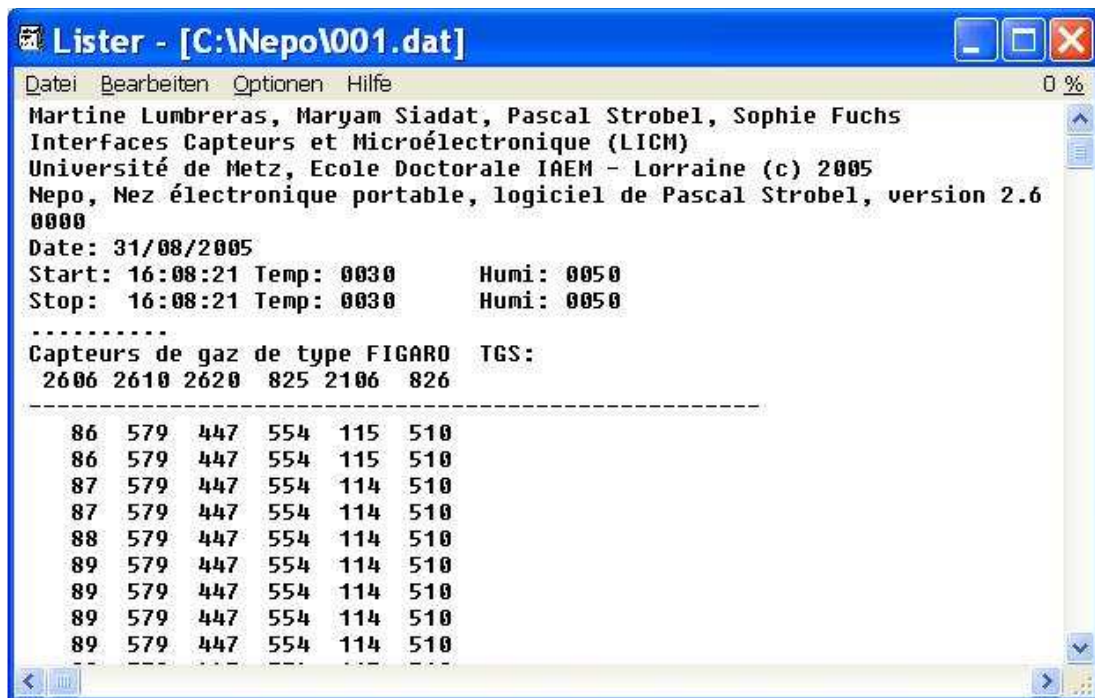


Figure III - 19 :

Fichier de mesure

Après le texte introductif se trouvent les données de mesure des capteurs de gaz. Ils sont écrits en bloc de 512 octets d'une seule traite sur la carte. Cela signifie que les données de mesure sont accumulées dans la mémoire du microcontrôleur avant d'être écrites. Parallèlement les données peuvent être transmises à l'ordinateur par l'interface série.

Pour pouvoir afficher simplement les données à partir d'un éditeur de texte et compte-tenu de la grande taille des cartes Compact Flash, nous renonçons à réduire les valeurs en format de deux octets et nous les écrivons donc sous forme de code ASCII. Ainsi 16 points de mesures (16 secondes) donnent exactement une taille de 512 octets. Le temps de réponse pour que les capteurs de gaz atteignent leur valeur stabilisée dure au plus une heure (après il n'y a plus de changement important de la valeur de conductance). Nous adaptons la taille des fichiers avec le temps de mesure d'une heure (=3600s). La taille totale du fichier est par



conséquent 112 Kilo-octets. Avec une capacité d'un giga-octets, nous pourrions enregistrer des données de mesure durant 8500 heures (d'environ 1 an).

Le microcontrôleur est mis en mode "mémoire étendue" et peut reconnaître le type et la capacité de la carte Flash. Puis il cherche la position du premier fichier.

Afficheur

L'afficheur est un composant utile pour l'interface homme machine d'un système portable. Notre appareil emploie un afficheur LCD [117] de 20 caractères et 4 lignes. Avec son aide, il peut indiquer rapidement le résultat d'une mesure. D'ailleurs nous l'utilisons également pour l'affichage de l'heure, du numéro du fichier de carte CF en cours, de la position de mesure actuelle, de la température et de l'humidité actuelles. Ces valeurs sont actualisées chaque seconde.

III.6.2. Programme d'application

Le logiciel d'exploitation réalise les initialisations des timers, des ports d'entrée/sortie et de l'afficheur avant d'entrer dans un procédé répétitif. Il commande les dispositifs logiques, saisit et transmet les valeurs de mesure, réalise l'administration de la carte Compact Flash, pilote l'afficheur et l'appareil qui envoie des SMS par voie hertzienne.

Algorithmes de reconnaissance

L'utilisation d'un nez électronique passe par une phase importante d'apprentissage. Afin de réduire au maximum les paramètres d'une mesure tout en conservant ses caractéristiques essentielles, nous avons choisi d'extraire des paramètres significatifs. Cela nous permet de trouver les meilleurs paramètres qui décrivent les variations des propriétés des capteurs face aux gaz. Nous utilisons ensuite des méthodes d'analyse de données qui donnent les règles de reconnaissance permettant l'identification des atmosphères gazeuses. Ces règles de reconnaissance sont implantées dans le code de programme sous forme d'algorithmes.



Nous travaillons principalement dans cette étude avec la méthode d'analyse factorielle discriminante (AFD). A partir de cette méthode, deux types de règles de décision sont établis : les fonctions discriminantes canoniques et les fonctions de Fisher. L'algorithme issu des fonctions discriminantes canoniques permet en plus de l'identification des mesures inconnues, de vérifier la validité des résultats visuellement. La méthode de Fisher, par contre, est plus spécifique aux applications utilisant un microcontrôleur, nous l'utiliserons préférentiellement.

Les paramètres représentatifs de la mesure et les coefficients de ces fonctions sont reliés par une formule mathématique qui indique le groupe d'appartenance des échantillons inconnus. L'analyse des mesures d'apprentissage fournit un tableau de coefficients de Fisher qui seront multipliés avec les paramètres représentatifs de la mesure à classer. La formule III.8 montre l'algorithme : la mesure inconnue appartient à la classe i dont la valeur de f_i est la plus élevée.

$$f_i = \sum_{j=0}^{p+1} C_{ij} P_j \quad \textbf{Formule III.8}$$

f_i = valeur de la fonction de Fisher pour le groupe de gaz i ,

C_{ij} = coefficients de Fisher pour le groupe i et la variable j

P_j = valeurs de la mesure à identifier pour la variable j

Pour chaque groupe on obtient alors une valeur f_i dont la valeur maximale indique la classification, par exemple « H₂S 4ppm ».

Traitement des signaux

Avant d'être exploitées, chaque courbe de mesure $X[n]$, enregistrée sous forme d'une suite de valeurs, est traitée par un filtre numérique récursif [119] afin de lisser la courbe. Le signal filtré $Y[n]$ s'obtient à partir de la formule suivante :

$$Y[n] = \frac{X[n] + X[n-1] + Y[n-1]}{3} \quad \textbf{Formule III.9}$$



III.6.3. Présentation des résultats

Lorsqu'on lance une identification de la réponse de l'ensemble des capteurs, il est important de présenter le résultat. Cela peut être fait par affichage ou enregistrement. Nous avons réalisé cinq possibilités de distribution :

1. l'affichage sur l'écran de l'appareil,
2. l'enregistrement sur une carte Compact Flash,
3. l'affichage sur l'écran d'un ordinateur à partir d'une transmission série et
4. l'enregistrement dans une base de données d'un ordinateur
5. l'envoi du résultat par voie hertzienne sur un téléphone portable

Ainsi nous pouvons répondre aux besoins d'information en temps réel (1, 3), du traitement et du suivi de l'histoire de mesures (2, 4), et de la transmission indépendante d'un câblage limitant (5). La figure III-20 donne le schéma de notre distribution pour un résultat.

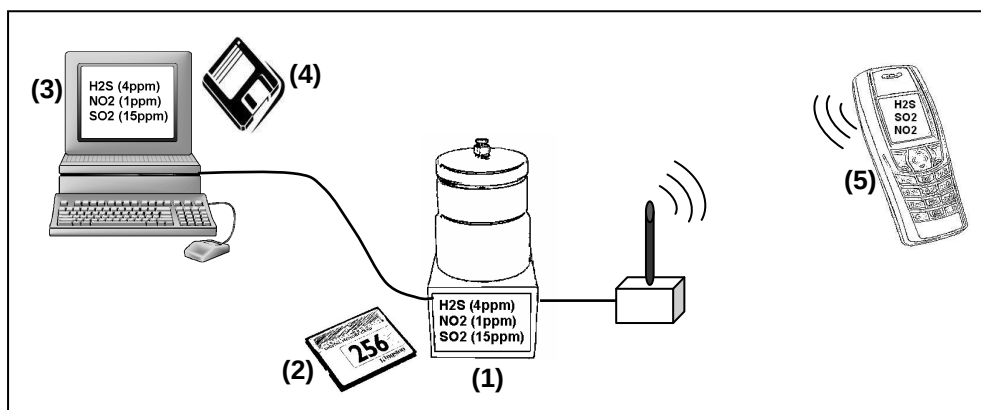


Figure III - 20 :

Distribution des résultats



III.7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit la construction d'un appareil qui peut analyser une composition gazeuse et – après une phase d'apprentissage – communiquer les parties constituantes de l'atmosphère, selon le principe de l'odorat humain.

Notre nez électronique respecte tous les critères imposés. En effet, afin d'avoir une autonomie entière, l'appareil est conçu pour avoir un poids léger, des dimensions faibles et donc être facilement transportable, critère indispensable pour des recherches sur sites industriels. De plus notre nez électronique correspond à la demande d'un prix raisonnable et peut facilement communiquer ses résultats à un serveur ou à un utilisateur, ou par SMS. Ce prototype a un coût de revient très faible.

Après la construction de notre nez électronique, nous sommes prêts à développer un système d'apprentissage qui forme l'appareil à la reconnaissance des gaz cibles.

Le chapitre suivant décrit le processus de caractérisation, le choix des paramètres représentatifs nécessaire à la phase de reconnaissance.



CHAPITRE IV:

PHASE D'ACQUISITION ET DE CARACTERISATION



IV. Phase d'acquisition et de caractérisation

IV.1. Introduction

Nous venons de décrire la conception d'un appareil prêt à saisir des odeurs et des mélanges gazeux et à les identifier. Le chapitre IV est dédié à la réalisation de l'apprentissage en laboratoire qui est indispensable pour la validation de l'appareil. Cet apprentissage commence par la caractérisation des capteurs puis se poursuit par l'extraction des informations représentatives des réponses des capteurs. Avec ce prétraitement nous obtenons des paramètres qui sont ensuite exploités dans une analyse, en vue d'obtenir des règles de classification.

Pour cela il est nécessaire de mettre en place un dispositif expérimental capable de fournir différentes atmosphères gazeuses. La base de données doit être suffisamment fournie pour entraîner une analyse valide. Cela requiert un grand nombre de mesures. C'est pourquoi le dispositif du laboratoire doit effectuer une grande partie de l'apprentissage de façon autonome. Il faut donc que le système puisse piloter automatiquement l'acquisition de la réponse de l'appareil sur un mélange gazeux sans oublier les phases de régénération des capteurs de gaz entre chaque mesure. D'autre part le système doit donner continuellement des informations sur le déroulement de la mesure afin d'en garantir la validité.

IV.2. Le système expérimental

Pour effectuer et valider l'apprentissage de notre nez électronique portable il faut d'abord un dispositif qui puisse alimenter notre appareil avec des états atmosphériques choisis. Puis les données de mesures engendrées doivent être acquises et enregistrées pour un traitement ultérieur. Ce processus peut être piloté en grande partie par un système de caractérisation automatique. La figure IV.1 montre la structure du système d'expérimentation.

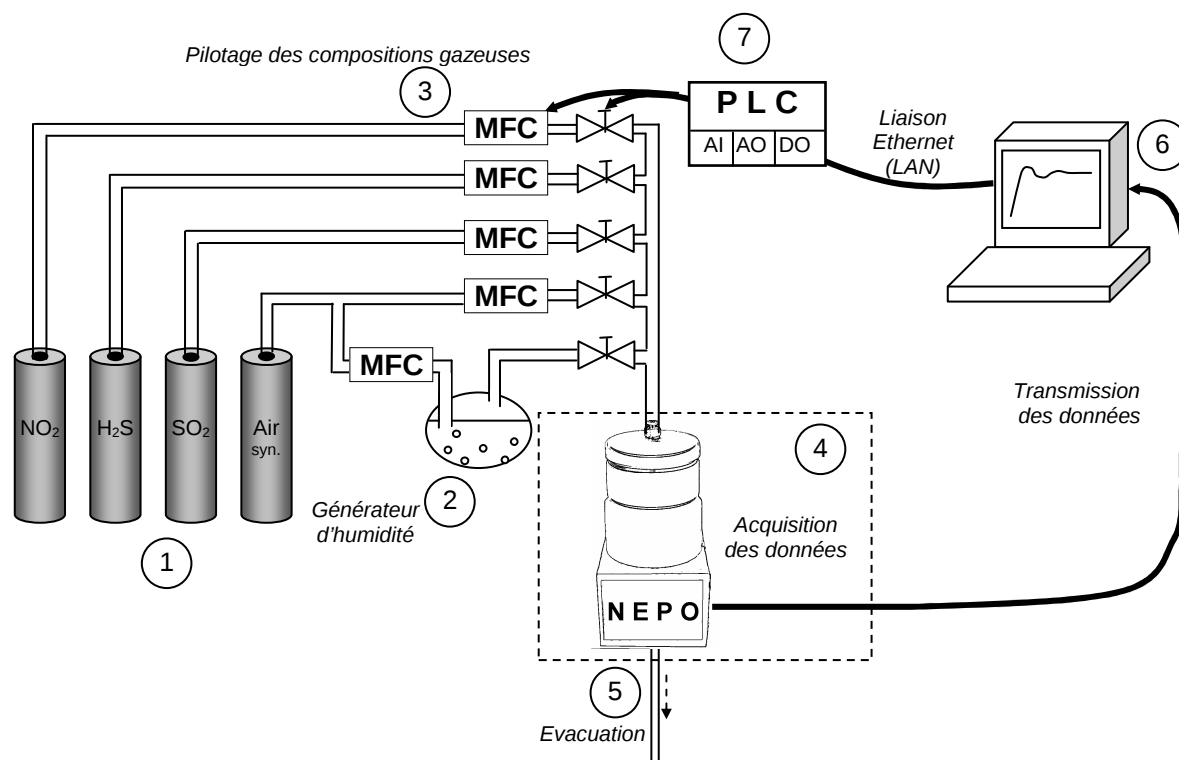


Figure IV – 1 :

Structure du système expérimental

Les principales composantes sont constituées par :

- (1) des bouteilles contenant les gaz à étudier
- (2) un générateur d'humidité
- (3) des conduites de gaz comprenant chacune un débitmètre massique (MFC) et une électrovanne
- (4) le nez électronique
- (5) une chambre de mesure de laboratoire contrôlée en température
- (6) un ordinateur
- (7) un système qui pilote les flux gazeux par les débitmètres massiques

IV.2.1. La rampe de gaz

La rampe de gaz est constituée de bouteilles de gaz, de débitmètres massiques programmables et d'un générateur d'humidité.



Les bouteilles de gaz

Nous possédons trois bouteilles contenant les gaz cibles H_2S , SO_2 et NO_2 avec une concentration de 100ppm dans de l'air synthétique. La quatrième bouteille contient de l'air synthétique (80% N_2 , 20% O_2), nous permettant d'obtenir par mélange des concentrations de l'ordre du ppm.

Les débitmètres massiques

Nous travaillons avec des débitmètres massiques de la société Brooks Instruments générant un flux gazeux constant livrés avec un étalonnage adéquat à nos besoins. Nous avons choisi de travailler avec un débit total constant de 100ml/min. Ceci permet, pour les gaz à faible concentration, d'avoir des débits appréciables et donc correctement contrôlables par les débitmètres massiques.

Le débitmètre utilisé dans la ligne de l'air synthétique a un débit maximal de 100ml/min (pour une tension de commande maximale de 5V). Les autres débitmètres massiques sont calibrés pour des débits maximaux différents : 10 (NO_2) à 20ml/min (H_2S , SO_2).

La masse de gaz à étudier dans le flux gazeux arrivant sur les capteurs est de :

$$x \text{ ppm} \cdot \text{débit total final} = x \text{ ppm} \cdot 100\text{ml/min}$$

La masse de gaz délivrée par la ligne, et donc le débitmètre correspondant, est de :

$$100 \text{ ppm} \cdot \text{débit du débitmètre à commander}$$

Ces deux masses sont identiques :

$$100 \text{ ppm} \cdot \text{débit à commander} = x \text{ ppm (souhaité)} \cdot 100\text{ml/min}$$

Ainsi, dans notre cas, la valeur (en ppm) de la concentration du gaz polluant correspond à la valeur (en ml/min) du débit du flux à générer. Un signal de retour nous permet de vérifier si la tension de commande a effectivement généré le flux souhaité en sortie du débitmètre. Nous



pouvons donc détecter, par exemple, si une bouteille n'a pas été ouverte ou une vanne est restée fermée.

Afin de sécuriser le système, nous avons placé des électrovannes à la sortie des débitmètres massiques, bien que cette fonction soit déjà assurée par les débitmètres massiques. Lorsque les électrovannes ne sont pas alimentées, elles sont fermées et ne laissent pas passer de gaz dans les conduites. Un relais placé entre l'alimentation et les électrovannes en commande donc l'état.

Le générateur d'humidité

Pour notre application nous avons prévu un système d'humidification à flux divisé. Cette méthode est basée sur la division d'un même flux d'air sec en deux parties généralement inégales : l'une sera humidifiée, et l'autre sera gardée sèche afin de faire varier le rapport du mélange final [131]. Notre générateur d'humidité est essentiellement constitué d'une enceinte calorifugée contenant de l'eau maintenue à une température constante dans laquelle va passer un débit d'air sec. Cet air va donc remonter à la surface en faisant des bulles, puis se charger en humidité pour obtenir en sortie de l'enceinte de l'air saturé en vapeur d'eau. La figure IV-2 montre la structure de ce système.

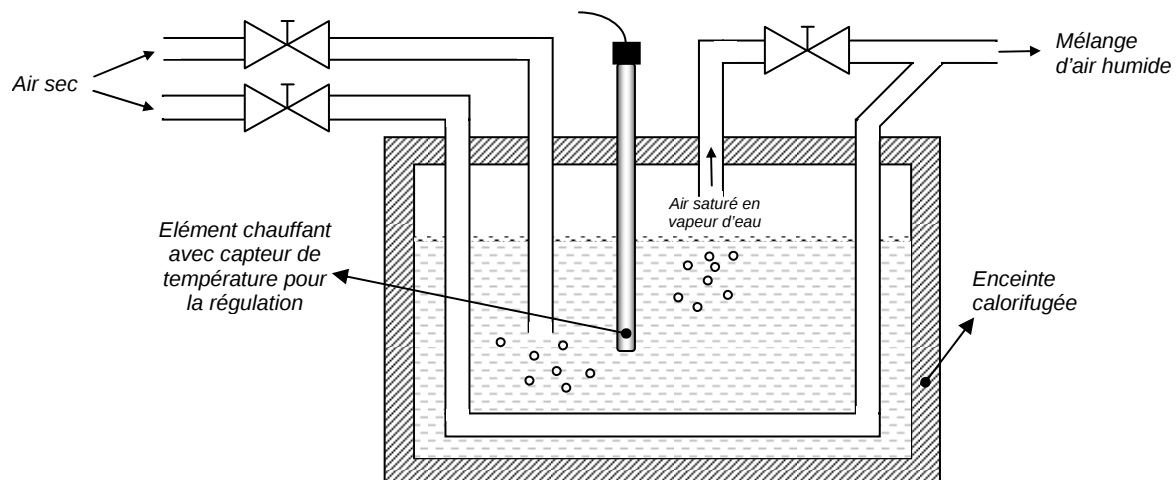


Figure IV – 2 :

Système d'humidification

Ce système d'humidification doit être calibré. Il faut d'abord fixer la température de l'eau de l'humidificateur afin que celle-ci n'influence pas le calibrage. Ensuite, on augmente l'air



sec dans la voie parcourant l'eau en maintenant le flux à 100ml/min jusqu'à ce que tout l'air passe. Durant toute cette opération on mesure continuellement le taux d'humidité. Après on reprend la mesure en sens inverse afin de vérifier l'hystérésis.

Cette procédure a été effectuée dans un laboratoire externe. Les travaux de C. Delpha [110] et al. ont montré une bonne reproductibilité et l'absence d'hystérésis de ce générateur (figure IV-3).

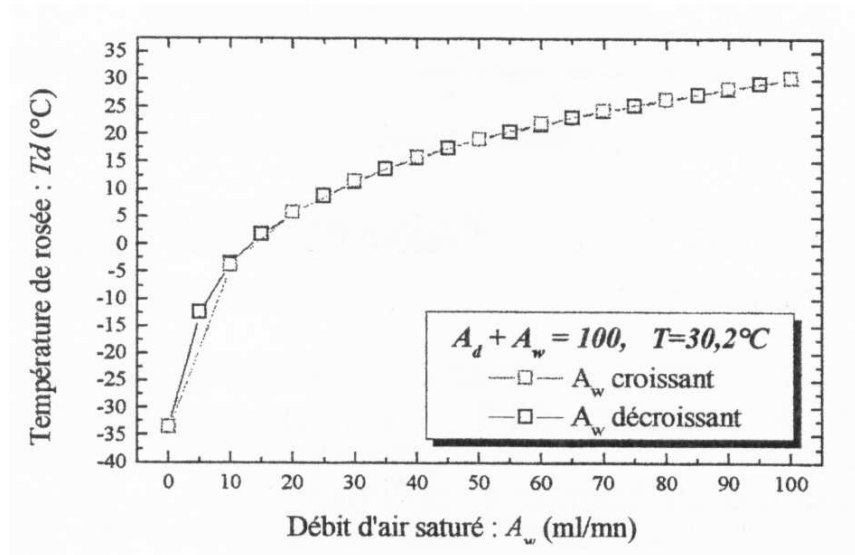


Figure IV – 3 :

Reproductibilité et hystérésis de l'humidificateur [110]

IV.2.2. Programmation de la saisie des mesures et du traitement des données

Même si notre nez électronique dispose d'une mémoire flash échangeable et de grande capacité, il est avantageux, pendant la phase de caractérisation et d'apprentissage, d'enregistrer les mesures dans une base de données d'un ordinateur. Cela donne des facilités pour un traitement ultérieur, par exemple l'étude et la comparaison des comportements temporels des capteurs sous gaz.

Le système portable possède une liaison série assurant la communication entre notre appareil et un autre système (PC par exemple). Nous utilisons maintenant cette liaison afin de transmettre les données de mesures simultanément à un ordinateur. Il faut donc écrire un programme qui réalise la réception et l'enregistrement des mesures dans une base de données. Cette approche nous permet de tenir l'utilisateur au courant de l'état actuel des mesures, en présentant la courbe de réponse des capteurs en temps réel et affichant les différents



paramètres et valeurs de la mesure. De plus, une description détaillée d'une partie de la courbe (zoom) peut être effectuée. Il est prévu à partir de l'ordinateur d'indiquer le début et la fin d'une mesure. Nous implémentons dans le programme sur PC l'exploitation statistique des courbes, ce qui permet de réaliser rapidement une comparaison des différents résultats de caractérisation.

Comme langage informatique nous utilisons le Microsoft Visual C++ (VC). Puisque notre microcontrôleur est programmé en langage C, des sous-programmes comme le traitement des données et le calcul d'un résultat sont basés sur la même syntaxe. D'ailleurs le VC est une RAD (Rapid Application Development), permettant une réalisation simple de l'exploitation visuelle par l'utilisateur. Il offre également une interface adaptant une base de données dans un format ODBC (Open Database Connectivity) ce qui permet de traiter aisément les données avec le logiciel MS Access.

Nous ajoutons à notre programme un dialogue qui permet la modification des paramètres sans être obligé d'adapter le code de la programmation. Par exemple dans le dialogue nous pouvons introduire les valeurs des résistances de charges des capteurs de gaz qui sont requises pour calculer la conductance de ces capteurs. Les noms des capteurs sont également paramétrables parce que les capteurs de gaz sont interchangeables.

IV.2.3. L'automatisation de l'acquisition

L'apprentissage de notre nez électronique requiert le suivi des réponses de capteurs afin de vérifier continuellement sa validité. Pourtant il est avantageux de réaliser une automatisation du procédé afin de réduire les contraintes des manipulations expérimentales. Ceci implique l'installation d'un système d'automatisation de la ligne de gaz et l'introduction d'une télécommande pour simplifier les tâches de procédures de caractérisation.

Choix du matériau

Comme nous avons décrit précédemment, les débitmètres massiques sont contrôlés par une tension entre 0 et 5 Volts et renvoient un signal (de 0 à 5V) permettant de vérifier la valeur du flux engendré. Les électrovannes par contre sont pilotées par une tension de 24V. Le système qui doit commander la rampe de gaz a donc besoin de sorties logiques, et d'entrées et sorties analogiques. Nous avons 3 gaz, l'air de référence et l'air humide. Il faut donc commander au



moins 5 voies. Le temps de réaction du système n'est pas important puisque la réponse des capteurs de gaz est assez lente (supérieur à une minute).

Notre choix s'est porté sur des composantes d'interface de la société Advantech commandable par une liaison Ethernet ou interface RS232.

L'équipement est composé d'un rack équipé de plusieurs contrôleurs :

- carte de conversion A/N (8 voies à 12bits de résolution) pour la commande de MFC
- carte de conversion N/A (4 voies à 14bits de résolution) pour la lecture du signal de retour
- carte relais avec des contacts libres et une source de tension de 24V continue pour les électrovannes

Cet équipement d'automatisation nous permet de réaliser une bonne synchronisation entre les atmosphères échantillonnées et la saisie des réponses des capteurs de gaz.

Le suivi des mesures dans la phase d'acquisition présente une activité importante parce qu'il faut vérifier la plausibilité des données afin de se rendre compte des conditions fausses éventuelles (bouteilles vides, panne des composants électriques, etc.). Afin de simplifier ce suivi nous réalisons la télécommande de notre programme par une ligne téléphonique en utilisant un modem et la fameuse application pcAnywhere. Nous avons créé ainsi une possibilité de contrôler et de s'informer à tout moment de l'état du système expérimental en laboratoire.

La programmation

Le fait que l'équipement choisi peut être piloté par Ethernet TCP/IP est un avantage. Le Visual C possède dans sa librairie des méthodes qui permettent un pilotage aisé du système de commande. Nous ajoutons donc dans notre programme une fonction qui s'occupe des commandes TCP/IP (Sockets) et qui les envoie afin d'ajuster la tension de sortie des débitmètres et d'acquérir la tension de retour. Dans les paramètres du programme nous pouvons donner la valeur d'étalonnage des débitmètres massiques afin qu'ils génèrent le flux désiré de la procédure d'acquisition.

En ce qui concerne l'automatisation, il faut que l'utilisateur du programme puisse générer de manière simple des séries de mesure. L'alimentation gazeuse s'effectue en deux parties : une phase de régénération qui utilise un gaz de référence afin d'initialiser les capteurs de gaz et la phase d'échantillonnage avec un mélange gazeux défini, avec saisie des réponses des capteurs. Chaque composition gazeuse correspond à un état des débitmètres massiques dont



nous rappelons que le flux total doit être constant (100ml/min). Nous appelons cet état "élément d'un cycle". L'utilisateur peut indiquer les quantités des différents gaz ainsi que le temps durant lequel cet état doit être actif. Nous programmons une liste d'"éléments" appelée cycle de mesures, correspondant à toutes les phases de mesure et de régénération souhaitées.

L'ordre des mesures peut être aisément modifié (par exemple, le sens de la variation des concentrations des gaz étudiés), ce qui est important pour valider la reproductibilité des résultats. Le cycle de mesure programmé peut être aussi effectué en mode répétitif.

La figure IV-4 présente l'interface utilisateur de ce programme d'enregistrement et de caractérisation. A gauche se trouvent les éléments de commande et de visualisation concernant le microcontrôleur. Une fois en "mode actif" le microcontrôleur enregistre les données et les transmet à l'ordinateur où elles sont visualisées. On trouve l'édition des paramètres concernant la partie de commande.

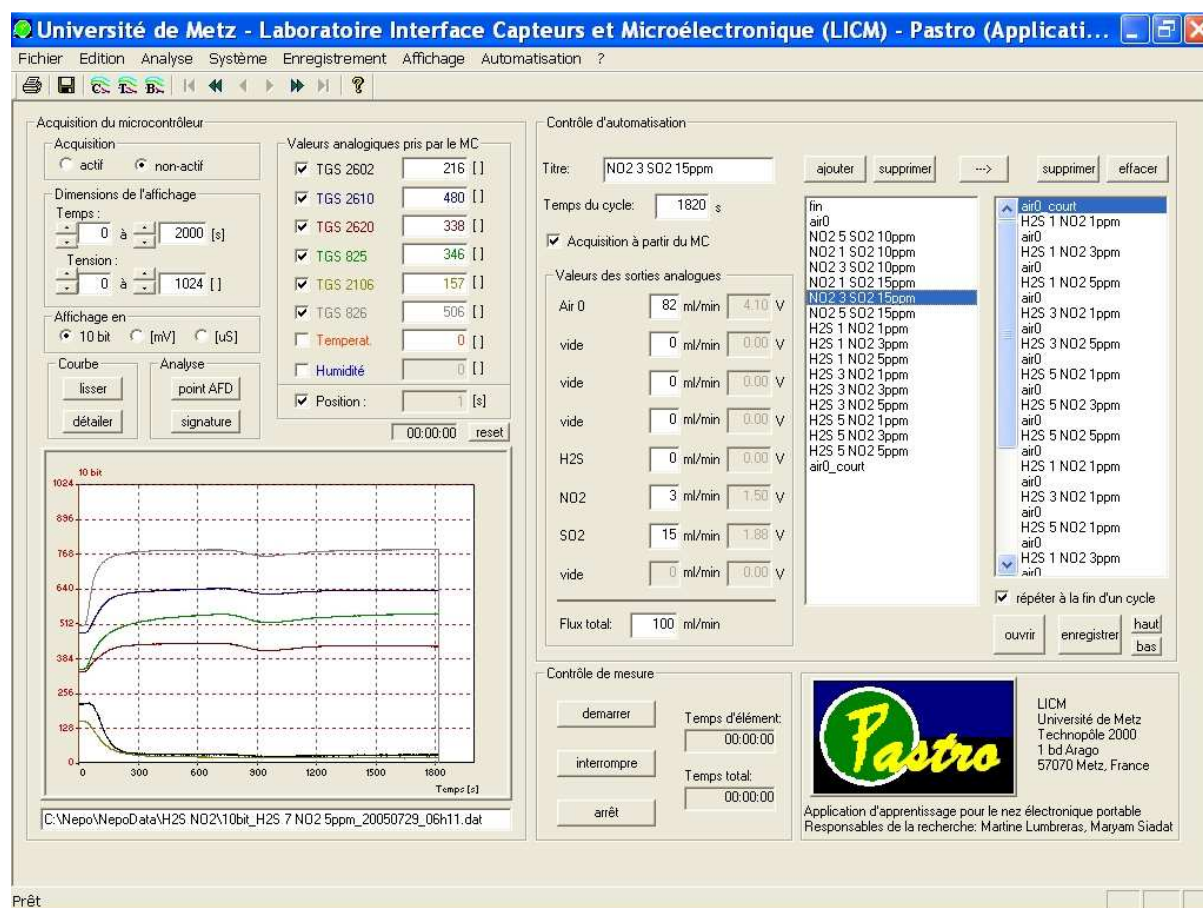


Figure IV – 4 :

Interface utilisateur pour l'apprentissage d nez électronique NEPO

Durant la phase d'acquisition des mesures nous avons effectué l'acquisition de 700 mesures, ce qui constitue une bonne base.



IV.3. Caractérisation des capteurs

La matrice de capteurs nous fournit dans une période d'une demi-heure, environ 10000 données (une donnée par seconde et par capteur). Ces données brutes ne peuvent pas indiquer une tendance lorsqu'on les regarde séparément. Afin de faciliter leur analyse, il faut réduire au maximum le nombre de données et extraire des paramètres "significatifs" explicites.

La caractérisation des capteurs est un procédé intuitif et évolutif. Elle est répétée plusieurs fois sous différents ordres et compositions gazeuses afin de permettre de tester la reproductibilité des mesures et de créer une base d'apprentissage de taille suffisante.

Nous avons développé un logiciel qui peut saisir, afficher et enregistrer des mesures. Nous élargissons ce programme avec un outil de caractérisation qui permet un certain nombre de fonctions très utiles durant la phase de caractérisation et d'analyse. Par exemple, il nous permet d'afficher rapidement chaque courbe des capteurs de la matrice, superposer différentes mesures d'un même capteur et constituer des moyennes des réponses aux mêmes atmosphères. Ainsi on peut classer visuellement les réponses des capteurs et suivre leur évolution, qui conduira à la sélection de paramètres caractéristiques adéquats. Les résultats graphiques peuvent être détaillés, imprimés et enregistrés. Notre programme présente donc un outil d'aide à la caractérisation d'une matrice de capteurs.

IV.3.1. Caractérisation des réponses de capteurs sous un gaz isolé

Des travaux précédemment réalisés au laboratoire [120] ont permis de mettre en évidence les capteurs de la matrice les plus sensibles à chacun des gaz : TGS2106 (NO_2), TGS2610 (SO_2) et TGS2602 (H_2S). Nous présentons pour l'étude du comportement des gaz seuls essentiellement les réponses des quatre capteurs de la matrice suivants : les 3 précédents et le capteur TGS826, capteurs qui sont les plus représentatifs.

Dioxyde d'azote (NO_2)

Nous considérons d'abord la réponse du réseau des capteurs à NO_2 en concentrations de 1, 3 et 5ppm.



Tous les capteurs répondent et toutes les courbes ont une pente négative, qui correspond au caractère oxydant de NO_2 provoquant une diminution de la conductance. La valeur de la pente dépend de la concentration du gaz NO_2 . De plus, on peut dire que pour toutes les courbes, la valeur stabilisée diminue quand la concentration augmente. La figure IV-5 nous montre les réponses des quatre capteurs aux différentes concentrations étudiées.

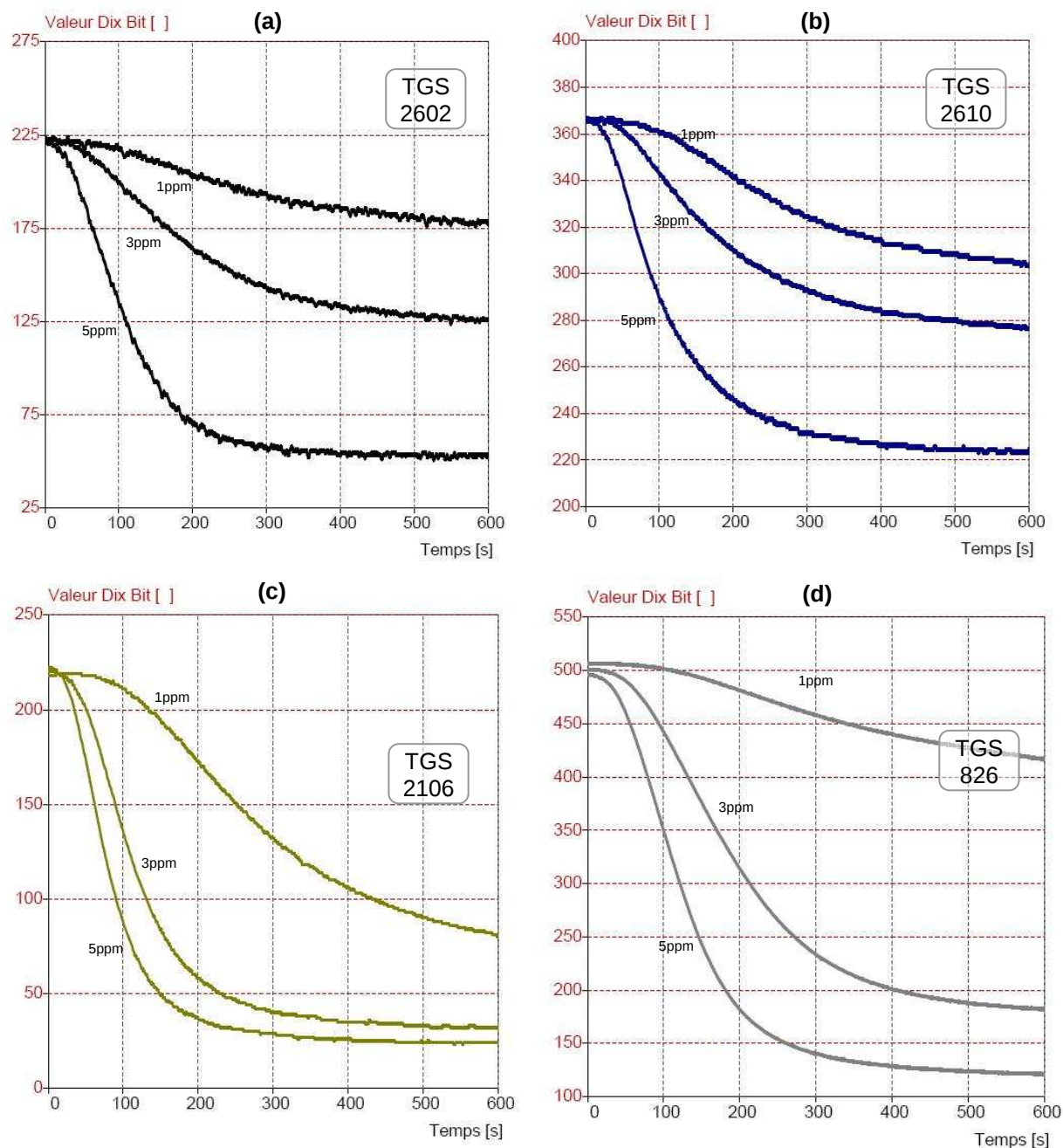


Figure IV – 5 :

Réponses des quatre capteurs à NO_2

TGS2602 (a), TGS2610 (b), TGS2106 (c), TGS826 (d)

Deux capteurs présentent une forte différence entre 1 et 3ppm (TGS2106 et 826), et deux autres capteurs entre 3 et 5ppm (TGS2602 et 2610).



Dioxyde de soufre (SO₂)

Nous avons utilisé une concentration plus élevée que H₂S et NO₂ à savoir de 5 à 20ppm car les teneurs en SO₂ dans l'atmosphère sont supérieures à celles de H₂S et NO₂. Nous constatons que la réponse temporelle en conductivité des capteurs présente une augmentation en présence de SO₂. Le gaz a donc un effet réducteur sur la couche sensible des capteurs. Cependant, cette réponse est appréciable pour seulement trois capteurs sur six de la matrice (TGS825, 2602, 2610). Il semble aussi que ces capteurs arrivent vite à saturation, car, si la courbe correspondant à 5ppm est bien isolée, les courbes correspondant à 10, 15, 20ppm sont très rapprochées les unes des autres. Le capteur TGS826 présente une même réponse, faible, quelle que soit la concentration employée.

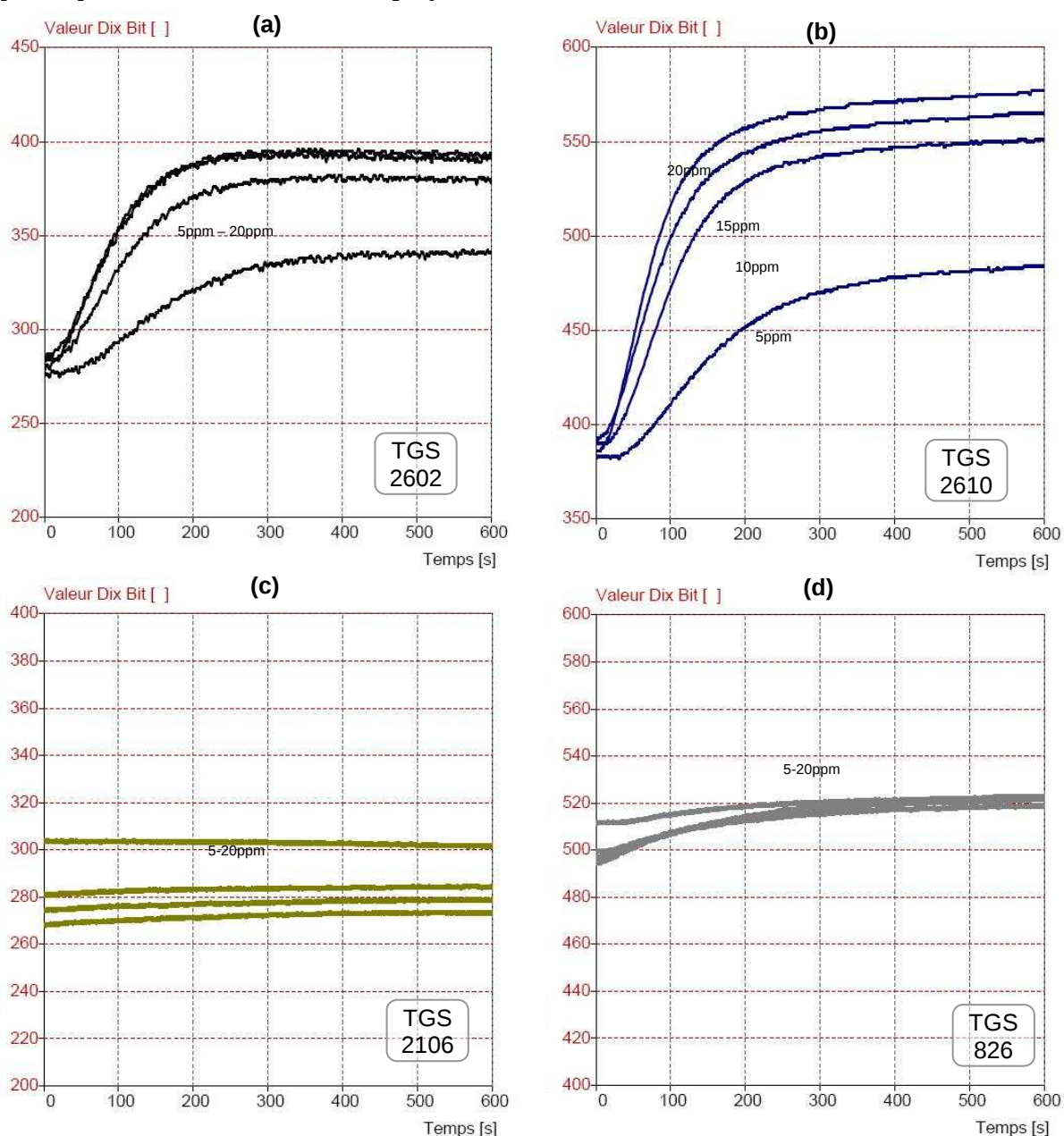


Figure IV – 6 :

Réponse de quatre capteurs au gaz SO₂



Comme pour NO_2 , on peut constater que les courbes atteignent la stabilisation après 10 minutes d'échantillonnage avec SO_2 . On remarque que le capteur TGS2610 est le capteur le plus sensible à ce gaz.

Sulfure d'hydrogène (H_2S)

Le sulfure d'hydrogène est aussi étudié en concentrations proches des sources émissives (1, 4 et 7ppm). La figure IV-7 présente les réponses typiques à H_2S des quatre capteurs de gaz choisis.

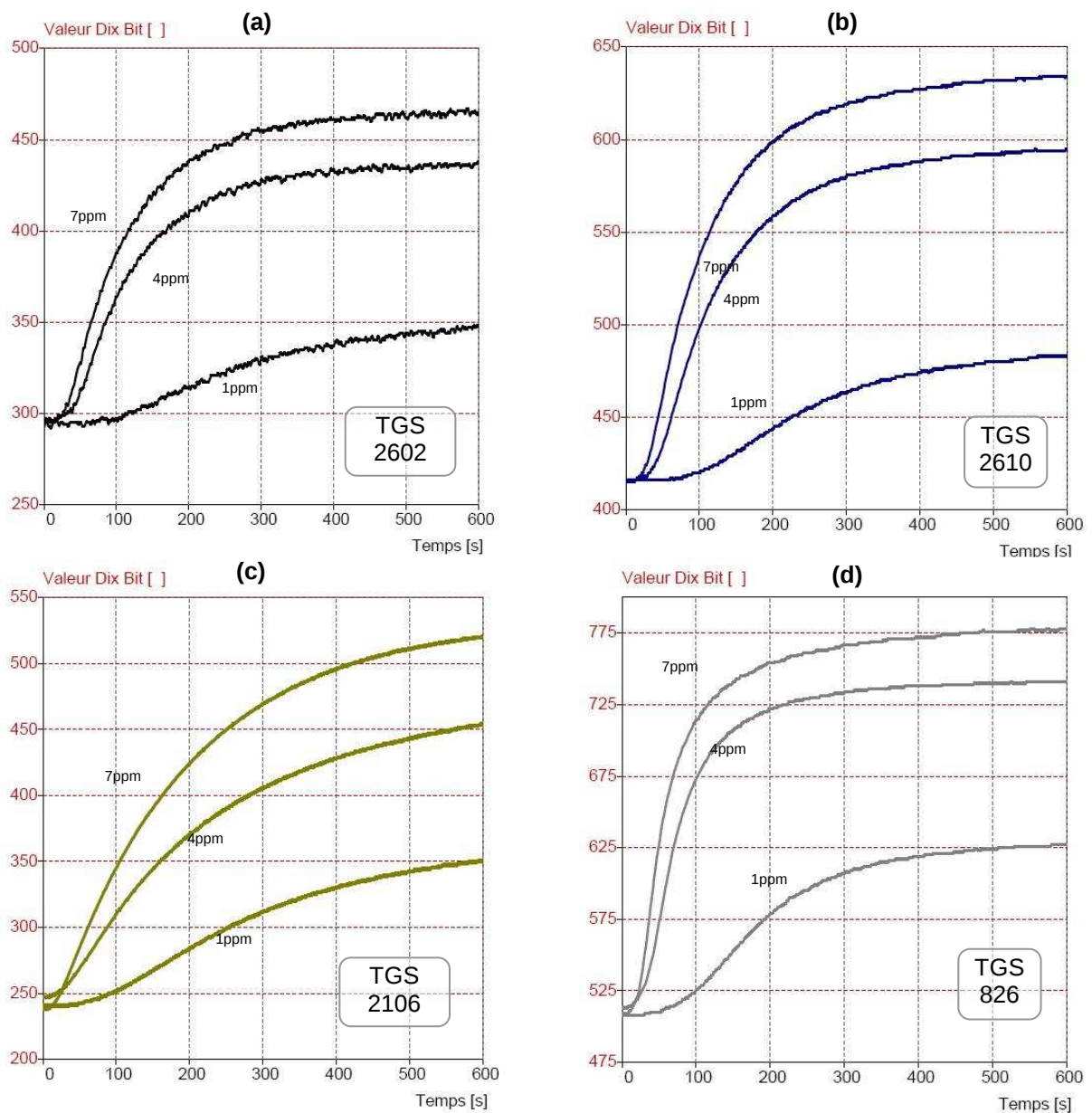


Figure IV – 7 :

Réponse des capteurs choisis au gaz H_2S



Tous les capteurs répondent à H_2S , c'est le capteur TGS826 qui atteint la stabilisation le plus rapidement. La sensibilité de tous les capteurs de la matrice aux concentrations de H_2S utilisées est donc très importante, ceci permettra une bonne quantification de ce gaz.

Le tableau IV-1 représente pour les six capteurs la sensibilité aux gaz cibles et le temps mis à obtenir 95% de la valeur stabilisée de la conductance.

	sensibilité temps de stabilisation		
	H_2S 7ppm	NO_2 5ppm	SO_2 20ppm
TGS2602 H_2S (réducteur)	0,45 280s	-0,69 270s	0,37 170s
TGS2610 pétrole liquéfié (réducteur)	0,38 275s	-0,36 380s	0,50 300s
TGS2620 COV (réducteur)	0,26 175s	-0,89 290s	0 -
TGS825 H_2S (réducteur)	1,01 310s	-0,70 275s	0,75 325s
TGS2106 NO_2 (oxydant)	0,89 440s	-0,85 225s	0 -
TGS826 NH_3 (réducteur)	0,52 190s	-0,72 350s	0,06 500s

Tableau IV.2

Sensibilité et temps de stabilisation des capteurs de gaz

Nous résumons les réponses des six capteurs aux trois gaz cibles seuls par deux données: la sensibilité $S = \frac{G_s - G_0}{G_0}$ et le temps mis à obtenir 95% de la valeur stabilisée de la conductance. On remarque bien que seuls trois capteurs répondent à SO_2 , que les six capteurs répondent à H_2S et NO_2 , de manière assez similaire, bien que de signe opposé ce qui montre bien la sensibilité croisée de ces capteurs. Nous obtenons 95% de la réponse stabilisée entre



170 et 500s, ce qui est inférieur à 10 minutes. G_{10} peut donc être prise comme paramètre représentatif de la valeur stabilisée de la conductance.

IV.3.2. Caractérisation des mélanges binaires

Les gaz NO_2 , SO_2 et H_2S peuvent être combinés deux à deux dans les trois groupes suivants :

1. NO_2 et SO_2
2. SO_2 et H_2S
3. H_2S et NO_2

Au total nous avons pris 260 mesures pour la création de la base d'apprentissage. Afin de vérifier la reproductibilité, les différentes mesures ont été prises dans différents ordres. Prenons par exemple le mélange NO_2 et H_2S . On fixe la concentration d'un gaz et on fait varier les concentrations de l'autre gaz.

étape	NO_2 (ppm)	H_2S (ppm)
1	1	1
2	1	4
3	1	7
4	3	1
5	3	4
6	3	7
7	5	1
8	5	4
9	5	7

Après on répète les mesures en inversant les deux gaz :

étape	NO_2 (ppm)	H_2S (ppm)
1	1	1
2	3	1
3	5	1
4	1	4
5	3	4
6	5	4
7	1	7
8	3	7
9	5	7



Ce type de cycles a été répété plusieurs fois dans une journée et aussi dans le temps. La figure IV-8 met en évidence l'avantage et la nécessité de travailler avec une association de capteurs de gaz. Ainsi les capteurs réagissent avec une augmentation ou une diminution de la conductance selon le type de capteur, donc de couche sensible, et la concentration de la composante gazeuse qui domine la réponse.

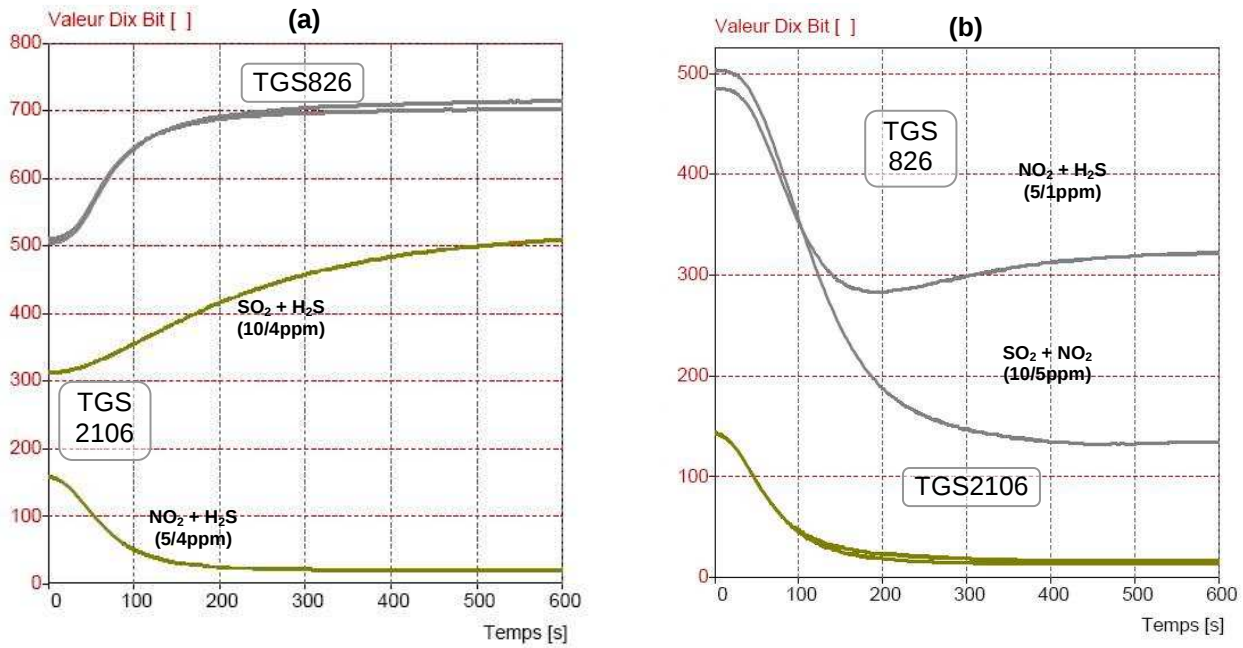


Figure IV – 8 :

Réponses aux mélanges gazeux des capteurs TGS826 et TGS2106

On voit sur la partie (a) une superposition des réponses du capteur TGS826 aux deux concentrations étudiées (H_2S 4ppm + SO_2 5ppm et H_2S 4ppm + SO_2 10ppm) alors que le capteur TS2106 a des réponses bien différenciées. Par contre, l'inverse est observé sur la partie (b) pour d'autres concentrations (H_2S 1ppm + NO_2 5ppm et SO_2 10ppm + NO_2 5ppm). Rappelons que le capteur TGS826 est dédié à des gaz réducteurs, tandis que le capteur TGS2106 l'est à NO_2 , gaz oxydant. Ceci met bien en évidence la propriété de sensibilité croisée.

Dioxyde d'azote combiné avec dioxyde de soufre

NO_2 et SO_2 sont des gaz de réaction antagoniste. Nous constatons que les capteurs qui ont une faible ou aucune réponse à SO_2 répondent aux concentrations de NO_2 dans le mélange. Ce sera alors des réactions de type "oxydant": la réponse temporelle décroît, de plus en plus fortement quand la concentration en NO_2 augmente. Quant aux capteurs qui répondent à SO_2 et NO_2 , l'allure de leur réponse temporelle dépend fortement de leur type et de la



prédominance de la concentration des composants gazeux. Ceci est illustré (figure IV-9), où le capteur TGS826 a toujours des réponses décroissantes, tandis que le capteur TGS2610 présente une grande variété de réponses.

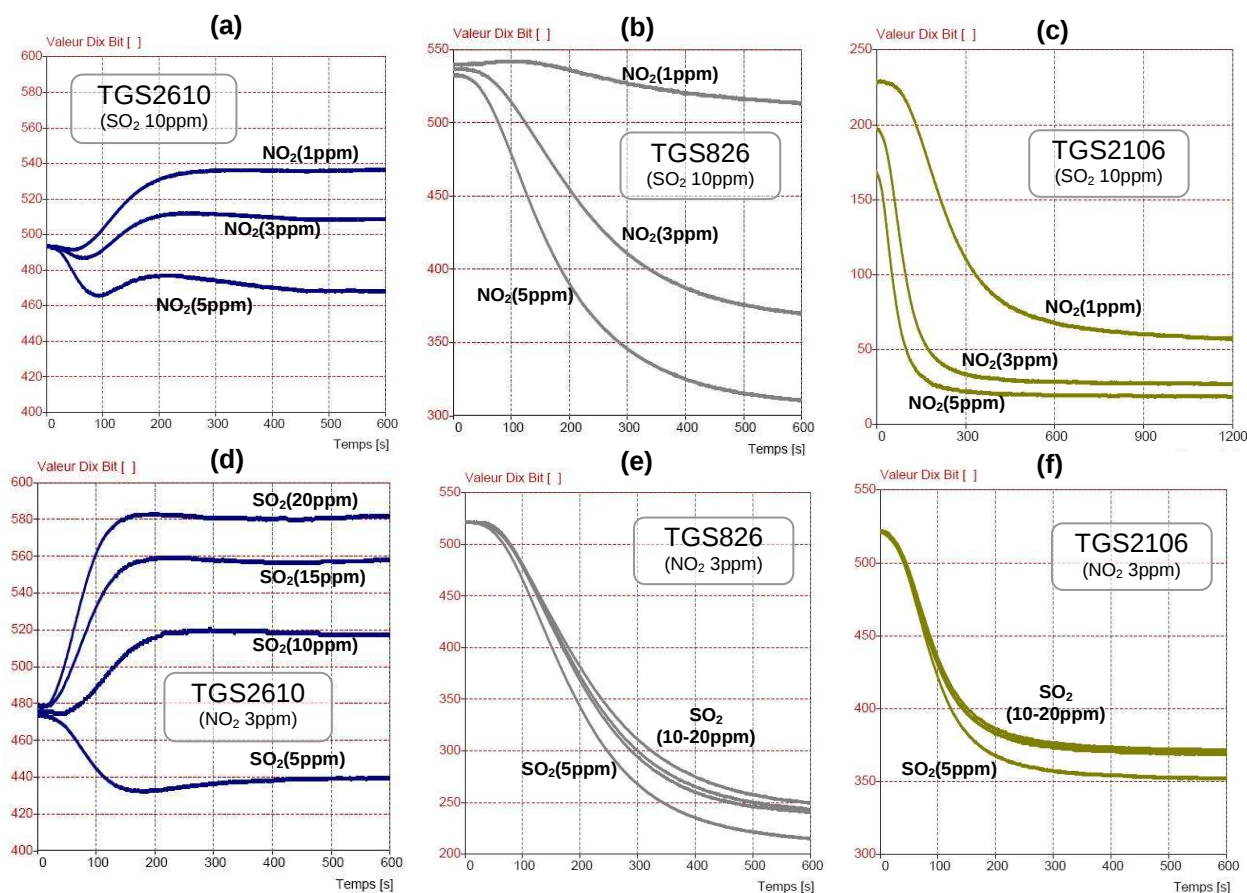
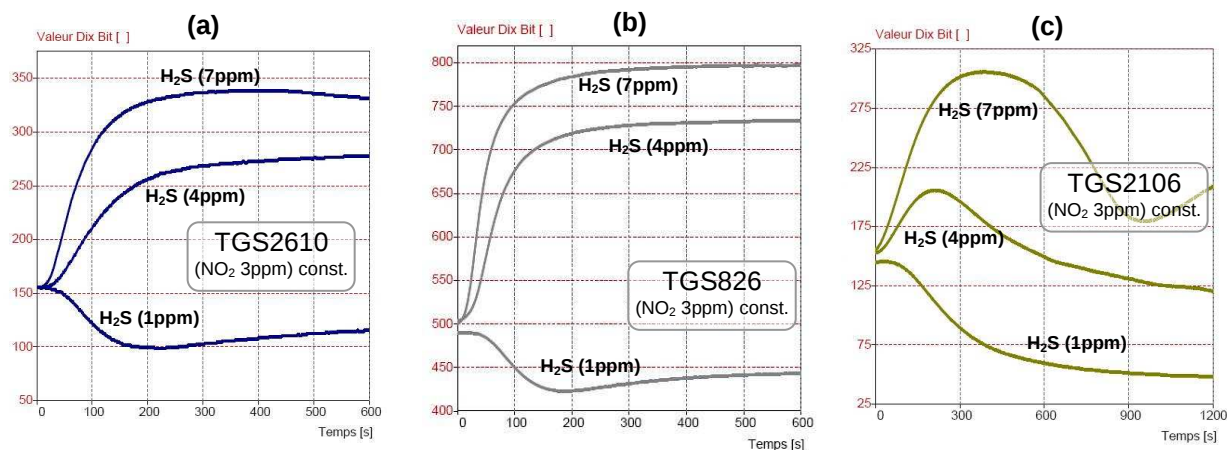


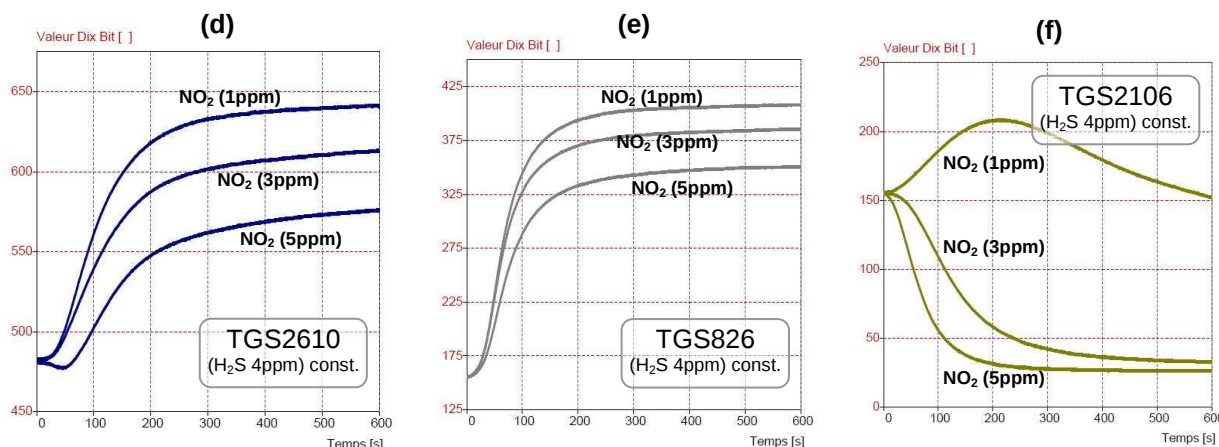
Figure IV – 9 :

Réponses des capteurs aux mélanges SO_2 et NO_2
TGS2610 (a/d), TGS826 (b/e) et TGS2106 (f/c)

Sulfure d'hydrogène combiné avec dioxyde d'azote

H_2S et NO_2 sont également des gaz de réaction antagoniste. Pour chaque gaz nous avons 3 concentrations ce qui donne 9 combinaisons possibles (97 mesures).



**Figure IV – 10**

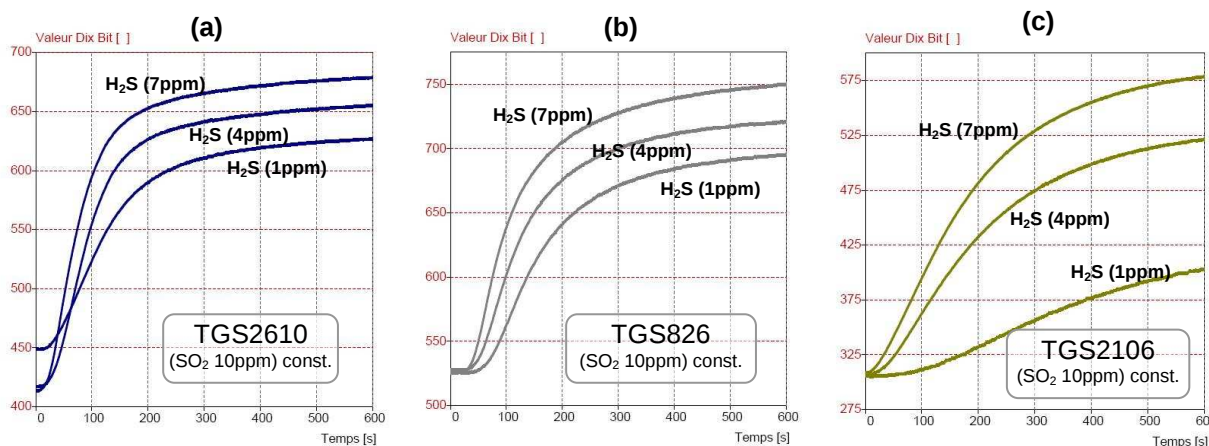
Réponses des capteurs aux mélanges H_2S et NO_2

TGS2610 (a/d), TGS826 (b/e) et TGS2106 (c/f)

Dans ce cas, tous les capteurs répondent aux deux gaz, avec une forte sensibilité pour H_2S . On observe donc (figure IV-10) une grande variété de réponses qui est bien liée aux types de capteurs et au rapport des concentrations des composants gazeux.

Dioxyde de soufre combiné avec sulfure d'hydrogène

H_2S et SO_2 sont deux gaz de type réducteur qui provoquent une augmentation de la conductance pour tous les capteurs de gaz. Nous n'obtenons donc que des courbes de forme croissante. La présence de H_2S permet à certains capteurs une meilleure réponse à SO_2 (TGS2106). Pour les capteurs répondant aux deux gaz seuls, la réponse à un mélange binaire est supérieure à celle correspondant aux gaz seuls, sans être une simple addition.



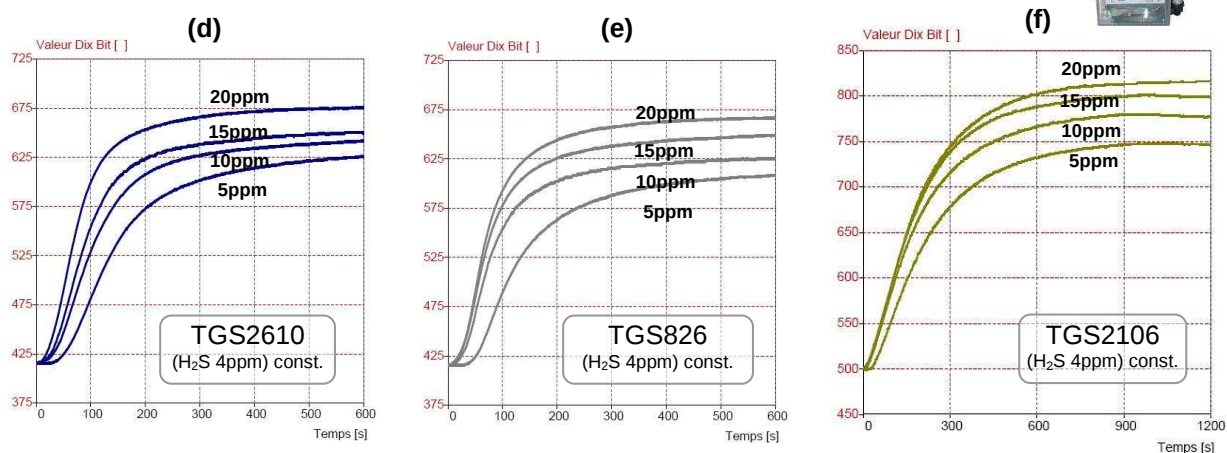


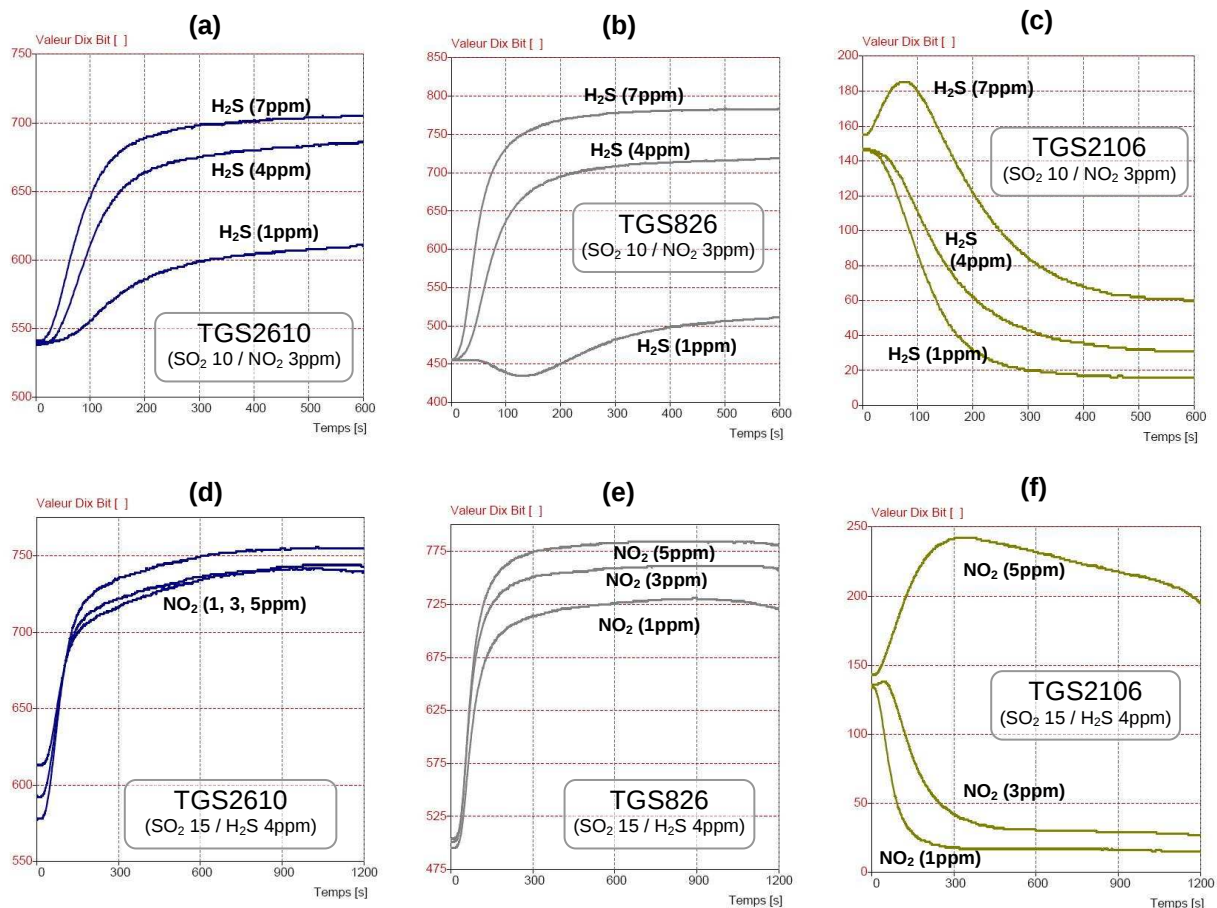
Figure IV – 11 :

Réponses des capteurs aux mélanges SO_2 et H_2S

TGS2610 (a/d), TGS826 (b/e) et TGS2106 (c/f)

IV.3.3. Caractérisation des mélanges ternaires

Après les gaz isolés et les mélanges binaires, nous avons procédé à la caractérisation des réponses des capteurs de gaz au mélange H_2S , SO_2 et NO_2 . Il existe $3 \cdot 3 \cdot 4 = 36$ possibilités – dites groupes – lorsqu'on travaille avec les différentes concentrations prédéfinies. Nous avons pris en tout environ 250 mesures.



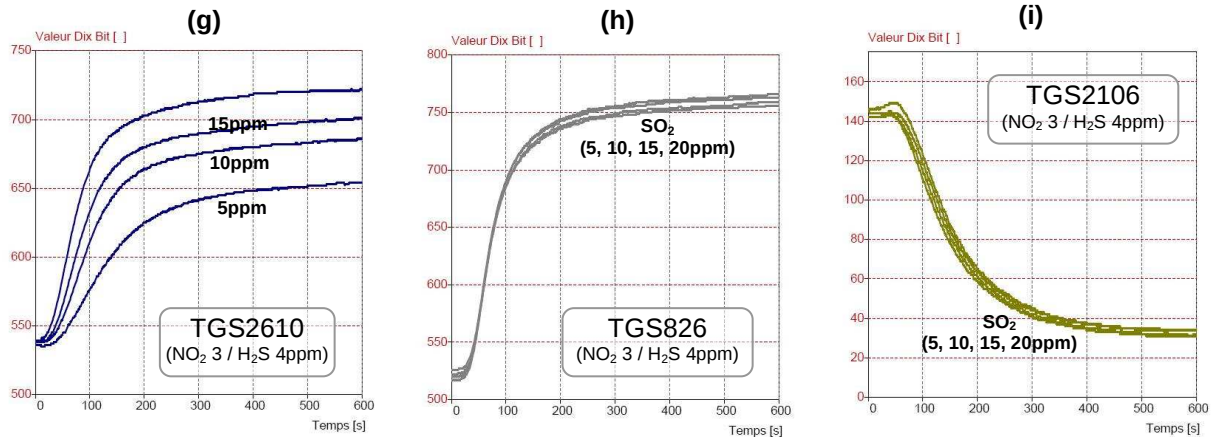


Figure IV – 12 :

Réponses des capteurs aux mélanges SO_2 , NO_2 et H_2S
TGS2610 (a/d/g), TGS826 (b/e/h) et TGS2106 (c/f/i)

Ici aussi, les réponses dépendent fortement du type de capteur et des concentrations (figure IV-12). On peut cependant donner des "tendances". Les capteurs TGS2602 et 2106 ont plutôt des comportements de type oxydant (diminution de la conductance). Les quatre autres capteurs ont plutôt un comportement opposé. Le fait que trois capteurs ne répondent pas ou peu à SO_2 va aussi permettre sa discrimination des deux autres gaz.

IV.3.4. Détermination des paramètres représentatifs

Des réponses temporelles, nous avons extrait des paramètres représentatifs soit selon une approche absolue qui prend les valeurs réelles, soit selon une approche relative qui fait référence à la valeur initiale. Nous rappelons qu'une stabilisation est obtenue au bout de 10 minutes d'exposition aux gaz.

Paramètres significatifs absolus d'un capteur de gaz

- **La valeur initiale G_0** représente la conductance à l'air de référence avant une mesure. La dérivation des capteurs nécessite de prendre en considération cette valeur initiale, qui sert de référence pour la plupart des paramètres. Elle est obtenue par une moyenne arithmétique des vingt premiers points de mesure.



$$G_0 = \frac{1}{20} \sum_{k=1}^{20} G_k \quad \text{Formule IV.3}$$

- **La valeur finale G_s** correspond à la conductance stabilisée obtenue après 10 minutes d'échantillonnage. Elle est déterminée à partir du calcul de la moyenne sur les 20 derniers points de la mesure.

$$G_s = \frac{1}{20} \sum_{k=580}^{600} G_k \quad \text{Formule IV.4}$$

- **La pente dG/dt** représente le comportement transitoire de la réponse temporelle. C'est la dérivée $f'(t)$ estimée d'après la formule de Taylor par la pente de la droite passant par les deux points $M(t, f(t))$ et $N(t+h, f(t+h))$ (figure IV-13) :

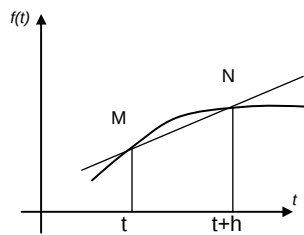


Figure IV – 13 :

Approximation de la dérivée première d'une fonction

Lorsqu'un capteur de gaz réagit à une entrée de gaz, la valeur de la pente de la courbe se modifie d'un instant à l'autre mais cet instant dépend à la fois du gaz et du capteur. Il faut donc trouver une valeur qui décrit l'ensemble de la réponse. Nous cherchons à déterminer la pente maximale : positive (courbe croissante) ou négative (courbe décroissante), notée pdc , parmi les pentes calculées sur 5 secondes, dans l'intervalle des premières 300 secondes, qui représente le comportement transitoire de la réponse temporelle. Puis nous calculons la valeur moyenne de ces pentes, notée pdm . Cette dernière valeur est une sorte de "pondération" qui prend en considération la forme de la courbe, laquelle peut présenter différentes phases quand on envoie des mélanges gazeux complexes.

La pente moyenne est déterminée selon la formule :

$$pdm = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \frac{dG_k}{dt} \quad \text{Formule IV.7}$$



- **La surface sfc** sous la courbe à partir de G_0 durant 600s

$$sfc = A \cdot \int_0^{600} (G(t) - G_0) dt \quad \text{Formule IV.8}$$

Cette valeur peut être positive ou négative selon le type de comportement oxydant ou réducteur. A est un paramètre constant qui permet l'harmonisation des grandeurs utilisées dans l'analyse de données.

- **L'écart maximal G_m** entre le point de mesure maximum $G_{\max}$ et minimum $G_{\min}$

$$G_m = G_{\max} - G_{\min} \quad \text{Formule IV.9}$$

En général l'écart maximal correspond au module de la différence entre G_0 et G_s , mais pour certaines compositions gazeuses, cette différence ne présente pas la valeur maximale. C'est pourquoi nous proposons ce nouveau paramètre.

La figure IV-14 montre graphiquement les différents paramètres envisagés pour une mesure d'une durée de 10 minutes.

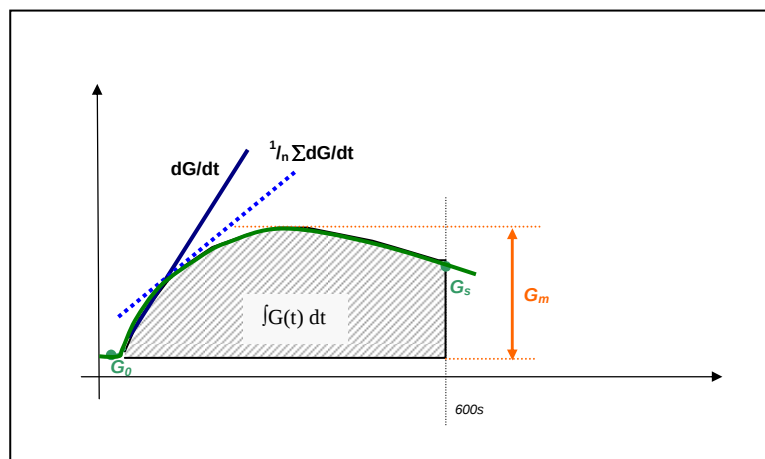


Figure IV – 14 :

Récapitulation des paramètres significatifs absolus



Paramètres significatifs relatifs

La sensibilité S

$$S = \frac{G_s - G_0}{G_0} \quad \text{Formule IV.10}$$

La sensibilité indique la relation entre G_s et G_0 . Ce paramètre relatif a l'avantage de ramener au même ordre de grandeur les valeurs de conductance, qui varient fortement d'un capteur à l'autre.

La pente et la surface normalisées pd_{c_r} et sfc_r

La dérive à court terme ainsi que la diversité de la gamme de conductance des capteurs nous amènent à considérer avec une approche relative les paramètres significatifs, en utilisant le traitement numérique de nos données. Nous ramenons la différence entre la valeur maximale et minimale à 1024 intervalles pour toutes les mesures de tous les capteurs, ce qui revient à normaliser les réponses temporelles. A partir de cette normalisation, nous calculons la pente pd_{c_r} et la surface sous la courbe sfc_r , suivant la même démarche que précédemment.

IV.3.5. Précision des mesures

Afin de quantifier les incertitudes des mesures de caractérisation systématique effectuée en laboratoire, nous considérons quelques résultats statistiques tels que la moyenne $\langle m \rangle$ et l'écart-type σ , et l'intervalle de sûreté.

Nous reprenons ici pour l'étude de la dispersion le paramètre de la surface (sfc). Le tableau IV-2 présente les résultats obtenus pour chacun des six capteurs. Nous précisons ici que nous avons utilisé toutes les mesures réalisées aussi bien de manière répétitive qu'étalées dans le temps, pour prendre en compte l'effet éventuel de la dérive à long terme.



sfc	TGS2602	TGS2610	TGS2620	TGS825	TGS2106	TGS826
moyenne	173,3	289,5	195,9	248,7	143,8	567,6
écart-type	21,1	27,5	19,3	57,0	26,2	33,5
précision	12,2%	9,5%	9,9%	22,9%	18,2%	5,9%

Tableau IV.2

Précision des mesures à l'aide de l'exemple H₂S (4ppm), NO₂ (1ppm), SO₂ 10ppm)

L'unité de la moyenne et de l'écart-type est Siemens.Seconde. L'écart-type étant faible, on peut en déduire que nos mesures ont une bonne précision et qu'elles sont assez reproductibles pour être utilisées dans la base de données d'apprentissage du système.

D'après le tableau IV-3, 100% des données se situent dans l'intervalle de sûreté $\langle m \rangle \pm 3\sigma$.

	$\langle sfc \rangle - 3\sigma$	Min de sfc	Max de sfc	$\langle sfc \rangle + 3\sigma$
TGS2602	110	156,1	208,7	236,6
TGS2610	207	232,4	327,1	372
TGS2620	138	167,0	243,4	253,8
TGS825	77,7	175,3	340,8	419,7
TGS2106	65,2	113,9	191,5	222,4
TGS826	467,1	498,6	625,9	668,1

Tableau IV.3

Intervalle des mesures à l'aide de l'exemple H₂S (4ppm), NO₂ (1ppm), SO₂ 10ppm)



IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la caractérisation de notre nez électronique. Dans une première partie, nous décrivons la conception d'un dispositif de laboratoire capable d'alimenter notre nez électronique avec des mélanges gazeux, à concentration et flux contrôlés. Ce système consiste en une rampe de gaz automatisée à l'aide de débitmètres massiques réglables par une tension de commande, et générant un flux constant. Le système inclut un ordinateur pour l'enregistrement des données de mesures qui sont transmises via une interface série par le microcontrôleur. La réalisation des mesures de caractérisation et d'apprentissage a été permise par l'automatisation du processus entier qui nous a fourni un total de 700 mesures en seulement quelques mois. La caractérisation a commencé par les gaz seuls, suivis des mélanges binaires, puis ternaires. Dans le cas des "gaz cibles" seuls nous avons vu que le comportement temporel des capteurs (type oxydant ou réducteur) dépend uniquement de la "nature" du gaz, et que leur sensibilité à ces gaz est directement liée à la concentration utilisée. Ces concentrations sont facilement détectables par notre matrice de capteurs. Dans le cas des mélanges l'allure des réponses temporelles dépend beaucoup du type de capteurs. Le capteur TGS2106 dédié à NO_2 , est plus sensible à la présence de ce gaz ; sa réponse est souvent du type oxydant. Les capteurs TGS2610 et TGS2602, plus sensibles respectivement à SO_2 et à H_2S (deux gaz réducteurs), ont des réponses le plus souvent de type réducteur.

Ensuite, nous avons sélectionné à partir des réponses temporelles des capteurs des paramètres significatifs afin d'identifier ceux qui décrivent au mieux les comportements des capteurs face aux différents gaz. Nous avons sélectionné des paramètres selon une approche absolue et relative.

En ce qui concerne l'étude de la reproductibilité de nos mesures, nous avons étudié la moyenne et l'écart-type. D'après cette étude nous avons constaté que les mesures réalisées sont bien reproductibles, ce qui permet de les introduire dans la base de données, nécessaire à l'étape suivante de reconnaissance et d'identification.



CHAPITRE V:

ANALYSE ET IDENTIFICATION DES GAZ



V. Analyse et identification des gaz

V.1. Introduction

L'objectif est dans un premier temps de vérifier si les paramètres représentatifs permettent d'une manière fiable une discrimination entre les groupes de mélanges gazeux et, si possible, entre les concentrations. Pour cela, nous utilisons deux méthodes d'identification établies à partir de l'Analyse Factorielle Discriminante : la méthode canonique, déjà utilisée dans des travaux précédents du laboratoire [37, 107, 110] et qui est bien appropriée pour visualiser les résultats, mais aussi la méthode de Fisher, qui convient bien à une application utilisant un microcontrôleur. A partir de ces méthodes, nous obtenons les règles de discrimination entre ces classes, qui vont nous permettre, à l'aide d'algorithmes, l'identification d'échantillons inconnus.

V.2. Analyse et Identification

V.2.1. Organisation et étude de la base de données

La caractérisation des capteurs a permis l'étude du comportement des capteurs face aux différents gaz utilisés, afin d'en déduire leur sensibilité, leur dérive, leur temps de réponse, ou encore leur sensibilité croisée. L'analyse statistique des données doit prendre en compte toutes ces grandeurs.

Avant d'appliquer une analyse, il faut organiser les paramètres significatifs sous forme de tableau servant d'apprentissage. Le tableau V.1 montre l'organisation des éléments. Les lignes représentent les mesures (individus) pour les différentes combinaisons de gaz. Les variables explicatives correspondent aux paramètres significatifs de la mesure, à partir des six capteurs de la matrice. Les variables à expliquer correspondent aux groupes de gaz ou de concentrations (H_2S , SO_2 et NO_2 en ppm).



Variables à expliquer					p Variables explicatives								
Nom de fichier	concentrations			groupes d'affectation	G _s 1	...	G _s 6	dG/dt 1	...	dG/dt 6	fG(t) 1	...	fG(t) 6
	H ₂ S	NO ₂	SO ₂										
20060102_c	1	0	0	1									
20060103_c	4	0	0	1									
20060302_c	4	0	0	1									
20060201_c	7	0	0	1									
20050414_c	0	1	0	2									
20040304_c	0	1	0	2									
20050424_c	0	3	0	2									
20051114_c	0	5	0	2									
20060404_c	7	5	20	7									

Tableau V.1

Tableau de base pour l'analyse de données

Ce tableau sera créé automatiquement et successivement lors de la prise des mesures, en générant un fichier texte qui peut être lu à l'aide du programme MS Excel. Les données sont organisées de façon que l'on puisse les transmettre aisément dans le programme d'analyse.

Cette base de données a été traitée à l'aide de l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD) qui 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. L'analyse AFD nous donne des règles de décision (séparation des groupes) nous permettant d'identifier des échantillons gazeux inconnus. La représentation des projections des points de mesure sur les premiers axes factoriels, permet de visualiser la discrimination entre les différents groupes de mesure.

Afin de pouvoir conclure sur l'efficacité de ces règles d'affectation, les erreurs de classement sont évaluées systématiquement par des méthodes de reclassification des données originales ou de ré-échantillonnage telle la validation croisée [124].



Paramètres représentatifs

A partir des réponses temporelles des capteurs, nous avons cherché à sélectionner des paramètres représentatifs qui représentent au mieux l'ensemble de ces grandeurs. Les variables ne sont pas normées. Le tableau V.2 résume leur définition et leur intérêt.

G_0	la valeur initiale au début d'une réponse
G_s	la valeur de la conductance stabilisée, caractéristique de la sensibilité du capteur à l'atmosphère présente (prise après dix minutes)
G_m	Ecart entre les points de mesures maximum et minimum
$(G_s - G_0)/G_s$	la valeur de la conductance normalisée qui permet une homogénéisation des valeurs stabilisées
dG/dt	la pente de la phase transitoire, représentant le temps de réponse et reliée à la sensibilité des capteurs
$1/n \sum dG/dt$	la valeur moyenne des pentes de la partie transitoire
$\int (G(t) - G_0) dt$ abréviation : $\int G(t) dt$	la surface sous la courbe durant les cinq premières minutes
dG_r/dt	la pente relative en valeur dix bits de la phase transitoire, représentant le temps de réponse et reliée à la sensibilité des capteurs
$\int (G_r(t) - G_0) dt$ abréviation : $\int G_r(t) dt$	la surface relative en valeur dix bits sous la courbe durant les cinq premières minutes

Tableau V.2

Paramètres représentatifs utilisés

V.2.2. Discrimination selon le nombre de composants

Dans la base de données on étudie d'abord la séparation en trois groupes d'atmosphères gazeuses : gaz seuls, mélanges binaires et mélanges ternaires. Le tableau V.3 résume les résultats obtenus par l'Analyse Factorielle Discriminante pour cette discrimination, en utilisant chacun des paramètres représentatifs seuls ou en combinaison. Les combinaisons de trois paramètres (sauf (10)) sont particulièrement efficaces. On en déduit les fonctions canoniques de reconnaissance.



Variables explicatives pour chaque capteur		Taux de succès	
		Données originales (%)	Validation croisée (%)
(1)	G_s	85,3	85,0
(2)	G_m	70,5	69,9
(3)	$(G_s - G_0)/G_s$	77,3	77,1
(4)	dG/dt	70,8	69,9
(5)	$1/n \sum dG/dt$	83,4	82,4
(6)	$\int G(t) dt$	78,3	76,9
(7)	dG_r/dt	56,0	55,4
(8)	$\int G_r(t) dt$	71,2	70,2
(9)	(1) + (5) + (6)	98,0	97,4
(10)	(2) + (3) + (8)	94,4	93,7
(11)	(3) + (4) + G_0	98,8	98,5
(12)	(2) + (6) + G_0	97,9	97,5
(13)	(1) + (5) + G_0	99,2	98,8
(14)	(9) + (10)	99,7	99,2
(15)	toutes	99,8	99,6

Tableau V.3

Comparaison des résultats de l'AFD pour trois natures d'atmosphères gazeuses

L'analyse fait apparaître trois classes bien séparées (figure V-1).

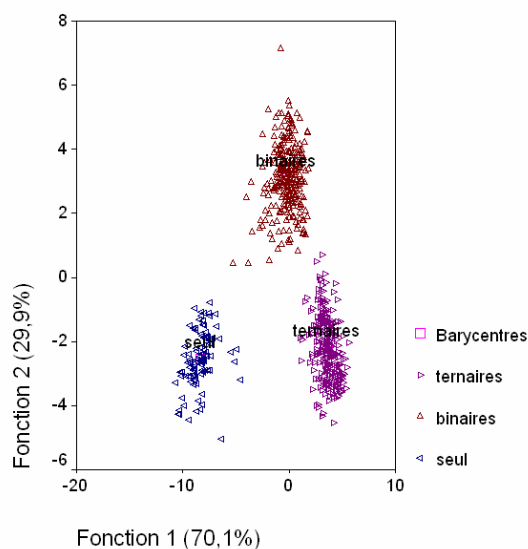


Figure V - 1

Identification des trois natures d'atmosphères



Algorithme d'identification

Dans cette phase de reconnaissance, nous utilisons les règles de décision, données par l'analyse de Fisher, qui nous fournit une matrice de coefficients (C) (Tableau V.4). La première colonne correspond au groupe "gaz seuls", la seconde au groupe "mélanges binaires", la troisième au groupe "mélanges ternaires". Dans chaque colonne, les six premiers éléments correspondent aux six capteurs, le septième élément représente la distance entre l'origine du nouveau repère d'axes (factoriels) et de l'ancien repère d'axes (primitifs). Nous travaillons ensuite sur la réponse temporelle d'un échantillon inconnu, par l'intermédiaire de ses paramètres représentatifs, donnés par les six capteurs de la matrice, ce qui donne la matrice colonne (P) avec les paramètres représentatifs (dans l'exemple pdm). Nous calculons la combinaison linéaire de ces paramètres avec les coefficients de la première, puis deuxième, puis troisième colonne de la matrice (C). Nous obtenons trois valeurs, pour chacun des groupes d'appartenance. La valeur maximale correspond au groupe d'attribution de l'échantillon inconnu, qui est ici le groupe "mélanges binaires". Cette classification se présente de la manière suivante :

$$C = \begin{bmatrix} \text{[seuls]} & \text{[binaire]} & \text{[ternaires]} \\ 2,663 & -8,698 & 14,062 \\ -1,442 & 40,593 & 48,448 \\ -30,275 & 7,812 & 11,081 \\ 50,697 & -17,196 & -31,032 \\ 3,095 & -6,467 & -35,245 \\ -13,287 & -3,252 & 4,495 \\ -4,703 & -4,124 & -5,833 \end{bmatrix} \quad P = \begin{bmatrix} -0,24 \\ 0,20 \\ 0,13 \\ 0,20 \\ -0,18 \\ 0,32 \\ 1 \end{bmatrix}$$

(pdm / TGS2602)
(pdm / TGS2610)
(pdm / TGS2620)
(pdm / TGS825)
(pdm / TGS2106)
(pdm / TGS826)
Const.

seuls	binaire	ternaires
-4,23581	3,7819	3,49835

Tableau V.4

Résultat de l'analyse de Fisher pour la classification de la nature d'une mesure

L'échantillon a donc été bien classé.

V.2.3. Etude du groupe "gaz seuls"

L'analyse se fait en considérant dix groupes correspondant aux dix types d'expérience :

H₂S : 1, 4, 7ppm

NO₂ : 1, 3, 5ppm

SO₂ : 5, 10, 15, 20ppm

Le tableau V.3 montre les résultats de l'analyse, très bons en général. La figure V-2 montre une bonne séparation des natures de gaz, et un ordonnancement de leurs concentrations.



Variables explicatives pour chaque capteur		Taux de succès	
		Données originales (%)	Validation croisée (%)
(1)	G_s	100	100
(2)	G_m	98,0	96,0
(3)	$(G_s - G_0)/G_s$	100	100
(4)	dG/dt	99,0	97,0
(5)	$1/n \sum dG/dt$	100	100
(6)	$\int G(t) dt$	100	100
(7)	dG_r/dt	92,9	92,9
(8)	$\int G_r(t) dt$	92,9	90,9
(9)	(1) + (5) + (6)	100	100
(10)	(2) + (4) + (8)	100	100
(11)	(3) + (4) + G_0	100	100
(12)	(2) + (6) + G_0	100	100
(13)	(1) + (5) + G_0	100	100
(14)	(9) + (10)	100	100
(15)	toutes	100	100

Tableau V.5

Comparaison des résultats de l'AFD pour des gaz seuls en dix groupes d'expérience

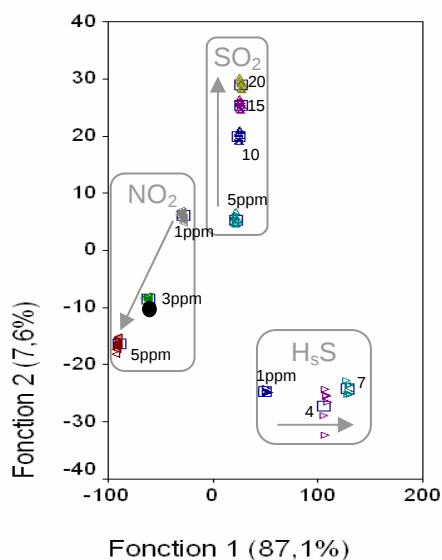


Figure V - 2 :

Identification des concentrations des gaz "seuls", ● échantillon-test inconnu

Par exemple, pour le sous-groupe SO_2 , nous obtenons la répartition présentée sur la figure V-3. Les coordonnées des barycentres sont indiquées entre parenthèses. Nous avons trouvé la loi reliant les ordonnées, qui est linéaire avec une bonne approximation $y = 4,14x - 87,53$.

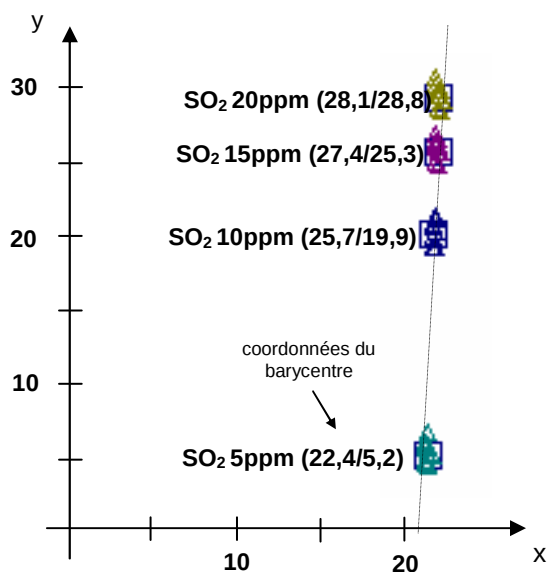


Figure V - 3 :

Groupes des concentrations de SO₂ en tant que "gaz seul"

Nous remarquons sur cette droite que les points représentatifs se resserrent quand la concentration augmente. Puisque la coordonnée x varie peu, nous avons cherché la relation entre la coordonnée y et la concentration. Nous avons trouvé la relation suivante (figure V-4):

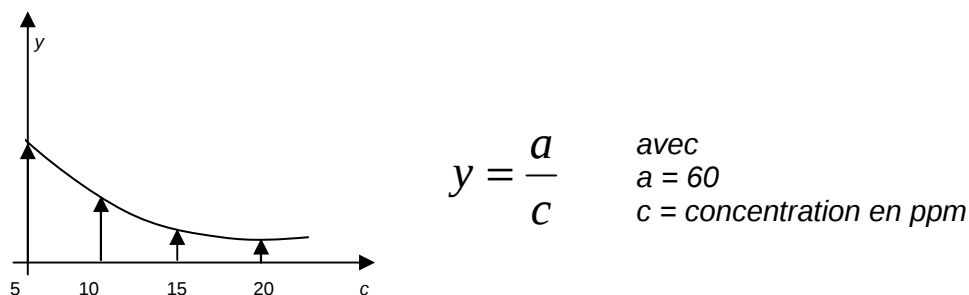


Figure V - 4 :

Relation entre la coordonnée y et la concentration

Cette dernière relation nous est utile pour la reconnaissance d'atmosphères inconnues, et trouver les coordonnées du point représentatif dans le plan factoriel.

Avec les résultats des analyses et des coefficients canoniques obtenus, nous avons exploité un échantillon gazeux inconnu. Il s'agit d'une concentration de 3ppm de dioxyde d'azote. Nous avons clairement déterminé à l'aide de la méthode de Fisher le caractère isolé (gaz seuls). Afin de trouver la nature et la concentration, nous avons utilisé la méthode canonique. Pour cela, nous utilisons les projections des dix barycentres du groupe "gaz seuls" sur les deux premiers axes factoriels (Tableau V.6).



	H ₂ S 1ppm	H ₂ S 4ppm	H ₂ S 7ppm	NO ₂ 1ppm	NO ₂ 3ppm	NO ₂ 5ppm	SO ₂ 5ppm	SO ₂ 10ppm	SO ₂ 15ppm	SO ₂ 20ppm
x	50,4	106,7	128,6	-28,4	-61,5	-90,2	22,4	25,7	27,4	28,1
y	-25,1	-27,2	-24,1	6,36	-8,3	-6,3	5,2	19,9	25,3	28,8

Tableau V.6

Coordonnées des barycentres des différentes concentrations de gaz seuls

Le point inconnu a pour coordonnées **x = -62,4 et y = -9,0**. Par comparaison avec le tableau, nous identifions notre échantillon "NO₂, 3ppm" ce qui valide notre démarche.

V.2.4. Etude des groupes des mélanges binaires

Cette étude concerne la quantification de chacun des groupes constitués d'un mélange binaire à partir des trois gaz cibles, ceci dans le but de tester le pouvoir de notre système à discriminer les concentrations de gaz dans un mélange plus complexe en raison du nombre important de possibilités de combinaisons. Ainsi, nous commençons avec la discrimination des trois groupes binaires (H₂S/NO₂, SO₂/NO₂, SO₂/H₂S) entre eux avant d'aborder la quantification.

Variables explicatives pour chaque capteur		Taux de succès	
		Données originales (%)	Validation croisée (%)
(1)	G _s	100	99,6
(2)	G _m	89,6	87,6
(3)	(G _s -G ₀)/G _s	99,2	99,2
(4)	dG/dt	96,5	96,5
(5)	$\frac{1}{n} \sum dG/dt$	99,2	99,2
(6)	$\int G(t) dt$	95,8	95,4
(7)	dG _r /dt	77,6	77,2
(8)	$\int G_r(t) dt$	83,8	81,1
(9)	(1) + (5) + (6)	100	99,6
(10)	(2) + (4) + (8)	99,2	99,2
(11)	(3) + (4) + G ₀	100	100
(12)	(2) + (6) + G ₀	100	99,6
(13)	(1) + (5) + G ₀	100	98,8
(14)	(9) + (10)	100	99,6
(15)	tous	100	99,6

Tableau V.7

Comparaison des résultats de l'AFD pour les trois groupes "mélanges binaires"



Le tableau V.7 montre que la conductance stabilisée permet une très bonne discrimination entre les groupes ce qui est bien présenté graphiquement dans la figure V-5.

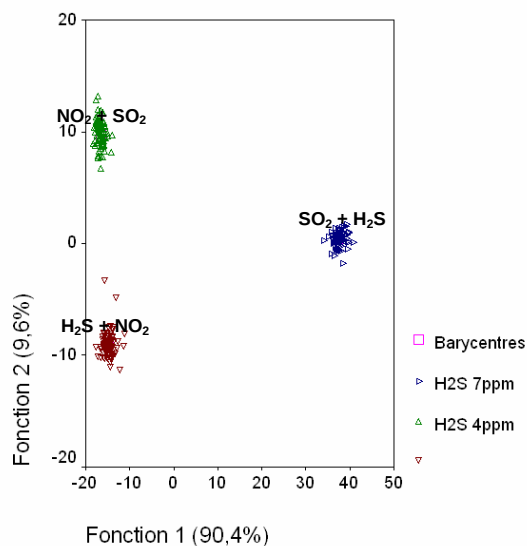


Figure V -5 :

Identification des concentrations binaires principales

Nous avons appliqué l'AFD à chacun de ces groupes binaires afin de discriminer leur composition.

Variables explicatives pour chaque capteur		Taux de succès (H ₂ S + NO ₂)		Taux de succès (NO ₂ + SO ₂)		Taux de succès (SO ₂ + H ₂ S)	
		Données originales (%)	Validation croisée (%)	Données originales (%)	Validation croisée (%)	Données originales (%)	Validation croisée (%)
(1)	G _s	97,9	97,9	94,2	90,7	97,4	94,7
(2)	G _m	97,9	94,8	96,5	93,0	96,1	86,8
(3)	(G _s -G ₀)/G _s	99,0	97,9	100	98,8	77,6	61,8
(4)	dG/dt	100	99,0	98,8	93,0	100	96,1
(5)	$\frac{1}{n} \sum dG/dt$	100	97,9	100	100	94,7	88,2
(6)	$\int G(t) dt$	100	100	100	100	98,7	94,7
(7)	dG _r /dt	93,8	91,8	77,9	64,0	94,7	85,5
(8)	$\int G_r(t) dt$	96,9	95,9	83,7	86,7	96,1	88,2
(9)	(1) + (5) + (6)	100	100	100	96,5	100	97,4
(10)	(2) + (4) + (8)	100	99,0	100	98,8	100	94,7
(11)	(3) + (4) + G ₀	100	99,0	100	95,3	100	98,7
(12)	(2) + (6) + G ₀	100	99,0	100	98,8	100	97,4
(13)	(1) + (5) + G ₀	100	99,0	100	98,8	100	98,7
(14)	(9) + (10)	100	99,0	100	98,8	100	100
(15)	tous	100	99,0	100	98,8	100	96,1

Tableau V.8

Comparaison des résultats de l'AFD pour les concentrations des mélanges binaires



Le tableau V.8 résume les taux de classification obtenus en utilisant les paramètres significatifs et leurs combinaisons. Nous obtenons de très bons résultats, notamment pour le groupe $\text{H}_2\text{S}/\text{NO}_2$.

La figure V-6 nous montre la représentation de ces résultats, avec un ordonnancement plus ou moins prononcé suivant le mélange : les mélanges $\text{H}_2\text{S}/\text{NO}_2$ et SO_2/NO_2 sont nettement mieux ordonnés que le troisième mélange $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$.

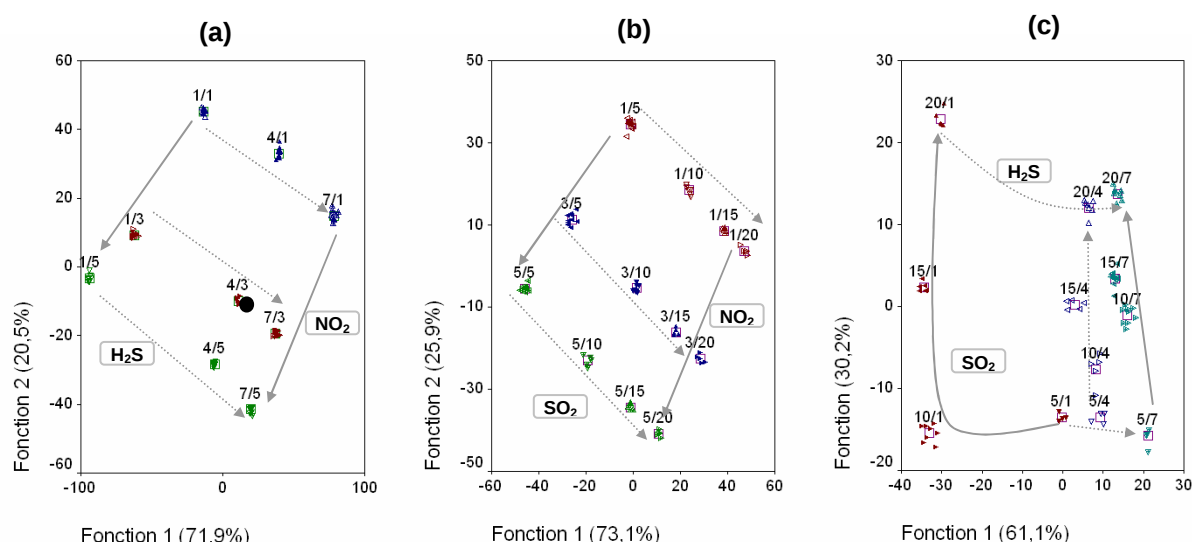


Figure V - 6 :

Identification des concentrations binaires détaillées

(a) $\text{H}_2\text{S}/\text{NO}_2$ (b) SO_2/NO_2 (c) $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ ● échantillon-test inconnu

Ce dernier mélange correspond à un mélange de deux gaz de type réducteur, dont les réponses sont plus difficilement différenciables que dans le cas de mélanges de types oxydant/réducteur (les deux cas précédents).

Afin de valider nos résultats, nous essayons en aveugle un mélange gazeux binaire composé de 4ppm H_2S et 3ppm NO_2 n'ayant pas servi à l'apprentissage. Grâce à la méthode de Fisher, nous l'identifions dans le groupe des "binaires", puis dans le groupe binaire " $\text{H}_2\text{S}+\text{NO}_2$ ". Dans une dernière étape, nous cherchons à le quantifier.

En utilisant les coefficients des fonctions canoniques, le point inconnu a pour coordonnées $x = 9,5$ et $y = -8,0$ dans la projection des axes factoriels utilisés. Nous présentons dans le tableau V.9 les coordonnées des barycentres des différentes combinaisons de concentrations.

Après comparaison (calcul de distances) il apparaît bien que l'échantillon inconnu correspond au groupe (3ppm NO_2 , 4ppm H_2S).



NO2	1ppm		3ppm		5ppm	
H2S	x	y	x	y	x	y
1ppm	-14,5	45,0	-63,7	9,1	-93,4	-4,9
4ppm	39,0	33,6	11,8	-10,1	-6,3	-27,2
7ppm	78,6	15,4	38,9	-20,2	21,6	-42,0

Tableau V.9

Coordonnées des barycentres des différentes combinaisons binaires de concentrations

V.2.5. Etude des groupes des mélanges ternaires

Nous pouvons chercher directement la concentration de chaque gaz du mélange ternaire, puisque nous savons à partir de la première discrimination que les trois gaz sont contenus dans le mélange, mais la quantification directe du groupe "mélange ternaire" est difficile, étant donné le nombre de classes de concentration (36). Aussi, nous avons quantifié indépendamment chaque gaz à partir de l'ensemble des données des composés ternaires (Tableau V.10)

Variables explicatives pour chaque capteur		Taux de succès (NO ₂)		Taux de succès (H ₂ S)		Taux de succès (SO ₂)	
		Données originales (%)	Validation croisée (%)	Données originales (%)	Validation croisée (%)	Données originales (%)	Validation croisée (%)
(1)	G _s	67,7	66,5	82,7	82,7	68,5	64,1
(2)	G _m	71,0	69,4	85,1	83,9	49,2	43,1
(3)	(G _s -G ₀)/G _s	69,4	67,3	64,5	60,9	55,2	50,8
(4)	dG/dt	74,6	72,6	100	100	74,2	70,2
(5)	$\frac{1}{n} \sum dG/dt$	70,2	67,3	70,2	68,5	61,7	54,8
(6)	$\int G(t) dt$	91,9	91,1	89,5	89,1	68,1	64,1
(7)	dG _r /dt	73,8	72,2	81,9	81,0	61,3	54,0
(8)	$\int G_r(t) dt$	90,3	87,5	99,2	98,0	56,0	52,0
(9)	(1) + (5) + (6)	98,8	98,4	100	100	87,5	81,0
(10)	(2) + (4) + (8)	99,2	98,8	100	100	82,3	74,2
(11)	(3) + (4) + G ₀	97,2	95,5	100	100	88,9	83,5
(12)	(2) + (6) + G ₀	99,6	98,4	100	100	89,1	86,7
(13)	(1) + (5) + G ₀	92,7	90,3	96,0	94,8	83,5	76,2
(14)	(9) + (10)	100	100	100	100	91,9	87,9
(15)	tous	100	100	100	100	98,0	96,8

Tableau V.10

Comparaison des résultats de l'AFD pour les mélanges ternaires



Nous constatons la bonne discrimination des concentrations de H_2S (Figure V-7). Celles de NO_2 sont bien classées si l'on utilise l'ensemble des paramètres significatifs. Par contre, les concentrations de SO_2 sont plus difficilement discriminées.

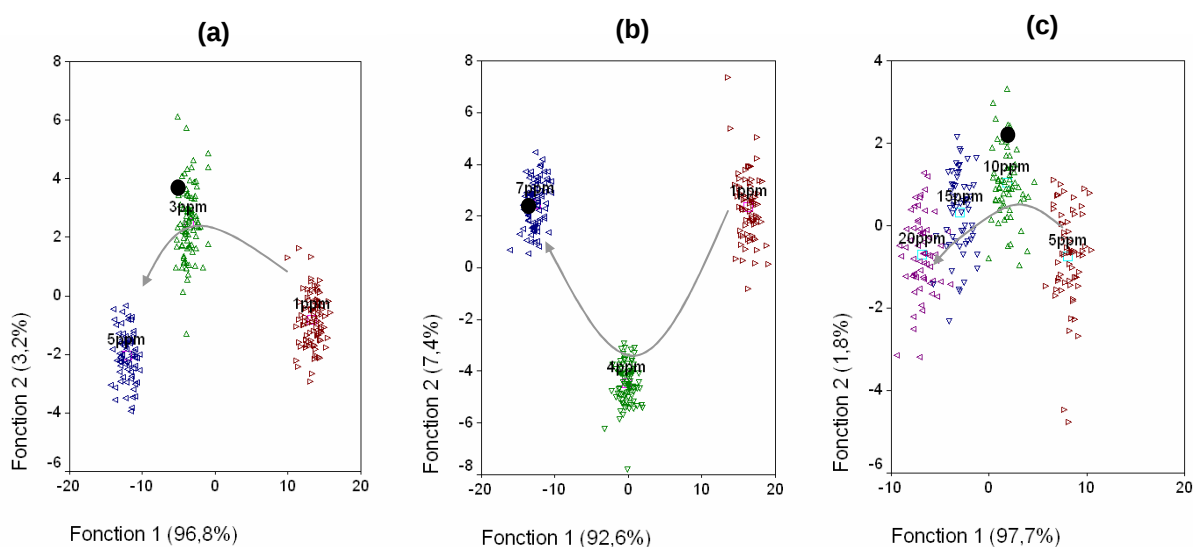


Figure V -7 :

Identification des concentrations en mélanges ternaires

(a) NO_2 (b) H_2S (c) SO_2 ● échantillon-test inconnu

Ces résultats concordent avec les résultats de caractérisation. Les six capteurs répondent à H_2S et NO_2 , avec une bonne séparation des réponses selon la concentration (meilleure pour H_2S). Seulement trois capteurs répondent pour SO_2 , et les réponses aux concentrations 10, 15, 20ppm, sont très rapprochées.

Nous avons également étudié un échantillon gazeux inconnu d'un mélange de concentration H_2S 7ppm, NO_2 3ppm, SO_2 10ppm. Tout d'abord, cette mesure est bien classée dans le groupe "ternaires". Puis nous avons cherché le contenu de NO_2 . L'AFD nous avait donné les barycentres suivants (Tableau V.11) :

NO_2 1ppm		3ppm		5ppm	
x	y	x	y	x	y
8,6	0,8	-2,6	2,5	-7,6	-2,1

Tableau V.11

Barycentres des concentrations en NO_2 (mélange ternaire)



Les coordonnées représentatives dans le groupe NO_2 du point inconnu sont $x = -4.3$ et $y = 3.1$, ce qui se trouve plus près du barycentre 3ppm.

Pour le résultat de l'analyse de H_2S les barycentres sont présentés dans le tableau V-12 :

H_2S 1ppm		4ppm		7ppm	
x	y	x	y	x	y
16,2	2,3	-0,3	-4,4	-12,7	2,5

Tableau V.12

Barycentres des concentrations en H_2S (mélange ternaire)

L'échantillon gazeux a la position $x = -12.9$ et $y = 2.8$ qui est plus proche du barycentre de la concentration 7ppm. Il reste à déterminer la concentration de SO_2 , en utilisant toujours les résultats donnés pour SO_2 par l'AFD (Tableau V-12)

SO_2 5ppm		10ppm		15ppm		20ppm	
x	y	x	y	x	y	x	y
7,1	-0,9	1,9	1,2	-2,7	0,6	-6,2	-0,9

Tableau V.12

Barycentres des concentrations en SO_2 (mélange ternaire)

L'échantillon gazeux a comme coordonnées $x = 2.4$ et $y = 2.3$ ce qui correspond au groupe de la concentration 10ppm. L'échantillon inconnu a comme composition

H_2S : 7ppm

NO_2 : 3ppm

SO_2 : 10ppm

Il est donc bien classé. Grâce aux mesures inconnues que nous avons exploitées, la validation du prototype a été confirmée. Cette identification des points inconnus à partir des fonctions discriminantes a été réalisée par le programme d'application implanté dans le nez électronique.



V.2.6. Organigramme de discrimination

Notre nez électronique est donc capable de discriminer les mélanges gazeux avec leurs différentes concentrations. La nature des groupes gazeux se fait à l'aide des règles issues de la méthode de Fisher, qui permet un calcul plus rapide, et tient compte des inégalités de dimensions de groupes. Par contre, l'utilisation des règles issues des fonctions discriminantes canoniques est plus appropriée pour déterminer la concentration des composants d'une atmosphère gazeuse. Cette méthode permet de comparer la position d'un point inconnu aux barycentres des différents groupes d'identification et de choisir le barycentre le plus approprié. Dans ce cadre cette méthode peut nous permettre une approximation d'une concentration non sélectionnée pour l'apprentissage. La figure V-8 résume l'organigramme de discrimination retenu dans le cas de trois gaz et de leurs mélanges.

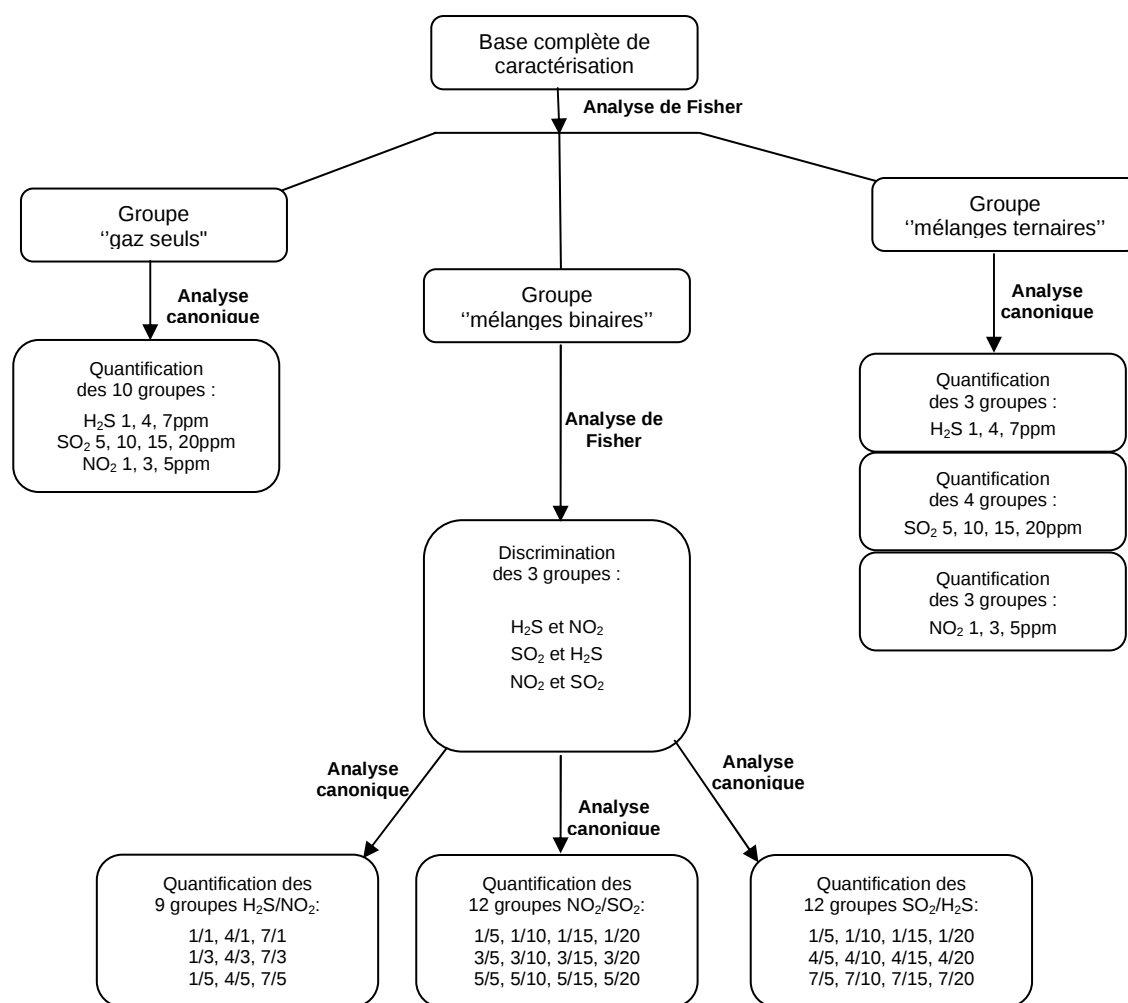


Figure V -8 :

Organigramme de la discrimination des gaz cibles et de leurs concentrations



V.2.7. Etude de la ressemblance des capteurs

Dans le but de remplacer des capteurs redondants par d'autres capteurs peut-être plus spécifiques, nous avons décidé de déterminer la corrélation entre les six capteurs. L'Analyse en Composantes Principales peut évaluer le taux d'interdépendance entre les capteurs, en réorganisant la base de données de sorte que les capteurs deviennent les variables explicatives. Le tableau V.13 donne les corrélations sous forme de résultats numériques.

	TGS2602	TGS2610	TGS2620	TGS825	TGS2106	TGS826
TGS2602	1	0,077	0,460	0,251	0,841	0,311
TGS2610	0,077	1	0,733	0,802	0,155	0,790
TGS2620	0,460	0,733	1	0,871	0,543	0,762
TGS825	0,251	0,802	0,871	1	0,274	0,701
TGS2106	0,841	0,155	0,543	0,274	1	0,425
TGS826	0,311	0,790	0,762	0,701	0,425	1

Tableau V.13

Corrélation entre les capteurs utilisés

La plus forte corrélation est de l'ordre de 87%. Nous n'avons pas de capteurs fortement corrélés. Notre choix de capteurs est donc judicieux.

V.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'identification des différentes concentrations des gaz H_2S , NO_2 et SO_2 dans des mélanges gazeux complexes.

Nous avons mis en place une base de données que nous avons étudiée à l'aide de l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD) qui est une méthode de classification supervisée et multidimensionnelle à but décisionnel, donnant ainsi des règles de décision pour l'identification des échantillons gazeux inconnus. D'une part elle permet une représentation graphique des classes et des échantillons inconnus, et, d'autre part, ses algorithmes d'identification basés sur des fonctions linéaires sont simples à implanter dans le module de contrôle du système, en l'occurrence le microcontrôleur, et rapides à utiliser. Nous avons utilisé deux règles de décisions essentielles : l'analyse de Fisher et l'analyse canonique. La



méthode de Fisher est une méthode d'utilisation rapide qui permet une programmation et un calcul simple. La méthode canonique permet de visualiser les résultats, par exemple la visualisation en 2 ou 3 dimensions des variables à expliquer, comme les concentrations de gaz dans notre cas.

Nous avons tout d'abord recherché les variables explicatives les plus représentatives, sélectionné l'association de ces variables afin d'obtenir les meilleurs taux de discrimination en classes, en utilisant la base de données créée à partir des mesures de caractérisation.

L'utilisation de l'analyse de Fisher nous a permis de classer rapidement la nature du mélange selon le type gaz seul, binaire ou ternaire. Dans le cas du groupe "binaire", nous devons de nouveau utiliser l'analyse de Fisher pour séparer en trois groupes binaires représentant les trois mélanges possibles.

Puis nous avons utilisé l'analyse canonique pour effectuer la quantification de nos échantillons. Cette quantification a été bien réussie dans le cas des "gaz seuls", des mélanges binaires pour les mélanges contenant deux gaz de réaction antagoniste ($\text{H}_2\text{S}/\text{NO}_2$ et SO_2/NO_2). Pour le troisième mélange ($\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$), la classification est plus difficile. Nous obtenons toutefois un taux de succès correct en utilisant des groupements de paramètres représentatifs. En ce qui concerne les mélanges ternaires, nous avons quantifié directement chaque constituant à l'aide de l'analyse canonique. Les résultats sont très bons en ce qui concerne H_2S et NO_2 , plus délicats pour SO_2 .

Chaque étape de la classification a été validée avec un succès total par des échantillons inconnus. Leur affectation peut se faire directement sur la représentation graphique. Dans une dernière partie, nous avons étudié la redondance de nos capteurs. Aucun des capteurs ne s'est révélé redondant avec un autre, ce qui confirme notre choix initial.



CONCLUSION GENERALE



Conclusion Générale

L'objectif de nos travaux de recherche est la conception d'un appareil portable et peu coûteux qui soit capable d'identifier des odeurs ou des mélanges de gaz dans un large domaine d'applications. Afin de valider la conception de ce système multi-capteurs de gaz intelligent, appelé "nez électronique", nous avons choisi d'étudier trois gaz polluants, H_2S , NO_2 et SO_2 , seuls ou en mélanges binaires ou ternaires, de nature antagoniste (réducteur ou oxydant) par rapport à la couche sensible des capteurs de gaz.

La mesure quantitative de ces gaz polluants près des sources d'émission permet d'envisager un suivi en continu ou une cartographie de pollution à partir de ces sites. Ceci constitue le but ultime de cette recherche, avec les adaptations indispensables que poseront l'apprentissage et la mesure dans le milieu réel.

Après avoir présenté les sources et les problèmes liés à la pollution atmosphérique, nous avons justifié le but de notre étude, en exposant le besoin mondial d'équipements peu chers et adéquats pour un contrôle de la qualité de l'air, parce que les dispositifs actuels sont chers, compliqués ou volumineux. Le principe d'un nez électronique a été comparé avec le système olfactif et les types de capteurs de gaz utilisés dans ces systèmes ont été décrits. Nous avons détaillé l'intérêt d'un nez électronique en donnant les différents domaines d'application.

A partir de cette considération approfondie de l'état actuel nous avons dressé la liste des critères pour la conception d'un appareil pouvant s'adapter facilement à une large gamme d'applications. L'intérêt de ce système portable réside aussi en son faible coût, son entière autonomie et ses faibles dimensions, de façon à l'utiliser aisément dans des applications mobiles.

La partie sensible comprend un réseau de six capteurs de gaz à oxydes métalliques semi-conducteurs différents dont on peut exploiter la sensibilité croisée. Le choix des capteurs dépend de l'application choisie (gaz cibles). Ces capteurs sont simples d'utilisation et ont l'avantage d'être robustes, très sensibles à une large gamme de gaz et peu coûteux. Ils sont commercialisés d'une manière sûre et la gamme des capteurs proposée est bien fournie. D'autre part cette gamme évolue sans cesse vers des capteurs plus sensibles et sélectifs, et de



moindre consommation d'énergie. Les capteurs de gaz sont placés de manière à être soumis aux mêmes conditions expérimentales. Ainsi, l'alimentation en gaz se fait à l'aide d'un flux dynamique, grâce à une micro-pompe placée en aval. Les matériaux choisis pour les deux boîtiers sont en plastique inerte chimiquement. Nous associons au réseau de capteurs de gaz, un capteur de température et un capteur d'humidité indispensables aux mesures environnementales parce que ces deux grandeurs influencent le signal de réponse du capteur.

L'unité intelligente du système consiste en un microcontrôleur, relié à une mémoire Compact Flash, qui peut posséder une grande capacité et être aisément interchangeable. Cette partie intelligente assure l'acquisition puis le traitement des données, les procédures d'analyse grâce aux algorithmes implantés, l'enregistrement des données dans la mémoire Compact Flash ainsi que l'affichage ou le transfert du résultat par ligne téléphonique ou voie hertzienne.

Après la construction du prototype, nous avons réalisé sa validation en laboratoire pour la détection de trois gaz polluants atmosphériques : H_2S , NO_2 et SO_2 , seuls en mélanges binaires et ternaires. Un dispositif expérimental a été mis en place afin de pouvoir réaliser l'apprentissage de l'appareil pour la détection de ces mélanges gazeux.

Pour simplifier l'acquisition des mesures, nous avons réalisé une automatisation qui génère un cycle de mesure avec différents mélanges gazeux et enregistre les réponses des capteurs. Notre système peut être piloté et vérifié à distance à l'aide de l'ordinateur de commande via un modem et un logiciel de télécommunication.

Nous avons ensuite procédé au traitement des données de caractérisation. Nous avons déduit à partir des réponses temporelles des capteurs des paramètres significatifs non redondants, communs à toutes les réponses et tous les capteurs tels que G_s , la conductance stabilisée, p_{dm} , la pente moyennée de la phase dynamique de la réponse ainsi que la valeur de la conductance initiale G_0 . Inclure cette dernière valeur est importante afin de prendre en compte la dérive des capteurs, d'une part, et d'autre part la nature de l'atmosphère de référence.

La caractérisation sous gaz seuls nous a permis de conclure que tous les capteurs de la matrice répondent différemment à chacun des trois gaz étudiés. Pour H_2S et SO_2 , gaz réducteurs, la réponse temporelle de tous les capteurs sensibles à ces gaz (3/6 pour SO_2 , 6/6 pour H_2S) est croissante, avec une amplitude plus importante pour H_2S quel que soit le capteur. Pour NO_2 , gaz oxydant, tous les capteurs présentent une réponse temporelle décroissante, d'amplitude nettement moins importante que pour les deux gaz précédents.



Nous avons réalisé une base d'apprentissage à l'aide des paramètres représentatifs issus de la caractérisation. Elle a été exploitée à l'aide de l'Analyse Factorielle Discriminante, dont nous avons utilisé deux méthodes : la méthode de Fisher, permettant un calcul rapide, et la méthode canonique, permettant l'attribution d'atmosphères inconnues par comparaison aux barycentres des groupes d'affectation. L'analyse de Fisher a permis une bonne reconnaissance des natures de gaz, tandis que la quantification des atmosphères gazeuses a été faite à l'aide de l'analyse canonique. Les coefficients déduits de chaque phase de l'identification ont été introduits sous forme d'algorithmes dans le microcontrôleur. Les échantillons inconnus ont tous été identifiés, en un temps de l'ordre de 30 secondes. Ces bons résultats confirment la validité de notre démarche. En effet, le système est capable de distinguer les composants d'une atmosphère complexe qui peuvent avoir des effets semblables sur les capteurs (H_2S , SO_2) ou antagonistes (NO_2).

Après cette validation du nez électronique au laboratoire, nous sommes en discussion pour effectuer des mesures sur plusieurs sites polluants. Un projet est en cours concernant la mesure d'odeurs dans une ferme expérimentale dans le domaine de l'aviculture. La quantification d'odeurs doit permettre la détermination du besoin de traitement de rafraîchissement dans le bâtiment d'élevage et de commander ce processus.



A N N E X E S





Annexes

I – Compléments sur les capteurs à oxydes métalliques

Dans le chapitre II nous avons donné un aperçu sur les propriétés des capteurs à base d'oxydes métalliques. Ce type de capteur est sensible à une large gamme de gaz, il est peu coûteux, robuste, petit et ne requiert qu'une instrumentation simple. Nous détaillons ci-dessous sa structure générale.

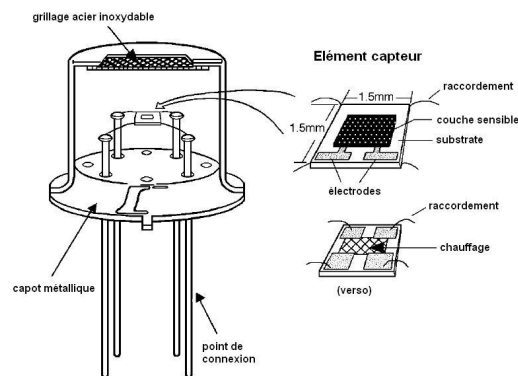


Figure A-1 :

Structure mécanique d'un capteur à oxydes métalliques

Le principe de ce capteur est basé sur une réaction chimique. Cette réaction génère une variation de la conductance de la couche semi-conductrice qui est maintenue à une température de fonctionnement de l'ordre 300 à 500°C. Les principaux mécanismes de conduction en présence d'un gaz peuvent se résumer par les différentes étapes suivantes :

- En absence d'oxygène, des électrons de la bande de valence sont transférés dans la bande de conduction. Le nombre d'électrons libres augmente et ils circulent librement à travers les grains de la couche de dioxyde d'étain;
- Lorsque le capteur est en contact avec de l'air, les molécules d'oxygène sont adsorbées sur sa couche sensible et captent des électrons de la couche semi-conductrice. Ceci provoque une diminution de la densité d'électrons libres dans le cristal. Il se forme une barrière de potentiel au niveau des joints de grains, dont la hauteur est fonction de la concentration de molécules adsorbées. Cette barrière de potentiel a pour effet



d'influencer le flux des électrons et provoque une variation de la conductance de la couche sensible;

- Lorsque le capteur est en présence d'une atmosphère contenant un gaz réducteur (par exemple H_2S), les molécules d'oxygène adsorbées réagissent avec les molécules de ce gaz, ce qui provoque une oxydation du gaz, entraînant une rupture des liaisons de l'oxygène à la 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. Un gaz oxydant (par exemple NO_2), 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 semi-conductrice dépendent de la nature des matériaux et de la température de l'élément sensible. Le tableau A-1 résume le comportement obtenu pour tous les types de capteurs à base d'oxydes métalliques (type n ou p) en fonction de la nature du gaz. Les capteurs que nous avons choisis sont de type n.

	gaz oxydant ($\text{NO}_2, \dots$)	gaz réducteur ($\text{SO}_2, \text{H}_2\text{S}, \dots$)
Type n	diminution de la conductance	augmentation de la conductance
Type p	augmentation de la conductance	diminution de la conductance

Tableau A-1

Réponse en fonction du gaz et du matériau

Afin d'améliorer la sélectivité des couches sensibles, on peut ajouter des catalyseurs (Pt, Pd, ...) ou des additifs, généralement d'autres oxydes. Par exemple quelques pour-cents de CuO dans SnO_2 pour un capteur de H_2S [108].



II – Caractéristiques du microcontrôleur M16C

Le microcontrôleur dispose de 91 instructions de base. Il possède un CRC (circuit de calculateur), un DMAC et un Watchdog timer. Le microcontrôleur ne consomme que 32,5mA avec une alimentation de 5V et une fréquence de 16MHz ce qui est important étant donné les algorithmes de reconnaissance utilisés. Le tableau A-2 résume les principales caractéristiques techniques :

générateur de fréquence	16 MHz
tension d'alimentation	4 à 5,5 V
interruptions	20 internes, 5 externes, 7 priorités
timer 16 bits	8 timers programmables
interfaces séries	4 (RS232)
entrées analogiques	8 voies à 10 Bits
sorties analogiques	2 voies à 8 Bits
entrées et sorties logiques	87 lignes
mémoire interne	ROM (256 Kilo octets), RAM (4 à 20 Kilo octets)
mémoire externe	extensible non limitée

Tableau A-2

Caractéristiques essentielles du microcontrôleur

Organisation de la mémoire du M16C

La mémoire du M16C est constituée de différentes zones. La figure A-3 montre l'organisation de la mémoire.

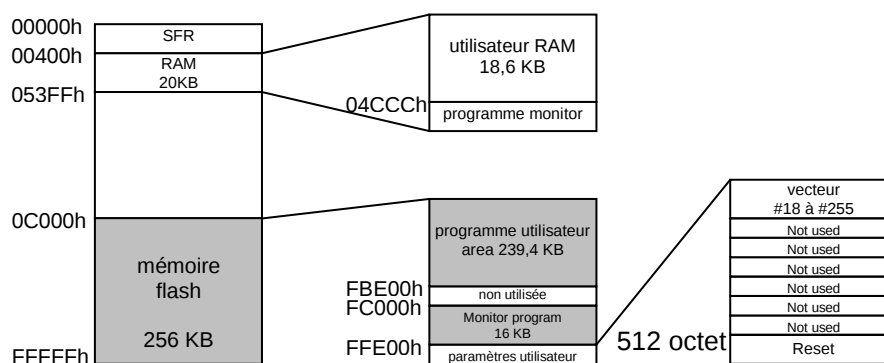


Figure A-3 :

Organisation de la mémoire interne du M16C



Chaque M16C possède un bootloader intégré qui se trouve dans une mémoire supplémentaire de 8 kilo-octets. Ce bootloader va être appelé par le microprocesseur si un certain port (P5.0) est mis à l'état haut après avoir effectué un reset ou un redémarrage. Pour que le bootloader fasse la communication en mode série asynchrone, le port CLK1 (P6.5) doit être au niveau zéro. Dès que le bootloader est appelé, on peut transmettre un programme à la mémoire interne flash.

Mode étendu en utilisant la carte Compact Flash

Le M16C a la possibilité d'élargir sa mémoire de façon illimitée, appelé "mode étendu". Lorsque ce mode est utilisé, le microcontrôleur réalise la communication par des registres d'adresses et de données ainsi que par des signaux de commande (CS0-3, RD, WRL/WR, WRH/BHE, ALE, RDY, HOLD, HLDA et BCLK).

La broche CNVss du microcontrôleur est, pour ce mode, obligatoirement à la masse (Vss). Avant d'écrire des données dans les registres du processeur, il faut que le registre "Protect" soit mis à l'état haut. En mode mémoire étendu, les broches HOLD et RDY doivent être à l'état haut. Le "Chip Select" est actif. Dans notre cas la mémoire externe consiste en une carte Compact Flash dont la figure A.4 montre la connexion au microcontrôleur [115].

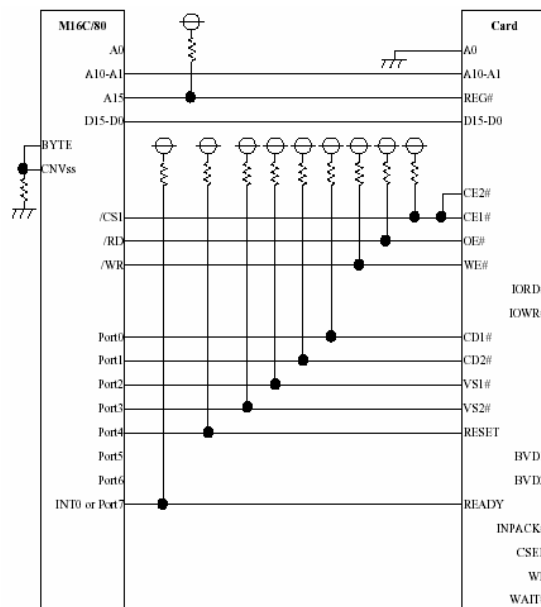


Figure A-4

Connexion du M16C
en mode Memory Extend et Memory Mapped



La figure A-5 montre les schémas des circuits du microcontrôleur et de la mémoire externe. Par ailleurs, ce sont leurs dimensions qui déterminent le volume du boîtier de l'unité intelligente du prototype.

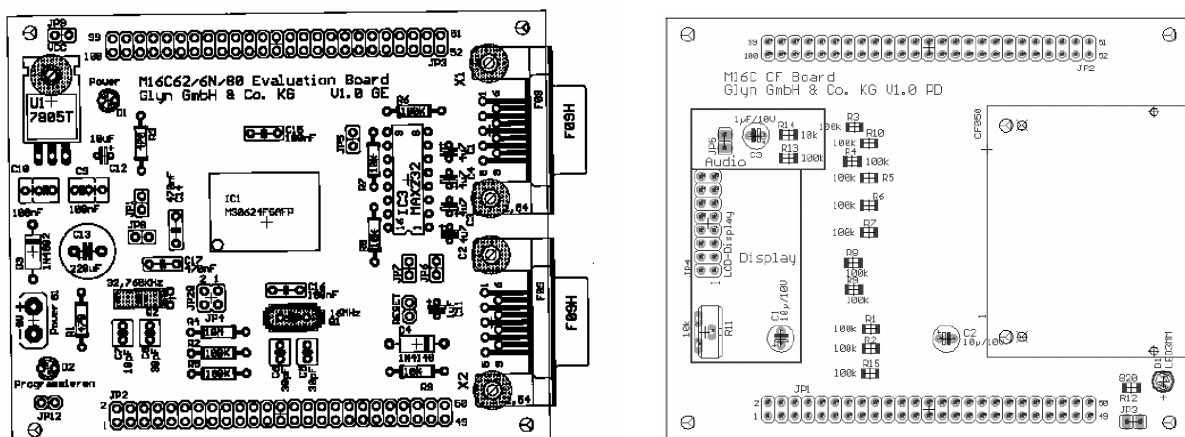


Figure A-5 :

Le circuit MC 62/C (à gauche) et le circuit M16C-CF1

Ces deux circuits sont superposables et ont une dimension de 80x100x60mm, satisfaisant à nos critères de dimension. Cependant le circuit mémoire choisi pose un inconvénient puisqu'il utilise huit des dix entrées analogiques (P100 – P107) pour sa communication avec le microcontrôleur. Cela signifie que sans modification du circuit, on ne peut pas disposer d'assez de voies analogiques pour tous les signaux des capteurs de gaz. Nous avons résolu ce problème en réalisant une dérivation (à l'aide de deux connecteurs 50 broches), pour libérer les lignes analogiques et les remplacer par des lignes logiques du microcontrôleur.

Interfaces séries au circuit

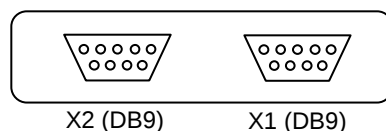


Figure A.6

Les interfaces séries du circuit

Deux des quatre interfaces séries sont câblés sur des connecteurs de type DB9 : l'interface X1 est utilisée pour la programmation du microcontrôleur ou la communication avec l'appareil GPRS, tandis que X2 sert à transmettre les données de mesure vers l'ordinateur.



Fréquence d'exploitation du microcontrôleur

La période de décrémentation de la valeur du timer est donnée par la fréquence de fonctionnement du microcontrôleur, qui est générée par un quartz. Le microcontrôleur M16C travaille avec une fréquence de 16MHz. L'exécution de l'instruction de décrémentation de la valeur du timer a besoin d'un cycle d'horloge. Cela signifie que le timer doit compter jusqu'à $16 \cdot 10^6$ pour une temporisation d'une seconde. Nous pouvons réduire ce grand nombre en divisant la fréquence de l'horloge par 2^8 . La formule ci-dessous donne ainsi la valeur à placer dans le timer afin d'avoir une période d'une seconde.

$$\frac{16 \cdot 10^6}{256} = 62500$$

Cette valeur servira d'appeler une interruption à la cadence d'une seconde pour saisir successivement une valeur sur chaque capteur de gaz. Cette fréquence sera également utilisée pour l'affichage de l'heure et du temps de mesure.

Le convertisseur analogique numérique

La valeur numérique 10 bits est enregistrée dans deux registres type octet. Les 8 bits inférieurs (low) sont mis dans une adresse paire (adxl), les 2 bits supérieurs (high) dans une adresse impaire (adxh). Le résultat de la valeur de mesure est donc une addition des contenus de ces deux adresses :

$$\text{valeur binaire} = (\text{adresse paire}) + (\text{adresse impaire}) \cdot 256$$

Les lignes numériques

Une résistance de charge est nécessaire lorsqu'on utilise une ligne logique en mode entrée

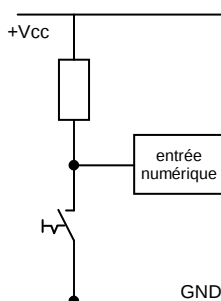


Figure A.7

Principe d'une connexion pull-up



III – L'organisation du logiciel du microcontrôleur

Durant l'évaluation du programme il est important de pouvoir vérifier l'exécution du code pas à pas, pour cela nous utilisons le debugger KD30. Ce programme est disponible gratuitement et à usage illimité.

Nous avons écrit de nombreuses fonctions dont nous expliquons les tâches de manière successive.

Fonctions générales

La fonction `blink()` réalise l'initialisation des variables donnant la fréquence d'horloge correspondante. La fonction `SynchroniserTemps()` réalise l'acquisition exacte d'une seconde.

La fonction `DIO_Handle()` traite les signaux logiques. Le déroulement de la mesure analogique est réalisé dans la fonction `AquisitionMesure()`.

L'interface série

Pour la programmation de l'interface série X1 ou X2, il faut initialiser les drivers du microcontrôleur pour configurer les paramètres de la transmission. Nous avons configuré les drivers de cette interface pour un taux de transmission de 19200 Kbit/s, le nombre des bits en série (8 Bits), la parité (aucune), le mode (asynchrone) etc. le protocole de transmission est le suivant : dès qu'un code ASCII arrive sur la ligne, une interruption hardware est appelée sous forme de la fonction `se_receive_int()` et le contenu du code reçu peut être exploité. L'envoi des informations se déroule octet par octet. Dans la fonction `serial_print()`, on charge le registre U0TB (03A2h) avec le code ASCII de 8 bits. Le processeur envoie ce code immédiatement et appelle la fonction '`se_trans_int()`' lorsque la transmission est achevée. Chaque interface (X1 et X2) possède ses propres fonctions qui sont distinguées par une entête différente.

Après l'envoi des données vers le serveur, le partenaire de communication doit confirmer l'acquisition des données en renvoyant le code 'V'. Si des parasites ont perturbé la



transmission et que la somme de vérification diffère de celle calculée à l'émission, il renvoie le code 'W' qui demande d'envoyer de nouveau les données.

Administration de la carte Compact Flash

Un outil permet de formater la carte Compact Flash (fonction `fdisk()`) et d'initialiser la carte (avec la valeur `0xFF`). Cette fonction est importante si l'ordre des fichiers sur la carte a été modifié. Un format de la carte à partir de l'ordinateur n'effectue qu'une réorganisation de la structure. Le contenu des fichiers reste identique. En écrivant la valeur `0xFF`, le texte introductif est effacé et le système de fichier FAT reconnaît tous les fichiers traités.

Les fonctions concernant la commande de la carte CF se trouvent dans le fichier header `cfcCard.h`. La fonction `InitCard()` organise l'initialisation de la carte lorsqu'elle est placée dans le nez électronique.

La fonction `read_flash_block()` lit 512 octets qui sont comparés avec le texte introductif. Elle enregistre la position dans la variable `adr`. Au début d'une mesure, le texte introductif du fichier actuel est lu et gardé dans la variable `g_cTextbufferCF`. L'heure et les valeurs de température et d'humidité actuelles sont écrasées pour être réinitialisées. En enlevant la carte, la fonction `mexpm_off()` remet le microcontrôleur en mode mémoire standard.

Pour le traitement ultérieur des données, le programme utilise la fonction `ValeurDeMesure()` en donnant les paramètres concernant le numéro du capteur et l'instant de mesure. Cette fonction appelle `read_flash_block()` à l'adresse où se trouvent les valeurs désirées. Puis elle extrait les valeurs dans le champ de variables `g_nTableDixBit[capteur][seconde]` hormis si elles sont déjà prises.

Pilotage de l'afficheur

Concernant la programmation de l'afficheur nous décentralisons les fonctions de commande dans le fichier `display.h` qui est relié avec le code du programme principal. L'initialisation de l'afficheur se fait dans la fonction `initdisp()`. Ici on décide si l'afficheur sera configuré en mode 4 ou 8 bits. 8 bits signifient un plus petit temps de réaction (quelques ms) mais requièrent plus de ports numériques. Puisque le temps de réponse de l'affichage n'est pas crucial, le mode 4 bits est donc suffisant à nos besoins. Le port 9 du microcontrôleur est



chargé de ce contrôle. Le signal RS indique s'il s'agit d'un code d'instruction (1) ou d'une transmission de données (0).

La fonction busy() vérifie si le processeur de l'afficheur a terminé le traitement commandé. La figure A-7 montre le procédé d'initialisation.

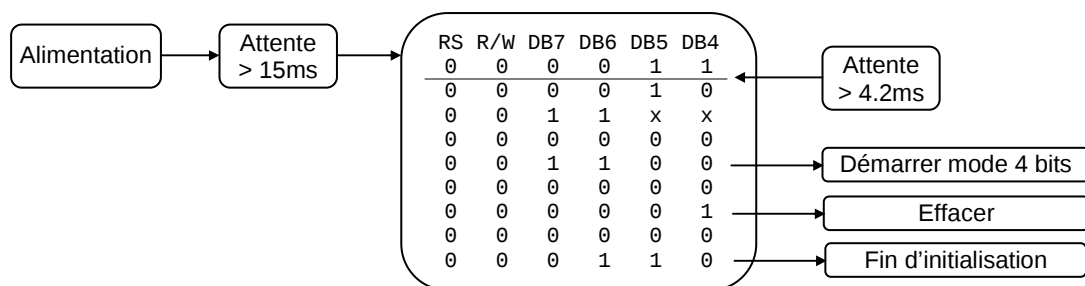


Figure A-7 :

Initialisation de l'afficheur LCD

L'appel de la fonction Clear() efface l'écran. Avec la fonction curspos(x, y) le curseur est placé et outb() envoie un octet à l'afficheur. Les fonctions print(un texte), printnum(un numéro) et printhex(un numéro hexadécimal) donnent la possibilité d'afficher le texte de manière structurée et simple.

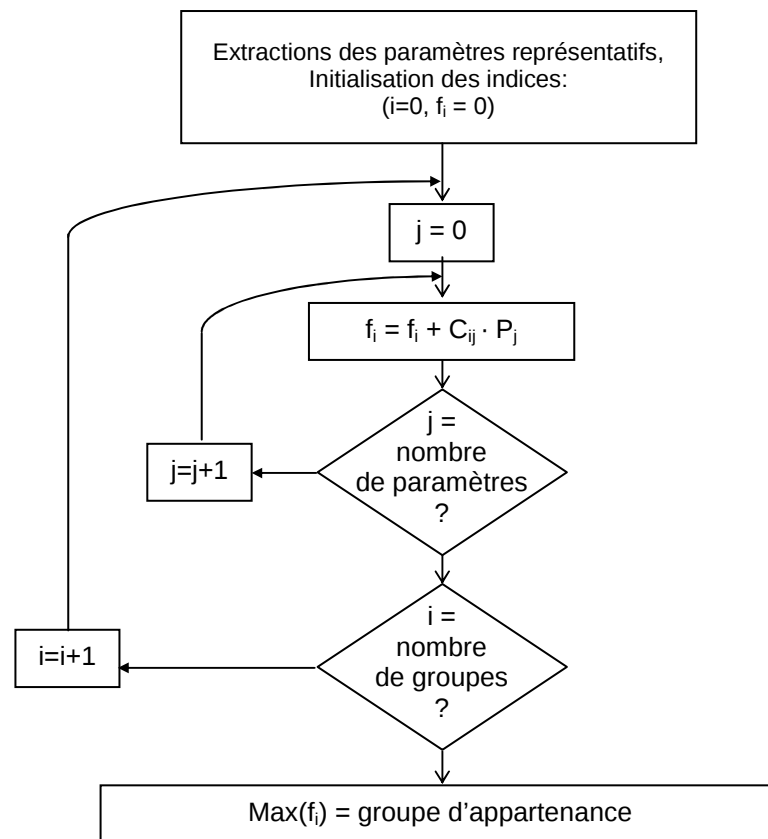
Chaque seconde, le programme exécute la fonction DisplayTemps() qui affiche – si auparavant initialisée par l'interface série – l'heure actuelle. L'afficheur indique également, durant une mesure, les valeurs de la température et de l'humidité dans la cellule de mesure.

L'implantation des algorithmes d'analyse

Dans le fichier "sigparam.h" se trouvent les fonctions qui réalisent l'exploitation des coefficients. La fonction Lisser() réalise ce prétraitement. Puis CalculerParameter() détermine et dépose les paramètres dans le tableau de variable g_dInfoParametres[paramètre][capteur].

La fonction AnalyseFisher() multiplie ce tableau avec le tableau des coefficients g_dFisher[paramètre de capteur][groupe].

Le nom du groupe est consigné dans la variable g_sGroupe[3][12]. Le schéma ci-dessous montre le procédé pour trouver le groupe le plus probable.

**Figure A-8 :**

Organigramme, Règle de décision Fisher



IV – Le dispositif expérimental

Le logiciel d'automatisation

Le programme d'automatisation au laboratoire utilise une approche de programmation orientée objet. Des classes de sous-programmes fournissent l'implémentation des objets, dites instances [126]. Le tableau A-3 montre les classes essentielles de notre programme. Une description plus détaillée de ce programme se trouve en annexe.

Classe :	Description
CcapteurApp	Elle concerne le démarrage de l'application en utilisant la fonction InitInstance() et elle contient les attributs globaux du programme. Cette classe peut être utilisée par toutes les classes existantes en créant un pointeur, ce qui est utilisé dans un grand nombre de fonctions.
CmainFrame	Cette classe est destinée à l'affichage de la barre d'outil et des différents menus (dialogues).
CcapteurDoc	Elle est prévue pour garder les données d'un document. Un objet de la classe CcapteurSet y est contenu.
CcapteurSet	Cette classe inclut les fonctions pour l'accès à la base de données. Elle possède des variables qui correspondent au champ du tableau du fichier MS Access, notre base de données.
CcapteurView	Elle possède la plupart des fonctions surtout celles qui concernent l'interface homme machine. Elle comprend un pointeur sur l'objet CcapteurSet de la classe CcapteurDoc. Le rangement des données reçues du microcontrôleur dans la base de données de MS Access, la présentation et le renouvellement de l'affichage des courbes dans des dimensions modifiables, l'écriture des fichiers *.dat avec les valeurs en conductance, en tension ou en bits (10), font partie des fonctions de la classe CcapteurView.
CctrlCourbe	Pour l'affichage de la courbe nous travaillons essentiellement avec des objets. L'ensemble (CctrlCourbe) se compose de nombreuses courbes (Ccourbe) qui regroupent de nombreux points avec des coordonnées x et y (CpointMesure).
Ccourbe	
CpointMesure	



Cthread	Toutes les classes dérivées de la classe (Cthread) peuvent travailler indépendamment dans leur propre tâche (multithreading / multitasking).
CgetData	Elles sont destinées à la mise en disposition d'une communication avec le microcontrôleur par interface série. Les données qui arrivent sont distribuées dans des variables de la classe CcapteurSet.
CVC24	

Tableau A-3

Récapitulation des classes VC++

La classe Cautomatisation contient ces méthodes et constitue l'interface pour la communication.

Commande des électrovannes par le système PLC

Nous commandons les électrovannes à partir d'une carte relais placée dans le système PLC. La figure A-9 montre la connexion électrique d'une électrovanne.

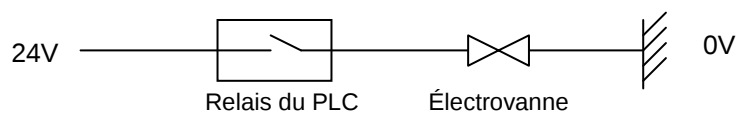


Figure A-9 :

Connections des électrovannes



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



Références bibliographiques

- [1] <http://www.irpp.org/>, Institut de recherche en politiques publiques, Elisabeth E. May, Directrice of national office of Sierra Club of Canada, 2005
- [2] <http://www.chu-poitiers.fr>, Centre Hospitalier Universitaire de Poitiers, 2005
- [3] Rainer Römer, Wolfgang Leckel, Alfred Stöckel, Gerd Hemmer : Beeinflussung der Stickoxid-Bildung aus brennstoffgebundenem Stickstoff durch feuerungstechnische Maßnahmen. Chemie Ingenieur Technik 53(2), S. 128 – 129, 1981
- [4] Luftgütebericht 2003, Immissionsmessnetz Saar IMMESA, Ministerium für Umwelt des Saarlandes, 2003
- [5] AERFOM, Extrait de rapport annuel 2003 "Les Polluants", AERFOM 2003
- [6] <http://www.cdnpaint.org>, Association canadienne de l'industrie de la peinture et du revêtement, 2005
- [7] <http://www.doc.mmu.ac.uk>, Manchester Metropolitan University, 2005
- [8] <http://www.amicale-ensta.org>, Fabrice Herreboudt, Direction de la recherche, Renault, 1998
- [9] <http://www.notre-planete.info>, Site étiqueté par l'ICRA (Internet Content Rating Association), 2005
- [10] <http://www.transports-strasbourg.org>, Communauté Urbaine de Strasbourg, 2005
- [11] <http://www.citepa.org>, CITEPA, Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique, Paris, 2005
- [12] N. Cointre, Pressions exercées sur l'environnement, Atlas atlantique permanent, Espace atlantique français, dec. 1998
- [13] Der Schwefel, P. Gerbersmann, Herlitz Verlag 2003
- [14] <http://www.atmolor.org/>, AIRLOR, Association pour la surveillance et l'étude de la pollution atmosphérique en Lorraine, 2006
- [15] <http://ecoroute.uqcn.qc.ca>, Pierre Lajoie, Centre de santé publique de la région de Québec, 2005
- [16] <http://www.senat.fr>, Sénat, Un cite au service des citoyens, 2006
- [17] Robert Schlögl : Katalytische Ammoniaksynthese – eine "unendliche Geschichte" Angewandte Chemie 115(18), S. 2050 – 2055, 2003
- [18] Tilman Gocht, Peter Gratwohl : Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe aus diffusen Quellen. Atmosphärische Deposition und Anreicherung in Böden des ländlichen Raums. Umweltwissenschaften und Schadstoffforschung – Zeitschrift für Umweltchemie



- und Ökotoxikologie 16(4), S. 245 – 254, 2004
- [19] <http://www.ademe.fr>, Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, 2005
- [20] <http://www.ac-nancy-metz.fr>, Académie Nancy-Metz, AERFOM, 2006
- [21] <http://www.atmosphere.mpg.de>, Max-Planck-Gesellschaft, MPI for Chemistry, Atmospheric Chemistry Departement, 2005
- [22] SAPALDIA (Swiss Study on Air Pollution and Lung Diseases in Adults) NFP 26, 1991 (Zusammenhänge zwischen Luftverschmutzung und Atemwegserkrankung bei Erwachsenen) Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Bern, 1991
- [23] <http://europa.eu.int>, Publication de l'Union Européen, 2005
- [24] <http://olfac.univ-lyon1.fr/>, Neurosciences & Systèmes Sensoriels, Université Claude Bernard Lyon, 2005
- [25] West, P.W. and G.C. Gaeke : Fixation of Sulphur dioxide as disulfitomercurate (II) and subsequent colorimetric estimation. Analytical Chemistry 28, S. 1816/1819, 1956
- [26] Saltzman, B.E. : Colorimetric microdetermination of nitrogen dioxide in the atmosphere. Analytical Chemistry 26, S. 1949/1955, 1954
- [27] <http://www.iso.org>, Organisation International de Normalisation (ISO), 2005
- [28] Handbuch für Kurzzeitmessungen, Boden-, Wasser- und Luftuntersuchungen sowie technische Gasanalyse, 13. Ausgabe, Dräger Safety AG, Lübeck 2003
- [29] Ausbreitung der Luftverunreinigung in der Atmosphäre, Autorenkollektiv, VDI-Handbuch Reinerhaltung der Luft, Band 1, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1988
- [30] Gerhard Schomburg, Gaschromatographie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987
- [31] Schwedt G. , Chromatographische Trennmethode Thieme Verlag Stuttgart, 1986
- [32] <http://www.c2rmf.fr/>, Centre de recherche et de restauration des musées de France, 2004
- [33] Selektives und rekali brierbares Sensorsystem zur Messung charakteristischer Verbindungen in Röstprozessen, Jens Bock, Institut für angewandte Physik, Universität Gießen, 2000
- [34] <http://hiq.linde-gas.fr>, Linde Gas s.a. – France, 2006
- [35] <http://chemie.tfh-berlin.de/>, Technische Hochschule Berlin, Pharma und Chemietechnik, 2005
- [36] J. de Graeve, F. Berthou, M. Prost. Méthodes chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse. Editions Masson, Paris, 1986
- [37] 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, Omar Helli, Thèse : Electronique, Université de Metz, France, 2003



- [38] Nez électronique portable – vers la détection simultanée de gaz polluants, M. Lumbreras, M. Siadat, P. Strobel, A. Lfakir, S. Fuchs, C. Kanicki, Pollutec 2004
- [39] <http://www.uipp.org>, Union des Industries de la Protection des Plantes, Boulogne, 2005
- [40] Organisation mondiale de la santé OMS, bureau régional de l'Europe, Communiqué de presse, 15 avril 2005
- [41] Maßnahmen zur Sicherung einer bundeseinheitlichen Praxis bei der Überwachung der Immissionen, Abshagen, J., W. Rudolf und H. Stahl Staub-Reinhalt. Luft 43, S. 107/112., 1983
- [42] 33. BimSchV, Bundes-Immissionsschutzgesetz, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2004
- [43] <http://www.ipm.fraunhofer.de>, Interferometrischer Biosensor, Markierungsfreie Analytik von Biomolekülen, 2006
- [44] Institut für Sanierung und Umwelt, Untersuchung an 8000 Bäumen im Wald südlich des Frankfurter Flughafens, 2001
- [45] Arrêté Ministériel du 12 février 2003 (ICPE 2730-2731) – Art. 46, Journées techniques nationales, (S.71), 2005
- [46] Ministère de l'Ecologie et du Développement durable, Circulaire du 11 octobre 2004, Journées techniques nationales, (S.72), 2005
- [47] <http://www.uni-kassel.de>, Universität Kassel, Fachbereich Bauingenieurwesen, 2006
- [48] <http://www.wissenschaft-online.de>, Wissenschaftliche Fachzeitschrift, 2006
- [49] <http://www.fh-bochum.de>, Johannes Zachej, ALMAS, 2006
- [50] <http://www.eufic.org>, European Food Information Council, EUFIC, 2005
- [51] <http://www.cordis.lu>, Community Research & Development Information Service, CORDIS, 2006
- [52] Qualitätssicherung in Lebensmitteln mit chemischen Sensoren, Ursula Spichiger, Zentrum für chemische Sensoren, ETH Zürich, 2000
- [53] Buck, L. and Axel, R. Cell, vol. 65, 175-187, 1991
- [54] DHALLAN R.S., YAU K.W., SCHRADER K.A., REED R.R., Primary structure and functional expression of a cyclic nucleotide-activated channel from olfactory neurons, Nature, 347, 184-187, 1990
- [55] <http://www.alp.admin.ch>, Giuseppe Bee und Silvia Ampuero, Erkennen des Ebergeruchs mit Hilfe einer elektronischen Nase, Eidgenössische Forschungsanstalt für Nutztiere in Posieux (RAP) , 2004
- [56] <http://www.mdanderson.org>, Herbert Barton Grossman, M.D. Anderson Cancer Center, 2005
- [57] P. Lykos, P.H. Patel, C. Morong, and A. Joseph, University of Chicago, "Rapid detection of bacteria from blood culture by an electronic nose", The Journal of Microbiology,



- 39(3), 213-218 , 2001
- [58] Corrado Di Natale, Antonella Macagnano, Eugenio Martinelli, Roberto Paolesse, Giuseppe D’Arcangelo, Claudio Roscioni, Alessandro Finazzi-Agrò, and Arnaldo D’Amico, Lung Cancer Identification by the Analysis of Breath by means of an array of non-selective gas sensors, *Biosensors and Bioelectronics*, 18, 1209, 2003
- [59] <http://media.ford.com>, E-Nose helps sniff out and refine new car smells, Volume IV, Issue 2, 2000
- [60] T. Meindorf, F. Plenert, A new, quasi-continious measuring technique to determine the condition of hydraulic fluids, Institute for Fluid Power Drives and Controls (IFAS), RWTH Aachen, Fuchs Europe Schmierstoffe GmbH, 2003
- [61] Gardner, Bartlett; A Brief History of Electronic Noses. *Sensors and Actuators*, 1994
- [62] Elektronische Nasen’ für Technisch-sensorische Geruchsmessungen, P. Boeker, WLB Wasser, Luft und Boden, Nr. ¾, S. 2-5, 2004
- [63] <http://www.innovations-report.de>, Forum für Wissenschaft, Industrie und Wirtschaft, 2003
- [64] <http://www.hanse.aerospace.de>, Hanse Eurospace, 2004
- [65] <http://www.autoworld.com>, Jörg Sassmannshausen, 2005
- [66] Advances in Lung Cancer Detection by Breath Analysis with an Electronic Nose, G. Pennazza, M. Santonico, M. Bernabei, C. Roscioni, E. Martinelli, R. Paolesse, C. Di Natale, A. D’Amico, Dept. Electronic Engineering, University of Rome Tor Vergata, S. Camillo Hospital, Rome, Dept. Chemical Science and Technology, University of Rome Tor Vergata, CNR-IMM, Rome, 2005
- [67] <http://www.ncbi.nlm.nih.gov>, National Center for Biotechnology Information (NCBI), Lung cancer identification by the analysis of breath by means of an array of non-selective gas sensors, Di Natale C, Macagnano A, Martinelli E, Paolesse R, D’Arcangelo G, Roscioni C, Finazzi-Agro A, D’Amico A., 2003
- [68] Detection of Bladder Cancer Using a Point-of-Care Proteomic Assay, H. Barton Grossman; Edward Messing; Mark Soloway; Kevin Tomera; Giora Katz; Yitzhak Berger; Yu Shen, *JAMA*, 293: S.810 – 816., February 16, 2005
- [69] Capteurs intelligents et microactionneurs intégrés, LAAS-CNRS, Cépaduès-Editions, pp.144-145, 1992,
- [70] G. Asch et collaborateurs, Les capteurs en instrumentation industrielle, Paris, Dunod, 1999
- [71] C. Bordieux, Utilisation des réseaux de neurones artificiels pour la détection et la reconnaissance des gaz en temps réel, Th. : Electronique : Bordeaux, France, 1998
- [72] 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



- [73] Electronic Nose Applications, Arnaldo D'Amico, Corrado Di Natale, University of Rome, 2000
- [74] Fraunhofer Institut Toxikologie und Experimentelle Medizin, Jahresbericht 2005, <http://www.item.fraunhofer.de>, 2006
- [75] Ruby N. Ghosh, D.J.Osborn and Gregory L. Baker, Fiber Optic Oxygen Sensor for Power Plant Application, IEEE Sensors, 2003
- [76] G. Horner, Fragrances and aroma analysis using electronic nose, SÖFW journal, 9, pp. 1-4, 1998
- [77] 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, pp. 679-68, 1993
- [78] 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
- [79] 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, pp. 113-118, 1994
- [80] P.T. Mosley and B.C. Tofield, Solid state gas sensors, Bristol: Adam Hilger, 1987
- [81] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa and T. Seyama, Interaction of tin oxide surface with O₂, H₂O, and H₂, Surface Science 86, pp. 335-344, 1979
- [82] www.vdi.de, Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation), VDI 3957, 2004
- [83] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), The Scientific Basis. Contribution of the Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental on Climate Change (Houghton, J.T. et al., eds), Cambridge and New York 2001
- [84] Gas Sensor Arrays for Monitoring Gases in the Environment of Municipal Sewage Plants, A. Walte, W. Münchmeyer, WMA Airsense Analysetechnik GmbH, 2004
- [85] Detection of Lung Cancer by Sensor Array Analyses of Exhaled Breath, Serpil C. Erzurum, Am. J. Respir. Crit. Care Med., 2005; 171: 1286-1291, American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 2005
- [90] Thomas Tilli, Mustererkennung mit Fuzzy-Logik, Franzis-Verlag GmbH, München, 1993
- [91] Richard O. Duda, Peter E. Hart, David G. Stork: Pattern classification, Wiley, New York, 2001
- [92] J. Schuermann: Pattern Classification: A Unified View of Statistical and Neural Approaches, Wiley&Sons, 1996
- [93] K. Fukunaga: Statistical Pattern Recognition. Academic Press, 1991
- [94] H. Niemann: Klassifikation von Mustern. Springer, 1983



- [95] <http://www.appliedsensor.com>, AppliedSensor, Robert Straubinger, 2006
- [96] <http://www.ipe.fzk.de/>, Forschungszentrum Karlsruhe, 2006
- [97] Materialien für die Gassensoren durch High-Throughput-Methode, 2004, pp.1247-1251
- [98] <http://www.honeywell.com>, Temperatur und Feuchtigkeitssensoren, 2006
- [99] Conrad Electronics and Technology, 2006
- [100] <http://www.chemie.fu-berlin.de>, Burkhard Kirste, 1994
- [101] H.V. Shurmer and J.W.Garner, Odour discrimination with an electronic nose, Sensors and Actuators B, 8, pp.1-11., 1992
- [102] 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, , pp. 13-21., 1997
- [103] V. V. Malyshev and A.V. Pislyakov, SnO₂-based thick-film-resistive sensor for H₂S detection in the concentration range of 1-10mg m⁻³, Sensors and Actuators, B 47, pp. 181-188., 1998
- [104] Egon Krause, Strömungslehre, Gasdynamik und Aerodynamisches Laboratorium, RWTH Aachen, Teubner, 2003
- [105] Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Frank Henning, <http://www.ict.fhg.de>, 2006
- [106] CompactFlash Association, <http://www.compactflash.org>, 2006
- [107] 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
- [108] Rajesh Kumar et al 2003 J. Phys. D: Appl. Phys. 36 2377-2381 , CuO-SnO₂ element as hydrogen Sulphide gas sensor prepared by a sequential electron beam evaporation technique, 2003
- [109] 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, pp 367-369, September 1999
- [110] 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, Thèse : Electronique, Université de Metz, France, 2000
- [111] Technical Information for Volatile Organic Compound (TGS2620), FIGARO, 2000
- [112] Martin Sauter, Grundkurs Mobile Kommunikationssysteme, September 2004
- [113] Kern GmbH, Technische Kunststoffteile, Kleines Lexikon, <http://www.kern-gmbh.de>, 2006
- [114] Wulf R. Halbach: Interfaces. Medien- und Kommunikationstheoretische Elemente einer



- Interface-Theorie. Fink, München, 1994
- [115] CompactFlash Karten, Interface Design manual de Mitsubishi
- [116] Martin von Löwis; Betriebssysteme; Microsoft NT Filesystem, pp. 136, 1997
- [117] Andreas Roth, Das Mikrocontroller-Applikations-Kochbuch, Bonn ITP GmbH, 1998
- [118] Artificial Intelligence, Marvin Lee Minsky and Seymour Papert, Univ. of Oregon Press, 1972.
- [119] Traitement numérique du signal, Van den Enden, Verhoeckx, Masson, 1992
- [120] A. Lfakir, Identification et quantification d'une atmosphère gazeuse complexe à l'aide d'un système multi-capteurs intelligent. Application à la détection de mélanges composés de H₂S, NO₂, SO₂ en atmosphère humide variable, Thèse : Electronique, Université de Metz, France, 2006
- [121] <http://www.roundsolutions.com/> GSM Modem und GPRS Modem/Terminal, 2006
- [122] B. Dubuisson, Diagnostic et reconnaissance de formes, Paris, Hermes
- [123] J. Romeder, Méthodes et programmes d'analyse discriminante, Paris: Dunod, 1973
- [124] L. Lebart, A. Morrineau et M. Piron, Statistique exploratoire multidimensionnelle, Paris, Dunos, 2^{ième} Ed., 1997
- [125] P. Hauptmann, Festelektrolytsensor zur Sauerstoffbestimmung in Gasen, Institut für Mikro- und Sensorsysteme, Universität Magdeburg, 2004
- [126] Bertrand Meyer, Conception et programmation orientées objet, 2000



LISTE DES PUBLICATIONS



Liste des publications

I. Publications dans des revues scientifiques internationales (avec comité de lecture)

Strobel P., Lfakir A., Siadat M. and Lumbreras M.,

"A portative gas recognition system based on metal oxide gas sensor array";

IEEE Sensors journal, ISBN 0-7803-8692-2, 2004.

Strobel P., Lfakir A., Siadat M. and Lumbreras M.,

"Detection of three pollutant gases in a humid atmosphere using a portable electronic nose"; Sensor Letters, ISSN 1424-8220, accepté le 02 juin 2006.

II. Communications avec comité de lecture et actes

Lumbreras M., Siadat M., **Strobel P.**, Lfakir A., Fuchs S. et Kanicki C.,

« Nez électronique portable : vers la détection simultanée de gaz polluants » ;

Salon Pollutec 2004 - ADEME Énergies Nouvelles ; Lyon, France, 30 novembre - 3 décembre 2004, conférence avec émission de télévision.

Strobel P., Lfakir A., Siadat M. and Lumbreras M.,

"A portative gas recognition system based on metal oxide gas sensor array";

IEEE SENSORS; Vienna, Austria, 24-27 October 2004.

Strobel P., Lfakir A., Siadat M. and Lumbreras M.,

"Fast evaluation of SO₂/H₂S/NO₂ pollutant mixtures with an electronic nose";

Eurosenors XIX, 19th European conference on solid-state transducers; Barcelona, Spain, 11-14 September 2005.



Lfakir A., **Strobel P.**, Siadat M. and Lumbreras M.,
"Validation of a portable electronic nose for pollutant gas detection";
ISOEN'05; 11th International Symposium on Olfaction and Electronic Noses; Barcelona,
Spain, 13-15 April 2005.

Publication soumise

Lfakir A., **Strobel P.**, Fuchs S., Siadat M. and Lumbreras M.,
"Optimised identification of important environmental gas mixtures with an electronic
nose"; Sensors and Actuators B (September 2005)

III. Rayonnement

1. Revues de presse

« Des chercheurs qui ont du nez » ;

Le Point (Spécial Metz), n°1655, pp. 14, jeudi 3 juin 2004.

« Nez électronique portable : vers la détection simultanée de gaz polluants » ;

INFO CHIMIE Magazine n°0459, octobre 2004.

« Nez électronique : le flair des chercheurs validé » ;

Le Républicain Lorrain, 18 décembre 2004.

« Deux projets de laboratoires messins primés par le Sénat » ;

Le Républicain Lorrain, 14 mars 2006.



LISTE DES FIGURES



Liste des figures

FIGURE I - 1 : VALEURS MOYENNES PAR MOIS DE DIOXYDE D'AZOTE A VÖLKLINGEN	3
FIGURE I - 2 : VALEURS MOYENNES PAR MOIS DE DIOXYDE DE SOUFRE A SARREBRUCK [4]	3
FIGURE I - 3 : DIAGRAMME DU DEVELOPPEMENT DE LA TEMPERATURE	3
FIGURE I - 4 : UN JURY DE NEZ EN TRAIN D'EFFECTUER UN TEST D'OLFACTOMETRIE [31]	3
FIGURE I - 5 : DISPOSITIF PHOTOMETRIQUE [28]	3
FIGURE I - 6 : TUBE REACTIF [28]	3
FIGURE I - 7 : CAPTEUR BIOLOGIQUE [43]	3
FIGURE I - 8 : DES DOMMAGES DU BOUT DE LA FEUILLE MONTRE LA POLLUTION DUE AU FLUOR	3
FIGURE I - 9 : PRINCIPE D'UN CHROMATOGRAPHE DE GAZ [20]	3
FIGURE I -10 : CHROMATOGRAMME ET ZOOM SUR UN PIC IDEAL [33]	3
FIGURE I -11 : DETECTEUR A IONISATION DE FLAMME [34]	3
FIGURE I -12 : PRINCIPE D'UN SPECTROMETRE DE MASSE [36]	3
FIGURE I -13 : COMBINAISON D'UN CHROMATOGRAPHE DE GAZ ET D'UN SPECTROMETRE DE MASSE [32]	3
FIGURE I -14 : CARTE DES ASSOCIATIONS DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR [14]	3
FIGURE II - 1 : FONCTIONNEMENT DU NEZ HUMAIN [48]	3
FIGURE II - 2 : COMPARAISON ENTRE SYSTEME NATUREL ET ELECTRONIQUE	3
FIGURE II - 3 : CAPTEUR MICRO BALANCE A QUARTZ (QMB) [95]	3
FIGURE II - 4 : CAPTEUR A ONDE ACOUSTIQUE DE SURFACE [96]	3
FIGURE II - 5 : CAPTEUR DE TYPE MOSFET [95]	3
FIGURE II - 6 : CAPTEUR A FIBRE OPTIQUE	3
FIGURE II - 7 : CAPTEUR A FIBRE OPTIQUE [96]	3
FIGURE II - 8 : CAPTEUR A OXYDES METALLIQUES SEMI-CONDUCTEUR [95]	3
FIGURE II - 9 : CAPTEUR A BASE DE POLYMERES [97]	3
FIGURE II - 10 : MODELE GENERAL DE L'IDENTIFICATION D'UN ECHANTILLON	3
FIGURE II - 11 : ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES	3
FIGURE II - 12 : PROJECTIONS DES POINTS SUR F ₁ ET F ₂	3
FIGURE II - 13 : PRINCIPE DE L'ANALYSE FACTORIELLE DISCRIMINANTE	3
FIGURE II - 14 : TABLEAU CENTRE-REDUIT EN AFD	3
FIGURE II - 15 : RESULTAT DE FONCTION DISCRIMINANTE CANONIQUE	3
FIGURE II - 16 : UNE APPLICATION D'UN NEZ ELECTRONIQUE	3
FIGURE III - 1 : PRINCIPAUX DISPOSITIFS	3
FIGURE III - 2 : POSITION DU GENERATEUR DE FLUX	3
FIGURE III - 3 : EXEMPLE DE REPONSES TEMPORELLES	3
FIGURE III - 4 : REPONSE DU CAPTEUR TGS2602 SUR LES GAZ CIBLES	3
FIGURE III - 5 : REPONSE DU CAPTEUR TGS2610 SUR LES GAZ CIBLES	3
FIGURE III - 6 : REPONSE DU CAPTEUR TGS2620 SUR LES GAZ CIBLES	3
FIGURE III - 7 : REPONSE DU CAPTEUR TGS825 SUR LES GAZ CIBLES	3
FIGURE III - 8 : REPONSE DU CAPTEUR TGS2106 SUR LES GAZ CIBLES	3
FIGURE III - 9 : REPONSE DU CAPTEUR TGS826 SUR LES GAZ CIBLES	3
FIGURE III -10 : CAPTEURS DE TEMPERATURE ET D'HUMIDITE (A GAUCHE) [98]	3
FIGURE III -11 : SENSIBILITE D'UN CAPTEUR TGS EN FONCTION DE DIFFERENTES TENSIONS DE CHAUFFE	3
FIGURE III -12 : REPONSE D'UN CAPTEUR TGS A DIFFERENTS TAUX D'HUMIDITE [109]	3
FIGURE III -13 : SCHEMA ELECTRIQUE DU CIRCUIT DE CONDITIONNEMENT D'UN CAPTEUR DE GAZ TYPE TGS	3
FIGURE III -14 : LA MICROPOMPE	3
FIGURE III -15 : SCHEMA D'IMPLANTATION DES COMPOSANTS	3
FIGURE III -16 : CONCEPTION DU BOITIER A L'AIDE DU PROGRAMME AUTOCAD	3
FIGURE III -17 : ACCUMULATEUR DU TYPE LITHIUM POLYMERES [99]	3
FIGURE III -18 : APPAREIL GPRS TER-GX102S	3
FIGURE III -19 : FICHIER DE MESURE	3
FIGURE III -20 : DISTRIBUTION DES RESULTATS	3
FIGURE IV - 1 : STRUCTURE DU SYSTEME EXPERIMENTAL	3
FIGURE IV - 2 : SYSTEME D'HUMIDIFICATION	3
FIGURE IV - 3 : REPRODUCTIBILITE ET HYSTERESIS DE L'HUMIDIFICATEUR [110]	3
FIGURE IV - 4 : INTERFACE UTILISATEUR POUR L'APPRENTISSAGE DE NEPO	3
FIGURE IV - 5 : REPONSES DES QUATRE CAPTEURS A NO ₂	3
FIGURE IV - 6 : REPONSE DE QUATRE CAPTEURS AU GAZ SO ₂	3
FIGURE IV - 7 : REPONSE DES CAPTEURS CHOISIS AU GAZ H ₂ S	3
FIGURE IV - 8 : REPONSES AUX MELANGES GAZEUX DES CAPTEURS TGS826 ET TGS2106	3
FIGURE IV - 9 : REPONSES DES CAPTEURS AUX MELANGES SO ₂ ET NO ₂	3
FIGURE IV -10 : REPONSES DES CAPTEURS AUX MELANGES H ₂ S ET NO ₂	3
FIGURE IV -11 : REPONSES DES CAPTEURS AUX MELANGES SO ₂ ET H ₂ S	3
FIGURE IV -12 : REPONSES DES CAPTEURS AUX MELANGES SO ₂ , NO ₂ ET H ₂ S	3



FIGURE IV -13 : APPROXIMATION DE LA DERIVEE PREMIERE D'UNE FONCTION.....	3
FIGURE IV -14 : RECAPITULATION DES PARAMETRES SIGNIFICATIFS ABSOLUS	3
FIGURE V - 1 : IDENTIFICATION DES TROIS NATURES D'ATMOSPHERES	3
FIGURE V - 2 : IDENTIFICATION DES CONCENTRATIONS DES GAZ "SEULS".....	3
FIGURE V - 3 : GROUPES DES CONCENTRATIONS DE SO ₂ EN TANT QUE "GAZ SEUL"	3
FIGURE V - 4 : RELATION ENTRE LA COORDONNEE Y ET LA CONCENTRATION	3
FIGURE V - 5 : IDENTIFICATION DES CONCENTRATIONS BINAIRES PRINCIPALES	3
FIGURE V - 6 : IDENTIFICATION DES CONCENTRATIONS BINAIRES DETAILLEES	3
FIGURE V - 7 : IDENTIFICATION DES CONCENTRATIONS EN MELANGES TERNAIRES.....	3
FIGURE V - 8 : ORGANIGRAMME DE LA DISCRIMINATION DES GAZ CIBLES ET LEURS CONCENTRATIONS	3



Nez électronique portable (NEPO)



Martine Lumbreras, Pascal Strobel, Maryam Siadat

Conception et réalisation d'un système multicapteurs portable intelligent en vue de la détection des gaz polluants NO₂, H₂S et SO₂ en mélanges de faible concentration

Les systèmes multicapteurs intelligents de gaz (nez électroniques) connaissent actuellement un développement accru pour de nombreux domaines d'applications. Inscrit dans le large domaine de la lutte contre la pollution atmosphérique, notre travail a pour but principal la réalisation et la validation d'un nez électronique portable et autonome. Après avoir situé ce besoin dans le cadre de la mesure en continu des polluants atmosphériques et présenté le principe de nez électronique, nous établissons les propriétés requises du prototype à concevoir. Pour répondre aux critères de flexibilité, faible coût, robustesse et portabilité, nous justifions le choix des capteurs de gaz (six capteurs à oxydes métalliques), de l'unité intelligente (microcontrôleur et mémoire Compact Flash), ainsi que des autres composants et leur assemblage. Le prototype réalisé a été validé en laboratoire pour la détection de trois gaz polluants : H₂S, NO₂ et SO₂ seuls ou en multiples mélanges, en faible concentration correspondant à une pollution industrielle près de sources émissives. Plusieurs paramètres représentatifs des différentes phases et variations des réponses temporelles des capteurs ont été sélectionnés. Une base d'apprentissage est constituée à partir de ces paramètres et exploitée à l'aide d'une méthode de classification supervisée (Analyse Factorielle Discriminante). Nous avons obtenu une très bonne classification de la composition des atmosphères gazeuses étudiées, ainsi que des concentrations de chaque constituant. Les règles de décision établies et implantées dans la mémoire du prototype ont permis l'identification avec succès des échantillons inconnus.

Mots clés: Nez électronique portable, Capteurs de gaz, Pollution environnementale, Analyse Factorielle Discriminante, Caractérisation et validation en laboratoire

Conception and realisation of an intelligent and portable gas sensor array system for the detection of pollutant gases NO₂, H₂S and SO₂ in mixtures of feeble concentration

The intelligent gas sensor array systems (electronic nose) present an increasing development in many fields of applications. Concerning the campaign against the atmospheric pollution, the principally aim of our work is to realize and to validate a portable and autonomous electronic nose. After a state of the art on real time measurement of pollutant gases and the presentation of the principle of an electronic nose, a nomination of requirements for the engineering of a prototype is indicated. In order to fulfil the criteria of flexibility, cheapness, robustness and portability, we justify the choice of the six metal oxide gas sensors and the intelligent unit (microcontroller and Compact Flash memory) as well as the other components and their assembly. The realized prototype has been validated in laboratory for the detection of three pollutants gases: H₂S, NO₂ and SO₂ in isolated state or in various mixtures with the small concentrations of industrial pollution near of emission sources. We have chosen multiple representative parameters of different phases and variations of the response of all the sensors. These parameters constitute a learning base and they are explored by a supervised classification method (Discriminant Factorial Analysis). We obtain a very good classification of the studied gas atmospheres as well as the concentrations of each atmospheric component. The obtained decision rules, which have been established in the memory of the prototype, allow the successfully identification of unknown gas composition samples.

Key words: Portable electronic nose, Gas sensors, Environmental pollution, Discriminating Factorial Analyses, Classification