



Etude d'un système multicapteur pour la détection sélective des gaz

Kieu Ngo

► **To cite this version:**

Kieu Ngo. Etude d'un système multicapteur pour la détection sélective des gaz. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III, 2006. Français. <tel-00119934>

HAL Id: tel-00119934

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00119934>

Submitted on 12 Dec 2006

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

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

UNIVERSITE PAUL CEZANNE AIX-MARSEILLE III

N° attribué par la bibliothèque : 2006AIX30018

THESE

**ETUDE D'UN SYSTEME MULTICAPTEUR POUR LA
DETECTION SELECTIVE DES GAZ**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE PAUL CEZANNE

Discipline : Micro et Nanoélectronique

Soutenue à Marseille, le 01 juin 2006 par :

Kieu An NGO

Ecole doctorale : Physique, Modélisation et Sciences pour l'Ingénieur

COMPOSITION DU JURY

<u>MM.</u>	Khalifa AGUIR	Professeur, Université Paul Cézanne, L2MP
	Philippe BREUIL	Ingénieur de Recherche, Ecole des Mines St-Etienne, SPIN
	Philippe COURMONTAGE	Enseignant-chercheur, ISEN de Toulon, L2MP
	Pascal LAUQUE	Maître de Conférences, Université Paul Cézanne, L2MP
	Eduard LLOBET	Professeur, Universitat Rovira i Virgili, DEEEA, Barcelone
	Philippe MENINI	Maître de Conférences, Université Paul Sabatier, LAAS
	Dominique REBIERE	Professeur, Université de Bordeaux, IXL

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'équipe Microcapteurs du Laboratoire Matériaux et Microélectronique de Provence (UMR-CNRS 6137). Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur Rachid BOUCHAKOUR, Directeur du laboratoire, de m'avoir accueilli dans le laboratoire.

J'adresse mes profonds remerciements à Monsieur Khalifa AGUIR, Responsable de l'équipe Microcapteurs et Professeur à l'Université Paul Cézanne, pour la confiance qu'il m'a accordée en dirigeant cette thèse. Je lui suis particulièrement reconnaissant de m'avoir initié à l'enseignement et à la recherche.

Je tiens à faire part de ma profonde gratitude à Monsieur Pascal LAUQUE, Maître de Conférences à l'Université Paul Cézanne, de m'avoir guidé tout au long de cette thèse. Je lui suis particulièrement reconnaissant pour ses conseils permanents et son investissement dans l'encadrement de cette thèse, ainsi que pour sa grande attention qu'il a portée à la rédaction de ce manuscrit.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Dominique REBIERE, Professeur à l'Université de Bordeaux et à Monsieur Eduard LLOBET, Professeur à l'Universitat Rovira i Virgili (Barcelone), qui ont accepté d'examiner ce travail en qualité de rapporteurs.

Mes remerciements vont également à Monsieur Philippe BREUIL, ingénieur de recherche au centre SPIN de l'Ecole des Mines de Saint Etienne, à Monsieur Philippe COURMONTAGNE, Enseignant-chercheur à l'ISEN de Toulon et à Monsieur Philippe MENINI, Maître de Conférences à l'Université Paul Sabatier, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de participer au jury de ma thèse.

Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe Microcapteurs, en particulier Monsieur Alain COMBES pour la réalisation du dispositif de test. Grâce à eux, j'ai pu mener à bien ce travail.

Enfin, je dédie ce mémoire à mes parents, ma sœur, mes frères et à mon épouse en témoignage de la confiance et du soutien qu'ils ont toujours su m'apporter.

TABLES DES MATIERES

Liste des abréviations.....	1
Introduction générale.....	3
Chapitre I : Analyse des gaz et capteurs chimiques.....	7
1. Introduction.....	7
2. Principales méthodes d'analyse des gaz.....	8
2.1. Chromatographie en phase gazeuse.....	8
2.2. Spectrométrie de masse.....	8
2.3. Spectrométrie d'absorption.....	8
2.4. Méthodes électroniques.....	9
2.5. Méthodes thermiques.....	9
2.6. Méthodes colorimétriques.....	10
2.7. Méthodes olfactométriques.....	10
2.8. Autres méthodes.....	10
2.9. Récapitulatif.....	11
3. Capteurs de gaz.....	14
3.1. Définition d'un capteur de gaz.....	14
3.2. Principales familles de capteurs.....	14
3.3. Caractéristiques d'un capteur de gaz.....	18
4. Capteurs de gaz à base d'oxyde métallique.....	20
4.1. Matériaux sensibles.....	20
4.2. Structure d'un capteur MOX.....	21
4.3. Principe de fonctionnement.....	23
5. Conclusion.....	25

Chapitre II : Amélioration de la sélectivité des capteurs MOX.....	27
1. Introduction	27
2. Modification de la couche sensible	28
2.1. Dopage de la couche sensible.....	28
2.2. Filtres physique et chimique	29
2.3. Autres matériaux sensibles.....	33
3. Stratégies de mesure.....	34
3.1. Réponses statique et transitoire	34
3.2. Modulation thermique	34
3.3. Analyse du bruit d'absorption et de désorption des capteurs.....	36
4. Nez électronique.....	37
4.1. Introduction au nez électronique	37
4.2. Analyse multivariable	40
4.3. Systèmes multicapteurs : l'état de l'art	50
5. Conclusion.....	52
Chapitre III : Dispositif expérimental et caractérisation des capteurs	53
1. Introduction	53
2. Dispositif expérimental	54
2.1. Principaux éléments	54
2.2. Banc de caractérisation.....	59
3. Caractérisation des capteurs	67
3.1. Étude des capteurs.....	68
3.2. Étude de la matrice	70
4. Conclusion.....	77
Chapitre IV : Analyse des gaz en mode isotherme.....	79
1. Introduction	79
2. Optimisation du mode opératoire.....	80
2.1. Paliers de température décroissants et croissants	80
2.2. Paliers de température croissants	84
2.3. Conclusion sur les modes opératoires	88
3. Classification et identification des gaz.....	89
3.1. Définition des paramètres de la réponse des capteurs.....	90
3.2. Caractérisation des réponses de la matrice.....	91
3.3. Classification des gaz par analyse en composantes principales.....	94
3.4. Identification des gaz par analyse en composantes principales	99
3.5. Analyse des gaz par réseaux de neurones	103

4. Etude quantitative des gaz purs	105
5. Etude quantitative d'un mélange de gaz	109
5.1. Etude de la réponse des capteurs	109
5.2. Procédure d'analyse des données	114
5.3. Quantification du mélange	116
5.4. Etude en fonction du nombre de températures	120
5.5. Etude en fonction de l'échantillonnage	122
5.6. Classification des gaz	123
6. Conclusion	124
Chapitre V : Analyse des gaz par modulation thermique	127
1. Introduction	127
2. Modulation thermique	128
3. Classification et identification des gaz	132
3.1. Performances de classification et d'identification des gaz purs	132
3.2. Influence de la plage de température des capteurs	136
3.3. Identification des gaz	137
3.4. Etude de la stabilité à long terme du système	138
3.5. Classification et identification des mélanges de gaz	140
4. Etude quantitative d'un mélange de gaz	146
5. Conclusion	150
Développement en cours	151
Conclusion générale	153
Références bibliographiques	157
Annexe 1 : Etat de l'art sur les multicapteurs	173
Annexe 2 : Circuits électroniques de polarisation et de chauffage des capteurs.....	177

LISTE DES ABREVIATIONS

ANN	Artificial Neural Networks
ART	Adaptive Resonance Theory
BAW	Bulk Acoustic Wave
BP	Back Propagation
CA	Cluster Analysis
COVs	Composés Organiques Volatiles
DFA	Discriminant Function Analysis
DIF	Détecteur à Ionisation de Flamme
DPI	Détecteur à Photoionisation
EN	Electronic Nose
eV	Electronvolts
FLVQ	Fuzzy Learning Vector Quantisation
GA	Genetic Algorithms
GASFET	Gas Field Effect Transistor
IPS	Intelligent Problems Solver
IR	Infrarouge
LPG	Liquid Petroleum Gases
LVQ	Learning Vector Quantisation
MiCS	MicroChemical System
MLP	Multilayer Perceptron
MLR	Multiple Linear Regression
MOX	Metal Oxide
PC	Principal Component
PCA	Principal Component Analysis
PCR	Principal Component Regression

PLS	Partial Least Square
PNN	Probabilistic Neural Network
ppb	partie par milliard
ppm	partie par million
RBF	Radial Basic Function
R _{air}	Résistance du capteur sous air
R _{gaz}	Résistance du capteur sous gaz
RMSEP	Root Mean Square Error of Prediction
RR	Rapport de résistance du capteur sous air et sous gaz
SAW	Surface Acoustic Wave
SOM	Self Organizing Maps
TR	Temps de réponse
UV	Ultraviolet
VLE	Valeur limite d'exposition à court terme
VME	Valeur limite de moyenne d'exposition

INTRODUCTION GENERALE

Les besoins en systèmes performants de détection de gaz ne cessent de croître depuis plusieurs années dans divers domaines, de la chimie analytique à la détection des fuites de gaz dans les appareils à usage domestique, par exemple. La surveillance de l'environnement, les industries agroalimentaires et pharmaceutiques, l'industrie automobile sont des secteurs qui nécessitent également la détection et l'analyse de nombreux gaz. Actuellement, il existe des techniques d'analyse de gaz permettant de déterminer exactement la composition d'un environnement gazeux telles que la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse. Néanmoins, ces appareils sont inadaptés dans certains cas en raison de leur coût, de leur encombrement et de leur difficulté d'utilisation. Par contre, les capteurs chimiques ne présentent pas ces inconvénients et sont une bonne alternative aux systèmes d'analyse précédents. Parmi les capteurs chimiques, les capteurs à base d'oxyde métallique sont particulièrement intéressants en raison de leur facilité d'utilisation. Ces capteurs ont été développés pour la première fois dans les années soixante par Taguchi [1]. Leur principe de fonctionnement est basé sur la variation de la conductivité d'une couche d'oxyde métallique en fonction de la composition gazeuse environnante. La structure de ces capteurs peut être miniaturisée, ce qui se traduit par une puissance électrique consommée réduite. De plus, leur fabrication est compatible avec les procédés utilisés en microélectronique. Il en découle un

faible coût de fabrication et la possibilité d'intégrer le capteur et les circuits électroniques associés dans un seul composant.

Malgré les avantages des capteurs à base d'oxyde métallique, leur utilisation est limitée par leur manque de sélectivité au gaz. En effet, ces capteurs ont une réponse liée aux propriétés d'oxydoréduction du gaz détecté. Cette réponse est donc similaire pour tous les gaz oxydants, d'une part et pour tous les gaz réducteurs, d'autre part. Un autre inconvénient est la dérive dans le temps du signal mesuré, ce qui se traduit par une faible reproductibilité. Le manque de sélectivité reste le problème majeur, difficile à résoudre. De nombreuses méthodes sont étudiées depuis une vingtaine d'années pour y remédier. Les solutions proposées portent sur le choix ou sur la modification du matériau de la couche sensible du capteur (ajout de dopants, filtre, catalyseur...) ou sur la stratégie de mesure (fonctionnement statique ou dynamique, modulation de la température du capteur, mesure de bruit...). Une autre solution consiste en une combinaison de plusieurs capteurs et de méthodes de traitement de données appropriées. Cette approche est une des plus prometteuses et elle est développée dans ce travail.

L'objectif de ce travail est donc d'améliorer la sélectivité des capteurs chimiques à base d'oxyde métallique par un système multicapteur, appelé également *nez électronique*. Ce rapport est divisé en cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présenterons les méthodes actuelles d'analyse des gaz. Nous dresserons un tableau récapitulatif permettant de comparer ces méthodes et de situer parmi elles les capteurs à base d'oxyde métallique. Nous décrirons ensuite le principe de fonctionnement de ce type de capteur ainsi que ses performances. Le manque de sélectivité sera mis en évidence dans ce chapitre.

Les méthodes utilisées pour améliorer la sélectivité des capteurs chimiques à base d'oxyde métallique seront présentées dans le deuxième chapitre. Nous décrirons ce qu'est un *nez électronique*, ainsi que deux méthodes de traitement de données multivariable, l'analyse en composantes principales et les réseaux de neurones artificiels, associées au nez électronique. L'état de l'art sur les systèmes multicapteurs complètera ce chapitre.

Le troisième chapitre sera consacré à la partie expérimentale. Nous décrirons le banc de caractérisation des capteurs et les logiciels de traitement de données. La caractérisation des capteurs utilisés, point de départ de notre travail, sera présentée et discutée dans ce chapitre. Deux méthodes d'utilisation et de fonctionnement de notre système multicapteur seront expérimentées et développées dans les deux chapitres suivants.

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons l'ensemble des résultats obtenus avec la première méthode de mesure qui consiste à sélectionner trois températures de fonctionnement pour chaque capteur. Avec cette méthode, la matrice de capteurs fournit une signature spécifique à chaque gaz à détecter. Nous montrerons que notre système permet de classer et d'identifier jusqu'à cinq gaz (NH_3 , H_2S , C_2H_2 , NO , CO). De plus, la quantification de deux gaz (CO et NO) en mélange sera présentée et la stabilité du système sera abordée.

La deuxième méthode de mesure consiste à moduler la tension de chauffage des capteurs. Elle sera présentée, ainsi que les résultats obtenus, dans le cinquième chapitre. Notre dispositif multicapteur est utilisé pour classer, identifier et quantifier différents gaz avec un temps d'analyse beaucoup plus court que celui de la méthode précédente.

CHAPITRE I

Analyse des gaz et capteurs chimiques

1. Introduction

L'analyse des gaz remonte à l'an 1777, année où Lavoisier montra que l'air était composé d'au moins deux gaz dont l'un (l'oxygène) est essentiel pour la combustion et la respiration et l'autre gaz (l'azote) est inerte. Environ deux cents ans après Lavoisier, des méthodes d'analyse de gaz performantes telles que la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse sont apparues. Ces analyses sont précises mais elles nécessitent un appareillage relativement lourd et onéreux. A côté des méthodes classiques d'analyse des gaz, les détecteurs à base d'oxyde métallique (MOX) se sont développés [1]. Ils présentent certains intérêts par rapport aux méthodes classiques. En effet, leur compatibilité avec la technologie de la microélectronique permet leur miniaturisation, ce qui entraîne une réduction du coût par une fabrication de masse, d'une part, et une faible puissance électrique consommée, d'autre part.

Dans ce chapitre, nous présenterons brièvement les principales techniques d'analyse des gaz. Nous présenterons ensuite les différents types de capteurs chimiques, en particulier les capteurs à base d'oxyde métallique.

2. Principales méthodes d'analyse des gaz

2.1. Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse permet de séparer les constituants d'un mélange gazeux quelle que soit la concentration des constituants. La séparation repose sur l'entraînement différentiel des constituants présents dans une colonne constituée de deux phases : une phase stationnaire et une phase mobile. Ces constituants parcourent la colonne avec des temps proportionnels à leurs propriétés intrinsèques (taille, structure, masse...) et à leur affinité avec la phase stationnaire (polarité...). A leur arrivée au bout de la colonne, le détecteur mesure en continu la quantité de chacun des constituants du mélange. Cette technique peut être utilisée pour l'analyse de la plupart des gaz selon le type de colonnes et de détecteurs choisi [2].

2.2. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est utilisée en analyse chimique en raison de ses caractéristiques : sensibilité élevée, faible limite de détection, analyses qualitative et quantitative. Une petite quantité du composé à analyser est d'abord ionisée par un bombardement d'électrons, d'ions ou de photons suivant les cas. Ces ions sont soumis, sous vide élevé, à l'action d'un champ électrique ou magnétique. La force qui s'exerce sur ces ions modifie leur trajectoire en fonction de leur rapport masse/charge. En gazométrie, la spectrométrie de masse peut être appliquée à tous les gaz sauf aux gaz réactifs et instables [3].

2.3. Spectrométrie d'absorption

Les techniques d'analyse basées sur l'absorption reposent sur les propriétés optiques du gaz à analyser. La relation entre l'intensité du rayonnement traversant le gaz à analyser et

la concentration optique de celui-ci est décrite par la loi de Beer-Lambert. L'absorption dans l'infrarouge (IR), dans le visible ou dans l'ultraviolet (UV) est en général utilisée [4]. Les molécules gazeuses hétéroatomiques absorbent le rayonnement infrarouge à des longueurs d'ondes bien précises, en raison de la mise en rotation des molécules autour de certains de leurs axes interatomiques ou de vibrations intramoléculaires. Le principe de fonctionnement de l'absorption dans l'UV est très proche de celui de l'absorption IR. Sous l'action d'un faisceau UV, certaines molécules subissent des vibrations et/ou des transitions électroniques qui conduisent à des spectres d'absorption UV.

2.4. Méthodes électroniques

Détecteur à ionisation de flamme (DIF) : cette technique est principalement utilisée pour la détermination des concentrations en composés organiques volatiles (COVs) et les hydrocarbures. Le principe de fonctionnement est basé sur l'émission d'un nombre d'ions quasi proportionnel à celui d'atomes de carbone, lors de la combustion de COVs dans une flamme d'air-hydrogène. Cette technique n'est pas sélective puisqu'elle détecte tous les composés ayant des liaisons carbone-hydrogène.

Détecteur à photoionisation (DPI) : le principe est le même que pour l'ionisation de flamme, à la différence près que l'ionisation se fait par rayonnement ultraviolet, avec des photons d'énergie voisine de 10 eV. Cette méthode n'est donc applicable qu'aux molécules ayant un potentiel d'ionisation inférieur à 11 eV.

2.5. Méthodes thermiques

Catharométrie : cette technique est basée sur la mesure de conductivité thermique du milieu contenant le gaz à analyser. Une résistance chauffée par effet Joule se stabilise à une température qui dépend de la puissance électrique fournie et des échanges thermiques avec le milieu gazeux. La mesure de sa conductivité permet de détecter un changement de composition du milieu analysé. Cette méthode est d'autant plus sensible que les gaz à analyser ont des propriétés physiques différentes de celles de l'air. Cependant, cette méthode n'est pas sélective mais elle est bien adaptée à la mesure de la concentration d'un gaz donné.

Combustion catalytique : les capteurs à combustion catalytique ne peuvent détecter que des gaz combustibles. Ils sont basés sur le fait que l'oxydation du gaz par le filament chauffant entraîne un changement de la résistance électrique proportionnel à la concentration de gaz [5]. Cependant, ce type de capteur n'est pas sélectif.

2.6. Méthodes colorimétriques

Cette méthode, déjà utilisée dans les premiers détecteurs, est basée sur la réaction chimique entre le gaz à détecter et le réactif contenu dans un tube. Le tube détecteur contient une quantité bien précise d'un ou plusieurs réactifs. Le gaz est introduit dans le tube et le réactif change de couleur. La concentration du gaz est proportionnelle à la longueur de la coloration. Les avantages de cette méthode sont sa simplicité de mise en œuvre grâce à un équipement peu encombrant et peu coûteux. Par contre, la précision de la mesure est mauvaise (l'erreur est de l'ordre de 30 %). Cependant, l'utilisation de cette méthode est assez répandue. Les applications sont la surveillance de l'air dans les postes de travail et les mesures relatives à la pollution. Cette méthode est aussi utilisée pour vérifier de façon rapide les données d'autres méthodes d'analyse.

2.7. Méthodes olfactométriques

Cette méthode ne s'applique qu'aux gaz odorants. Le gaz à analyser doit être tout d'abord dilué par un gaz inodore puis présenté à un jury. Chaque personne du jury indique si elle perçoit ou non l'odeur du mélange. D'une manière générale, des mesures effectuées par un jury sont d'autant plus fiables que le nombre de sujets participant à l'étude est élevé.

2.8. Autres méthodes

Les méthodes présentées ci-dessous sont spécifiques à l'analyse d'un seul gaz ou d'une famille de gaz. Nous décrivons brièvement leurs principes de fonctionnement.

Chimiluminescence : cette technique est utilisée pour mesurer les NO_x en raison de sa sensibilité et de son temps de réponse de l'ordre de la seconde. Le principe est basé sur la réaction de NO avec l'ozone qui libère une énergie lumineuse dans le domaine du proche IR.

L'intensité de la radiation mesurée est proportionnelle à la concentration selon la loi de Beer-Lambert.

Fluorescence UV : elle est spécifique à la détermination de la concentration de SO₂ dans l'air. Le principe de fonctionnement est basé sur l'émission d'énergie lumineuse qui se produit lorsqu'une molécule, préalablement excitée par un rayonnement UV, réémet une radiation bien caractéristique en revenant à l'état fondamental. De même qu'avec la chimiluminescence, l'intensité de la radiation de fluorescence UV est proportionnelle à la concentration de SO₂ selon la loi de Beer-Lambert.

Paramagnétisme : cette méthode est utilisée pour la mesure de l'oxygène du fait que seul l'oxygène est fortement paramagnétique. Les molécules d'oxygène sont ionisées et les ions sont attirés par un champ magnétique. Le courant ionique résultant est donc lié à la concentration d'oxygène.

2.9. Récapitulatif

Les caractéristiques de différentes techniques sont présentées dans le tableau 1.1 [6-7]. La précision de la mesure varie selon la méthode. Lorsque l'on recherche de grandes performances (précision, sensibilité, sélectivité), les méthodes performantes telles que la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse sont bien adaptées. Par contre, lorsque l'on n'a besoin que d'une indication sur le milieu (on parle alors de détection), des méthodes moins chères et plus faciles à mettre en œuvre, telles que les tubes colorimétriques et les capteurs MOX, sont mieux adaptées.

Tableau 1.1 : Récapitulatif des méthodes d'analyses de gaz [6-7]

Technique utilisée	Gaz détecté	Minimum détectable	Temps de réponse	Avantages	Inconvénients	Principaux constructeurs
Chromatographie en phase gazeuse	tous produits (selon détecteur et colonnes)	<< 1 ppm	5 à 40 min	sensible, spécifique	étalonnage, peu portable	Hewlett-Packard, Chromato-Sud
Spectrométrie de masse	tous composés sous forme gazeuse	ppb à ppm	≈ 1 min	sélective, sensible, quantification parfaite	matériel lourd, interprétation de spectres	Agilent MKS
Absorption infrarouge	CO, CO ₂ , SO ₂ , HCl, HC	≈ ppm	≈ 1 min	non dispersif	interférence avec vapeur d'eau	Modicon, (Arecol)Kimo, Ados
Absorption visible/UV	CO, SO ₂ , NO, O ₃	1 ppb	min	meilleure spécificité que IR	interférence en absence de traitement, onéreux	Megatec, Seres
Cellules électrochimiques	gaz oxydants/ réducteurs	100 ppm	20s à 100 s	bonne sélectivité	interférence possible, faible reproductibilité, vieillissement	MSA, Dräger
Combustion catalytique	gaz combustibles	0 à 100 % de LIE	10 s	robuste	non sélective	GfG, MSA
Tubes et badges colorimétriques	tous gaz (suivant réactif)	10 ⁻⁶ v/v	1 min	temps de réponse court, bonne répétitivité	faible précision, sélectivité variable	Dräger Gastech
<i>Capteurs MOX</i>	<i>gaz oxydants/ réducteurs</i>	<i>suivant gaz</i>	<i>10 s</i>	<i>prix faible, robuste, petite taille, grande durée de vie</i>	<i>faible sélectivité, sensible à l'humidité, vieillessement</i>	<i>Figaro, MiCS, FIS, AppliedSensor</i>
Paramagnétisme	oxygène	5.10 ⁻³ à 1 v/v	10s à 1 min	réponse linéaire	sensibles aux gaz diamagnétiques	Systech
Chimiluminescence	NO, NO ₂	1 ppb	--	très spécifique	maintenance étalonnage délicat	Seres
Fluorescence	SO ₂	10 ⁻⁸ v/v	1 min	peu d'interférence	spécifique SO ₂	Fondis electronic
Olfactométrie	gaz odorants	selon gaz	≈ 1 heure	simple	personnel nombreux	

La plupart des méthodes citées précédemment sont destinées à l'analyse au laboratoire et nécessite un appareillage plus ou moins complexe. On peut classer les différents types d'analyseurs en trois catégories [8] :

- Les stations de mesure : elles comprennent souvent plusieurs têtes de détection. Ces stations, destinées à des contrôles en permanence, sont installées à demeure dans les locaux ou sur des équipements. Certains appareils permettent de stocker les données sur une période de fonctionnement pouvant dépasser une journée de travail, de transférer ces données vers une unité de calcul et d'effectuer simultanément des analyses. Ces appareils demandent souvent de gros moyens : coût, emplacement adapté, personnel formé...
- Les appareils transportables : ces appareils permettent la mesure dans les environnements les plus difficiles. Ils se présentent souvent sous forme de balise avec la possibilité de raccorder plusieurs têtes de détection (par exemple des cellules électrochimiques enfichables). Ces appareils sont destinés à des investigations ponctuelles telles que la vérification de l'étanchéité d'un équipement, l'évaluation de la qualité d'un milieu de travail à un instant donné ou pendant une courte période...
- Les détecteurs portatifs : destinés à être accrochés aux vêtements de travail ou portés à la ceinture. Ils sont miniaturisés et très légers. Les cellules de mesure sont souvent des cellules électrochimiques ou des capteurs infrarouges. Ils sont utilisés comme un moyen de prévention des risques de fuites de gaz dans les postes de travail. Un bon candidat pour la miniaturisation de ces systèmes de détection est le capteur à base d'oxyde métallique (capteur MOX). Dans ce travail, nous nous intéressons à ce type de capteurs.

3. Capteurs de gaz

3.1. Définition d'un capteur de gaz

Un capteur de gaz est défini comme un composant dont au moins une de ses propriétés physiques change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux. D'une manière générale, un capteur est composé de deux éléments principaux : l'élément sensible et le transducteur. L'élément sensible est le cœur du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse. Le transducteur est le dispositif permettant la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal facilement mesurable (signal électrique ou optique). Parfois, l'élément sensible et le transducteur sont confondus, comme par exemple, dans les capteurs MOX.

3.2. Principales familles de capteurs

De nombreux auteurs classent les capteurs en fonction de leur principe de détection. Le tableau 1.2, basé sur cette classification, présente les principaux types de capteurs [9]. Dans ce qui suit, nous donnons un aperçu du principe de détection de quelques types de capteurs.

Tableau 1.2 : Classification des capteurs de gaz selon leur principe de détection

Principe	Grandeur mesurée	Exemple de capteur
Potentiométrique	Tension	Cellule électrochimique
Ampérométrique	Courant	Cellule électrochimique
Capacitif	Capacité/ charge	Capteur d'humidité
Calorimétrique	Température	Pellistor
Gravimétrique	Masse	Capteur à microbalance
Résonance	Fréquence	Capteur à ondes de surface
Optique	Pic d'absorption	Détecteur infrarouge
Fluorescence	Intensité lumineuse	Fibre optique
Résistif	Résistance	Capteur MOX

3.2.1. Capteur à microbalance de quartz

Le dispositif est constitué d'un matériau piézoélectrique de géométrie simple (disque ou plaque rectangulaire) utilisé dans un oscillateur. Le principe de fonctionnement repose sur la variation de la fréquence de résonance du matériau sensible quand une espèce s'adsorbe à sa surface [10-11]. Cette variation est décrite par l'équation de Sauerbrey :

$$\Delta f = (f_c - f_q) = -\frac{2 \cdot f_q^2 \cdot m_f}{\rho_q \cdot v_q} \quad (\text{Équation 1.1})$$

où m_f est la masse du film par unité de surface, ρ_q la masse volumique, f_q la fréquence propre de résonance du quartz, f_c la fréquence de résonance du quartz en présence de l'espèce à détecter et v_q la vitesse de propagation de l'onde dans le quartz.

Ce type de capteur est utilisé pour détecter les composés organiques volatiles [12-13]. Ses avantages sont une bonne sensibilité (de l'ordre de quelques ppm avec les hydrocarbures halogénés), un fonctionnement à la température ambiante et une réponse linéaire. Cependant, il n'est pas sélectif et, de plus, il est sensible à la température.

3.2.2. Capteur à ondes acoustiques de surface

Le principe de fonctionnement est proche de celui des capteurs à microbalance à quartz. Sur un matériau piézo-électrique sont déposées deux paires d'électrodes interdigitées (figure 1.1), l'une pour l'excitation des ondes, l'autre pour leur détection après propagation. Une couche sensible est déposée sur le trajet de l'onde entre les deux électrodes. Elle permet l'adsorption de la substance à détecter. Cette adsorption modifie la propagation de l'onde et donc sa fréquence. Ces capteurs sont très sensibles, de l'ordre du ppm pour l'ammoniac [14-15].

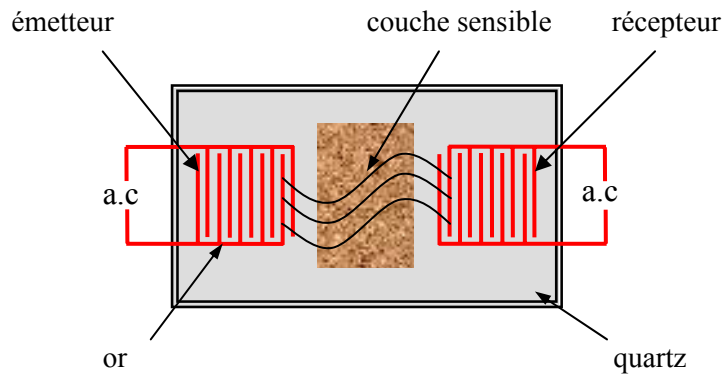


Figure 1.1 : Structure d'un capteur à ondes acoustiques de surface

3.2.3. Capteur à transistors à effet de champs (GASFET)

Les capteurs de gaz de ce type ont la structure classique d'un transistor MOS à effet de champs sauf que la grille est remplacée par un oxyde métallique sensible au gaz. L'interaction de l'oxyde métallique avec le gaz à détecter se traduit par une variation de la tension de seuil du transistor [16-17]. La figure 1.2 présente une structure typique de ce capteur. En gardant les polarisations drain-source V_{DS} et grille-source V_{GS} constantes, la nature et la quantité du gaz adsorbé conduisent à une variation du courant drain-source I_{DS} facilement mesurable. Ce type de capteur est principalement utilisé pour la détection de l'hydrogène.

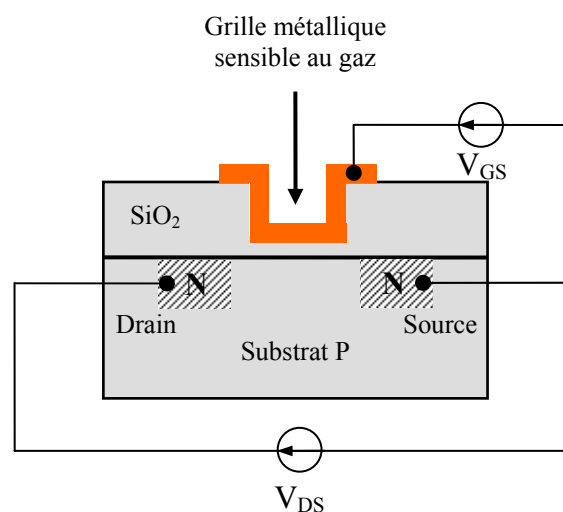


Figure 1.2 : Schéma d'un capteur de gaz de type GASFET

3.2.3. Capteur électrochimique

Le principe de fonctionnement est basé sur les réactions d'oxydoréduction. La structure la plus simple comprend une membrane semi-perméable jouant un rôle de barrière de diffusion, un électrolyte et deux électrodes entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel. L'absorption du gaz à détecter donne lieu à une réaction électrochimique spécifique, ce qui induit une force électromotrice liée au transfert de charges entre le gaz et la cellule. Ces capteurs sont sensibles et possèdent une bonne sélectivité aux gaz [18-19]. Cependant, leur durée de vie est limitée et la mesure dépend de l'histoire du capteur.

3.2.5. Capteur à fibre optique

Le principe de fonctionnement est basé sur la modification de la propagation de la lumière en présence du gaz à détecter. Il existe deux principaux types de capteurs de gaz à fibres optiques: les capteurs extrinsèques et les capteurs intrinsèques. Dans les capteurs extrinsèques, l'élément sensible se trouve au bout de la fibre, tandis que la surface de la fibre constitue elle-même l'élément sensible dans le cas des capteurs intrinsèques [20]. La particularité de ces capteurs est qu'ils permettent de déporter la mesure dans les environnements difficiles à atteindre ou perturbés (par exemple, dans le cas de pollution radioélectrique).

3.2.6. Capteur à base d'oxyde métallique

Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques (capteur MOX) ont été développés par Seiyama et Taguchi dans les années 60 [1]. Ils utilisaient ZnO et SnO₂ comme matériaux sensibles pour la détection des gaz de pétrole liquéfiés LPG (liquid petroleum gases). Depuis, de nombreux travaux de recherches ont été réalisés et le sont encore à ce jour pour améliorer leurs performances. Le principe de détection repose sur la variation de conductivité électrique d'un oxyde métallique quand celui-ci est mis en contact avec un nouvel environnement gazeux. Ce type de capteur étant utilisé dans cette thèse, nous allons l'étudier en détail au paragraphe 4 de ce chapitre.

3.3. Caractéristiques d'un capteur de gaz

Les auteurs définissent souvent les performances d'un capteur de gaz par « la règle des 3S » (Sensibilité, Stabilité, Sélectivité). Les caractéristiques présentées ci-dessous sont utilisées pour évaluer les performances des capteurs de gaz.

3.3.1. Sensibilité

La sensibilité, par définition, est le rapport de la variation de la réponse électrique du capteur à celle de la concentration du gaz :

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta[\text{gaz}]} \quad (\text{Équation 1.2})$$

Cependant, dans le domaine des capteurs MOX, on utilise parfois d'autres paramètres pour traduire la sensibilité du capteur (tableau 1.3) [21]. Quelle que soit la définition utilisée, plus la valeur du paramètre est grande, mieux le capteur réagit au gaz. Actuellement, les capteurs de gaz sont suffisamment sensibles [22-23].

Tableau 1.3 : Différentes définitions de la 'sensibilité' du capteur, les indices S et 0 correspondent respectivement à la mesure sous gaz et sous air [21]

Type	Formule	Mesure	Type capteur
différence	$R_S - R_0$	résistance	MOX
relative (<i>utilisé dans ce travail</i>)	R_S/R_0	résistance	MOX
fractionnelle	$(R_S - R_0)/R_0$	résistance	MOX
logarithmique	$\ln(R_S/R_0)$	résistance	MOX

3.3.2. Stabilité

Ce paramètre est utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps. Il existe un vieillissement du capteur, ce qui limite son utilisation à long terme. Différentes solutions sont proposées pour y remédier, notamment par un traitement préalable de la couche sensible [24].

3.3.3. Sélectivité

La sélectivité est définie comme étant la capacité d'un capteur à répondre à un certain gaz en présence des gaz interférents. C'est le paramètre le plus important car le capteur est souvent utilisé pour détecter un gaz dans une atmosphère contenant plusieurs gaz. Actuellement, les capteurs à base d'oxydes métalliques souffrent d'un manque important de sélectivité et de nombreuses méthodes sont étudiées pour résoudre ce problème. Au chapitre suivant, nous donnerons un aperçu des méthodes utilisées.

3.3.4. Température de fonctionnement

Le processus d'adsorption et de désorption des molécules de gaz à la surface du capteur dépend fortement de sa température de fonctionnement. Afin de garantir une bonne réversibilité des phénomènes d'adsorption et de désorption, les capteurs MOX fonctionnent à température élevée, typiquement entre 300°C et 500°C. La réduction de la température de fonctionnement entraîne une diminution de la puissance électrique consommée. Dans ce but, des recherches sur des capteurs fonctionnant à des températures plus basses ou à température ambiante sont en cours [25-26].

3.3.5. Temps de réponse

Le temps de réponse est défini comme étant le temps nécessaire pour que la réponse du capteur atteigne 90% de son amplitude maximale lorsqu'il est exposé au gaz (figure 1.3). Ce temps dépend de plusieurs paramètres tels que la température de fonctionnement du capteur et la cinétique de réponse au gaz. Pour les capteurs MOX, le temps de réponse est relativement court, en particulier avec des capteurs à base de couches minces constituées de grains de taille nanométrique. Ce temps est de l'ordre de quelques millisecondes pour l'oxygène [27-28].

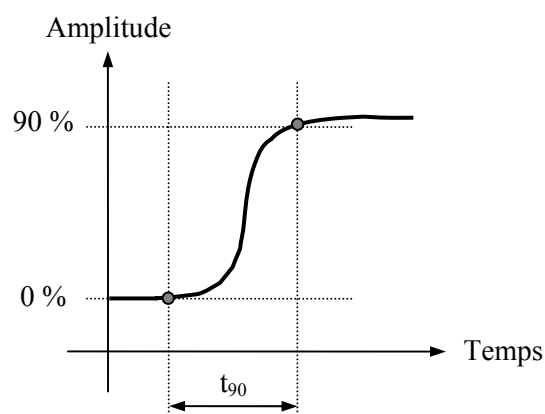


Figure 1.3 : Définition du temps de réponse d'un capteur

3.3.6. Autres performances

Outre les trois caractéristiques les plus importantes décrites précédemment (règle des 3S), la puissance électrique consommée, l'encombrement et le coût du capteur jouent aussi un rôle important. Ces performances sont plus facilement maîtrisables avec les technologies de la microélectronique que celles décrites précédemment.

4. Capteurs de gaz à base d'oxyde métallique

4.1. Matériaux sensibles

La plupart des oxydes métalliques présentent des variations de conductivité lorsqu'ils sont soumis à un changement de l'environnement gazeux. Les oxydes métalliques sont utilisés en couches minces ou épaisses qui peuvent être élaborées par des techniques de dépôt différentes (pulvérisation cathodique, spin-coating, évaporation...). Un matériau a une sensibilité maximum à un gaz pour une température de fonctionnement donnée. Le tableau 1.4 regroupe des exemples de quelques matériaux sensibles et la température de fonctionnement optimale du capteur, ainsi que les gaz détectés. Malgré un grand nombre de matériaux testés, le dioxyde d'étain est le matériau le plus utilisé.

Tableau 1.4 : Matériaux sensibles utilisés pour capteurs de gaz [29]

Matériau sensible	Type	Gaz à détecter	Température (°C)
SnO ₂	n	O ₂ , CH ₄ , H ₂ , NH ₃ , C ₃ H ₈	300
		SO ₂ , Cl ₂	350
TiO ₂	n	O ₂ , CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , NH ₃	500
		SO ₂ , H ₂ S	450
WO ₃	n	O ₂ , CO, H ₂ , NH ₃ , C ₃ H ₈	500
		O ₃ , H ₂ S, NO ₂	450
CrNbO ₄	p	CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , NH ₃	280
CoTa ₂ O ₆	p	H ₂ , CO, NH ₃	550
CuTa ₂ O ₆	n	O ₃ , CO, H ₂ , NH ₃ , SO ₂ , H ₂ S	380
SrTiO ₃	n	O ₂	700- 1100
CeO ₂	n	O ₂	700- 1100
(Al ₂ O ₃) _{0.45} (V ₂ O ₅) _{0.55}	n	NO	315

4.2. Structure d'un capteur MOX

Du fait que les capteurs MOX fonctionnent à température élevée (typiquement entre 300°C et 500°C), ils nécessitent une structure comportant une couche sensible associée à un élément de chauffage. La figure 1.4 présente la structure la plus ancienne, proposée par Taguchi (capteur Figaro série TGS8xx). La couche sensible est déposée sur un tube en céramique poreux de diamètre de 1 mm et de longueur de 3 mm. L'élément de chauffage est un fil métallique bobiné à l'intérieur du tube. Les contacts électriques de la couche sensible sont fixés aux deux extrémités du tube avec une colle conductrice.

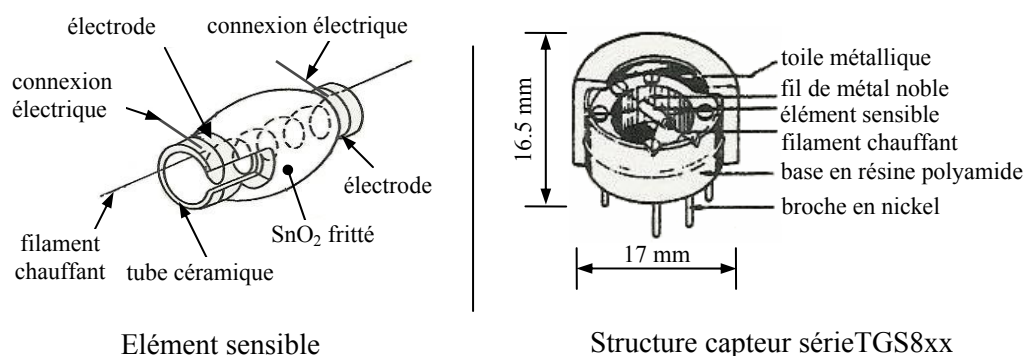


Figure 1.4 : Structure d'un capteur Figaro (série TGS8xx)

Les progrès de la microélectronique permettant la miniaturisation des composants électroniques, une nouvelle génération des capteurs de gaz est apparue [30]. La figure 1.5 présente la structure d'un microcapteur de gaz, réalisée en technologie silicium. L'élément sensible et l'élément de chauffage sont montrés à la figure 1.6. Ces microstructures permettent de réduire la consommation électrique. La miniaturisation permet d'associer plusieurs capteurs sur un même substrat et ainsi de réaliser un réseau de capteurs.

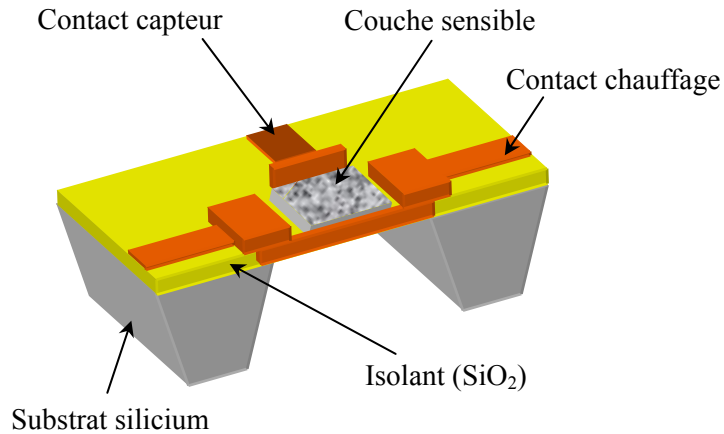


Figure 1.5 : Structure en 3-D d'un microcapteur de gaz MOX (Société MiCS)

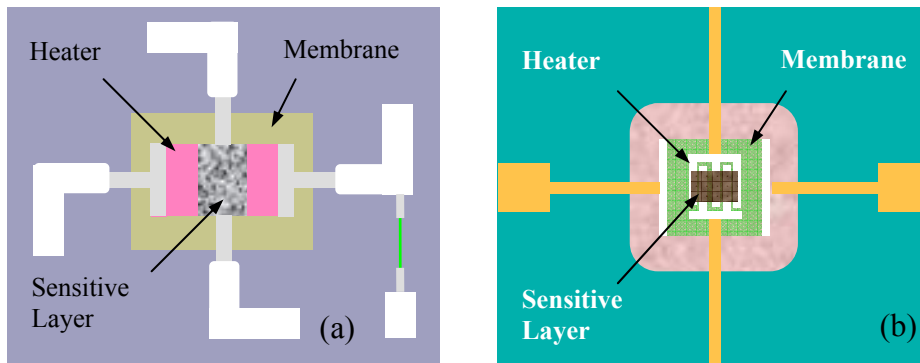


Figure 1.6 : Structures : (a) d'un microcapteur MiCS et (b) un microcapteur en cours de développement au L2MP-LAAS

4.3. Principe de fonctionnement

La conductivité des capteurs MOX est le paramètre mesuré. Pour les oxydes métalliques de type n, par exemple SnO₂, la conductivité augmente en présence d'un gaz réducteur alors qu'elle diminue en présence d'un gaz oxydant. Ceci résulte d'un ensemble de réactions physico-chimiques entre la couche sensible du capteur et les molécules de gaz adsorbées à sa surface. Dans ce qui suit, nous détaillons quelques points importants à prendre en compte pour comprendre ce qui se passe lorsqu'un oxyde métallique est mis en contact avec un environnement gazeux.

4.3.1. Conductivité du SnO₂

La conductivité d'un semiconducteur est définie par l'équation suivante :

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (\text{Équation 1.3})$$

où q est la charge de Coulomb, n et p les concentrations en électrons libres et en trous, μ_n et μ_p la mobilité des électrons et des trous.

Le dioxyde d'étain est un semiconducteur extrinsèque de conductivité de type n (les porteurs électroniques majoritaires sont les électrons). Le nombre d'électrons libres est très supérieur à celui de trous. Sa conductivité peut donc s'écrire :

$$\sigma \approx n\mu_n q \quad (\text{Équation 1.4})$$

Comme dans tous les semiconducteurs, l'augmentation de la température entraîne un passage des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Le nombre de porteurs de charges libres croît de façon exponentielle avec la température. D'autre part, la conductivité de SnO₂ dépend également de la morphologie de la couche sensible (conduction dans les grains et aux joints de grains, état de surface...) [31].

4.3.2. Interaction gaz-solide

Les interactions gaz- solide peuvent être classées en quatre catégories [32].

- **Les chocs** entre les molécules gazeuses et le solide : le matériau est insensible au gaz dans ce type d'interaction.
- **L'adsorption** : il y a fixation d'une fraction de la phase gazeuse sur la surface du solide. On peut subdiviser l'adsorption en deux catégories : la physisorption, dans laquelle les forces d'attraction entre les molécules de gaz et le solide sont des forces physiques du type Van Der Waals, et la chimisorption, dans laquelle les forces de liaisons mettent en jeu un transfert de charge entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- **La réaction** : adsorption du gaz dans le solide suivie d'une réaction qui crée un nouveau matériau.
- **La désorption** : l'adsorption des molécules gazeuses est suivie de la création d'une espèce gazeuse.

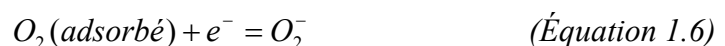
4.3.3. Rôle de l'oxygène et principe de détection

L'oxygène joue un rôle primordial dans la détection des gaz par les oxydes métalliques. Les molécules d'oxygène peuvent être adsorbées à la surface d'un oxyde métallique lorsque celui-ci est mis en contact avec l'oxygène selon les réactions suivantes [29, 33-34, 172] :

- Adsorption physique de l'oxygène :



- Adsorption chimique de l'oxygène :

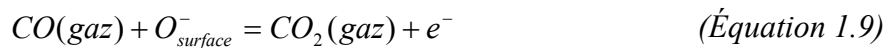


- Dissociation de l'oxygène :

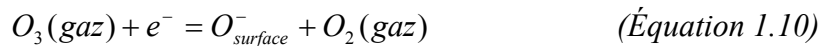


L'adsorption chimique de l'oxygène à la surface du SnO₂ conduit à un transfert des électrons libres du réseau vers les molécules adsorbées. Il résulte donc une diminution de la conductivité électrique.

Quand le SnO₂ est exposé à des gaz autres que l'oxygène présent dans l'air, il peut y avoir une réaction chimique avec les espèces préadsorbées, notamment les espèces oxygénées. Les réactions qui ont lieu sont essentiellement des réactions d'oxydoréduction. Par exemple, pour un gaz réducteur comme CO, la réaction suivante se produit :



Dans ce cas, le nombre des porteurs majoritaires augmente, ce qui conduit à une augmentation de la conductivité électrique. Inversement, pour un gaz oxydant comme O₃, la réaction suivante se produit :



Le nombre de porteurs majoritaires diminue ce qui conduit à une diminution de la conductivité électrique [34].

La variation de la résistance du capteur à base d'oxyde métallique en fonction de la concentration de gaz est décrite par la formule suivante :

$$R = K.[C]^\alpha \quad (\text{Équation 1.11})$$

où K et α sont des constantes et $[C]$ la concentration d'un gaz dans l'air. Selon la nature du matériau de la couche sensible, de sa structure et du gaz, la valeur de α est comprise entre 0,2 et 0,8.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principales techniques d'analyse des gaz. Certaines techniques telles que la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de

masse sont très performantes. Cependant, elles sont complexes à mettre en œuvre et coûteuses. D'autre part, les capteurs à base d'oxydes métalliques sont de plus en plus utilisés. Leurs performances sont moindres que celles des techniques d'analyse classiques mais elles sont suffisantes pour certaines applications. Leur fabrication est compatible avec la microélectronique, ce qui permet leur miniaturisation et une production de masse. Jusqu'à présent, ces microcapteurs sont seulement utilisés comme détecteurs. Afin de pouvoir réaliser des analyses qualitative et quantitative avec ces capteurs, il faut améliorer leurs performances, en particulier leur sélectivité. Dans le chapitre suivant, nous présenterons les solutions actuellement étudiées pour pallier ce problème.

CHAPITRE II

Amélioration de la sélectivité des capteurs

MOX

1. Introduction

Par définition, la sélectivité est l'aptitude du capteur à déceler un gaz donné en présence des gaz interférents. Si le capteur ne répond qu'à un seul gaz donné, nous parlons de sélectivité absolue. Par contre, si le capteur est plus sensible à un gaz par rapport à d'autres gaz, nous parlons alors de sélectivité partielle (ou sélectivité relative). Actuellement, les capteurs se trouvent principalement dans le deuxième cas. Au premier chapitre, nous avons rappelé le manque de sélectivité des capteurs à base d'oxyde métallique, qui s'explique par le fait que ces capteurs répondent de manière comparable à tous les gaz réducteurs et à tous les gaz oxydants.

Depuis une vingtaine d'années, il existe un véritable challenge entre les chercheurs dans le but d'améliorer la sélectivité des capteurs MOX. De nombreuses méthodes sont étudiées. Elles sont classées en quatre groupes [35-38].

- Modification de la couche sensible : utilisation de filtres, de catalyseurs ou de dopants dans la couche sensible.
- Stratégies de mesure: signal statique ou dynamique, mesure de bruit.
- Modulation de la température des capteurs.
- Matrice de capteurs : approche de type *nez électronique* consistant à utiliser plusieurs capteurs et des méthodes de reconnaissance de forme.

Dans ce chapitre, nous décrirons quelques méthodes utilisées pour améliorer la sélectivité. Nous étudierons en détail l'approche de type *nez électronique* que nous utiliserons ensuite dans notre travail. L'état de l'art sur l'utilisation des nez électroniques complètera ce chapitre.

2. Modification de la couche sensible

2.1. Dopage de la couche sensible

On ajoute une quantité faible de métaux catalytiques dans la couche sensible du capteur. Ces métaux jouent le rôle de sensibilisateur, ou d'activateur, qui ont pour but d'améliorer la sensibilité et la sélectivité vis-à-vis de certains gaz ou de diminuer la température de fonctionnement du capteur. On parle en général de dopage dans un sens différent du dopage électronique. La présence des métaux modifie la structure de la couche sensible et par conséquent, sa réponse aux gaz. Les métaux les plus utilisés sont le palladium, le platine, l'indium, le ruthénium ou les oxydes métalliques [39-46].

Plusieurs approches ont été entreprises pour expliquer ce phénomène mais le mécanisme reste encore difficile à appréhender. Safonova et al. [39] suggèrent que l'ajout des métaux nobles tels que le platine ou le palladium peut former des îlots métalliques à la surface du SnO_2 , ce qui peut créer des sites d'adsorption supplémentaires ou des réactions catalytiques. L'étude de la surface de la couche SnO_2 par XAS (x-ray absorption spectroscopy) ou SEM (scanning electronic microscopy) permet de mieux comprendre sa structure. En présence d'une faible quantité de métaux nobles, la morphologie de la couche (taille de grain, rugosité...) est modifiée et la sensibilité du capteur est améliorée [40-43]. Niranjan et al. [44] obtiennent un capteur très sensible aux hydrocarbures (LPG) en présence des gaz interférents par l'ajout de 0,42 % de ruthénium au SnO_2 (figure 2.1). Dans un récent article, Ivanov et al. [22] proposent un capteur très sensible à l'éthanol en ajoutant du Pt au SnO_2 . Ce capteur possède une sensibilité 55 fois plus grande que celle d'un capteur commercial en présence de 1000 ppm d'éthanol.

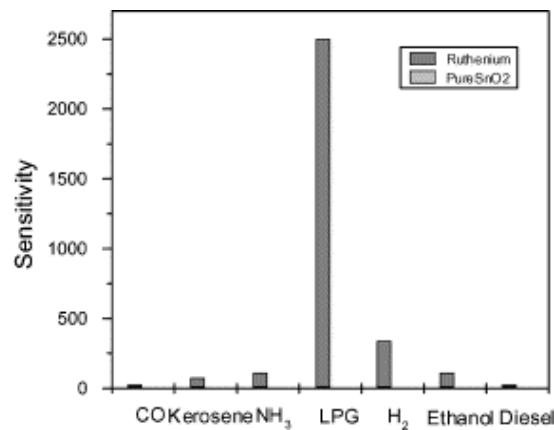


Figure 2.1 : Réponse d'un capteur SnO_2 dopé avec 0.42% de ruthénium à différents gaz (la concentration de chaque gaz est de 1000 ppm) [44]

Par l'ajout d'un matériau à la couche sensible, le capteur ne répond pas à un seul gaz mais il est beaucoup plus sensible à un gaz donné qu'aux gaz interférents. Cette méthode permet d'obtenir une sélectivité partielle.

2.2. Filtres physique et chimique

L'utilisation d'une couche supplémentaire peut améliorer de façon notable la sélectivité des capteurs. Le rôle de la couche supplémentaire (membrane) consiste à bloquer

ou à modifier les gaz interférents avant qu'ils n'atteignent la couche sensible. En fonction de l'interaction entre les gaz et la membrane, on peut classer ces membranes en deux sous-groupes (figure 2.2) :

- Les filtres physiques (tamis moléculaires) : il n'y a pas de réaction chimique entre les gaz et le filtre. Le filtre effectue seulement une opération de tamisage.
- Les filtres chimiques (catalyseurs) : il y a une activité catalytique entre les gaz et le filtre.

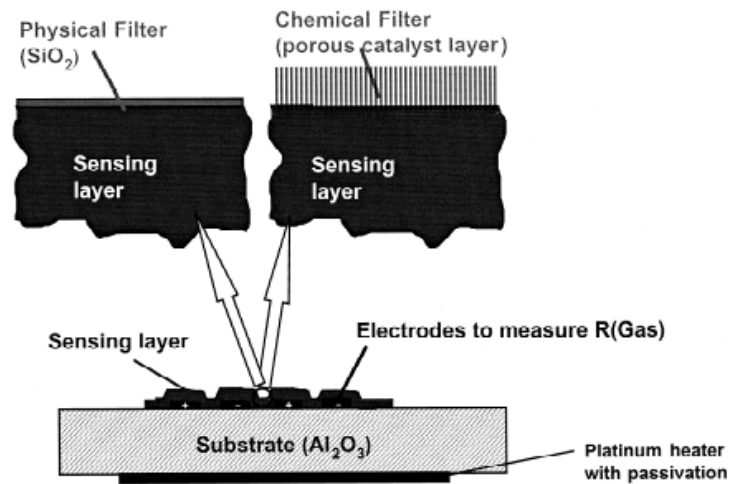


Figure 2.2 : Structure d'un capteur utilisant un filtre physique et un filtre catalyseur [47]

Nous allons détailler le principe de fonctionnement de ces deux types de filtre et donner quelques exemples de résultat intéressants de la littérature.

2.2.1. Filtres physiques

Ils sont également appelés filtres passifs ou filtres moléculaires. Un filtre déposé à la surface de la couche sensible a pour but d'empêcher les molécules gazeuses de taille importante d'atteindre la couche sensible. Les matériaux utilisés pour réaliser le filtre sont souvent SiO₂, Al₂O₃ ou des zéolites [48-51].

Katsuki [49] propose un modèle simple pour expliquer le principe de fonctionnement des capteurs avec un filtre physique (figure 2.3). Dans cet exemple, les molécules de CO, de C₂H₅OH, de CH₄ et de C₄H₁₀ ne parviennent pas jusqu'à la couche sensible en raison de leur taille. Seules les molécules de H₂ peuvent l'atteindre.

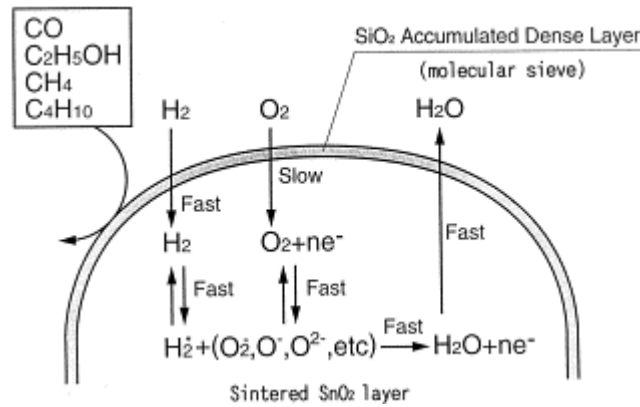


Figure 2.3 : Principe de fonctionnement d'un capteur SnO₂ avec un filtre physique (SiO₂) [49]

Récemment, Tournier et al. [51] proposent un capteur sélectif à l'hydrogène utilisant comme filtre physique une couche de SiO₂ déposée à la surface de la couche sensible (SnO₂). Ce filtre permet non seulement d'augmenter la sensibilité du capteur à H₂ mais également de diminuer l'interférence des autres gaz. La figure 2.4 présente les réponses du capteur avant et après le dépôt du filtre.

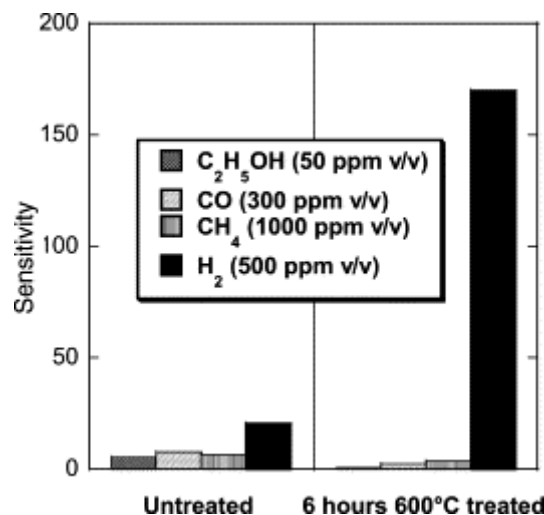


Figure 2.4 : Réponse d'un capteur sélectif à H₂ avant et après le dépôt du filtre [51]

2.2.2. Filtres chimiques

Ils ont la même structure que les filtres physiques : une couche supplémentaire déposée sur la surface de la couche sensible. Dans ce cas, les filtres réagissent avec le gaz à détecter. Les matériaux utilisés possèdent une activité catalytique vis-à-vis des gaz. Montméat et al. [52] proposent un capteur sélectif à CH_4 avec ce type de filtre (figure 2.5). Le filtre chimique est constitué d'une couche de Pt déposée par évaporation. A haute température (environ 500°C), elle convertit totalement les gaz interférents ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO) en CO_2 sauf le CH_4 à détecter. Le SnO_2 est insensible au CO_2 et donc seul CH_4 est détecté.

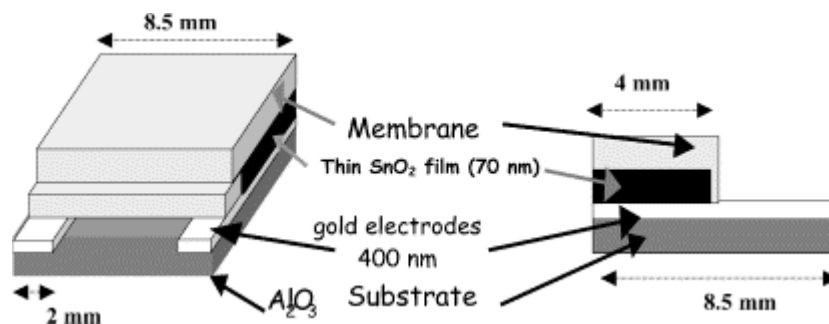


Figure 2.5 : Structure d'un capteur avec un catalyseur [52]

De même manière, Cirera et al. présentent un capteur très sélectif au CH_4 en présence de CO . Le filtre est constitué de 10% de Pd et 90% de SnO_2 déposé à la surface de la couche sensible (SnO_2) [53]. La figure 2.6 présente la réponse de ce capteur en présence de CO et de CH_4 avant et après le dépôt du filtre chimique. La réponse au CO a été pratiquement supprimée. Ce résultat est intéressant car les capteurs à base de SnO_2 sont habituellement très sensibles au CO .

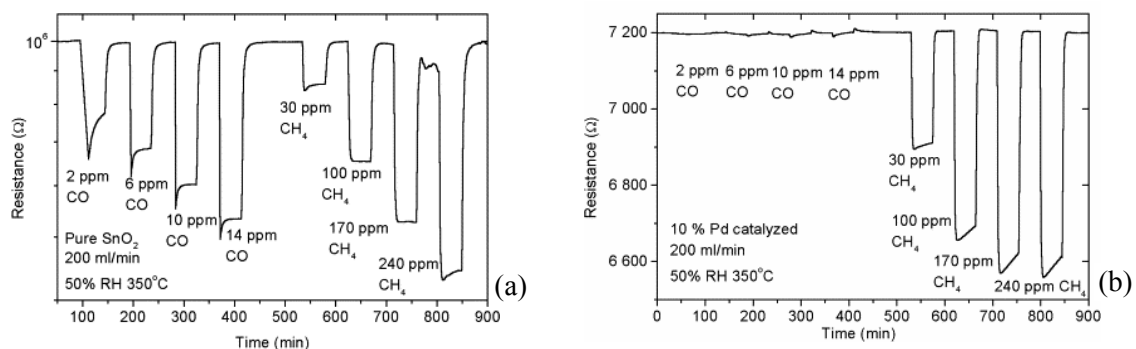


Figure 2.6 : Réponse du capteur SnO_2 : (a) avant et (b) après le dépôt du filtre en Pt [53]

2.3. Autres matériaux sensibles

Malgré un nombre important d'oxydes métalliques étudiés pour la détection de gaz, le SnO₂ est quasiment le seul utilisé dans les capteurs commerciaux. La figure 2.7, inspirée de [54], présente le nombre d'articles publiés de 1995 à 2004, classés par oxyde métallique utilisé.

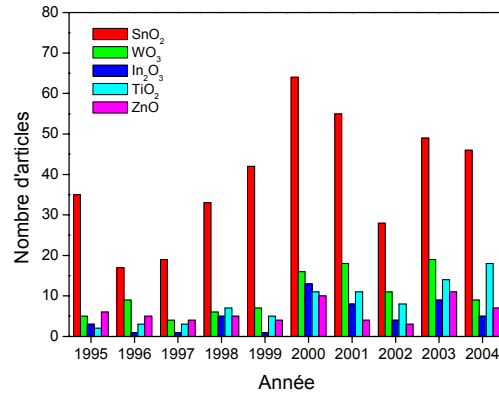


Figure 2.7 : Nombre d'articles publiés de 1995 à 2004 sur les capteurs MOX

Les performances d'un capteur de gaz peuvent être améliorées en utilisant d'autres matériaux sensibles ou d'autres principes de détection [55-58]. Depuis quelques années, notre équipe travaille sur un capteur de gaz fonctionnant à température ambiante. Il s'agit d'un capteur constitué d'une couche mince de bromure de cuivre (CuBr). Le principe de fonctionnement est basé sur l'interaction entre les molécules d'ammoniac à détecter dans la phase gazeuse et les ions mobiles Cu⁺ du CuBr. Ce capteur est très sélectif à l'ammoniac grâce à la réaction spécifique de formation d'un complexe entre Cu⁺ et NH₃. La figure 2.8 présente la réponse du capteur à l'ammoniac en présence d'autres gaz interférents [59].

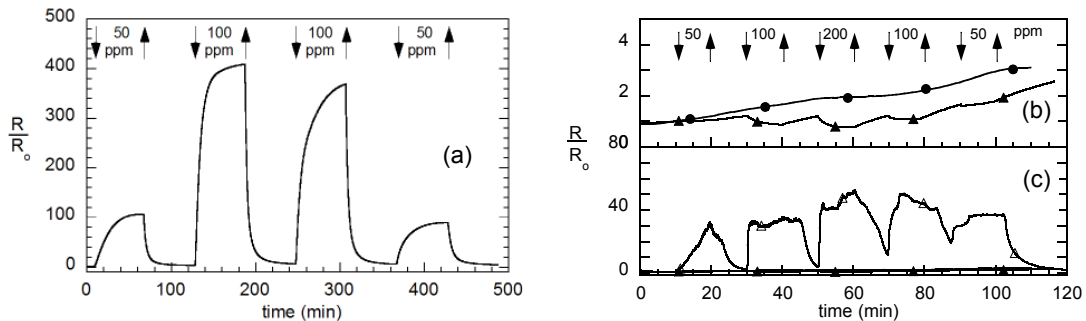


Figure 2.8 : Réponses du capteur CuBr aux différents gaz : (a) NH₃, (b) et (c) (●) C₂H₂, (Δ) H₂S et (▲) NO

3. Stratégies de mesure

3.1. Réponses statique et transitoire

Le rapport de la résistance du capteur sous air à celle sous gaz est le paramètre le plus utilisé pour caractériser les capteurs. Ce paramètre représente la réponse statique du capteur car la résistance sous gaz est mesurée après la phase transitoire, lorsque la réponse du capteur est stable. Pour prendre en compte la cinétique de la réponse des capteurs, l'utilisation des paramètres transitoires est nécessaire. Le paramètre le plus couramment utilisé est le temps de réponse [35,60]. La figure 2.9 montre les courbes de réponses desquelles sont extraits les paramètres statiques $\Delta G(\infty)$ et les paramètres transitoires Tr [61]. Les auteurs montrent que l'utilisation du paramètre transitoire, ou temps de montée, améliore la classification par rapport à l'utilisation du paramètre statique.

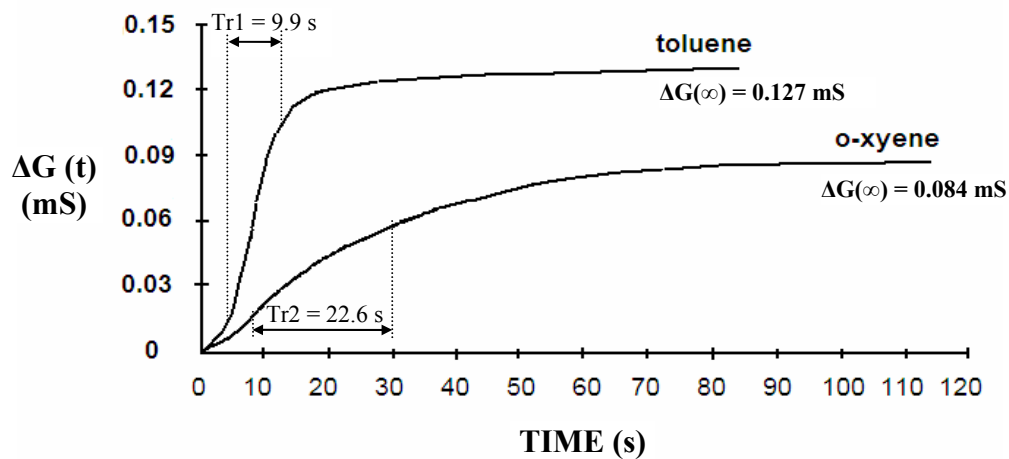


Figure 2.9 : Réponses d'un capteur Figaro à l'oxygène et au toluène. Définition des paramètres statique et transitoire [61]

3.2. Modulation thermique

La plupart des capteurs commerciaux sont utilisés à une température constante. Ainsi, pour chaque capteur exposé à un gaz, on a une mesure à la température de fonctionnement choisie. La sensibilité des capteurs MOX dépendant fortement de la température de fonctionnement du capteur [62-63], au lieu de travailler en isotherme, il est plus intéressant de faire fonctionner les capteurs à différentes températures. En effet, un capteur fonctionnant à

différentes températures se comporte comme plusieurs capteurs utilisés à une température constante. Depuis quelques années, il a été montré que la modulation de la température améliore considérablement la sélectivité. Dans leur article de synthèse, Lee et Reedy récapitulent les différents travaux effectués sur cette méthode [37]. Les différentes méthodes de modulation de température peuvent être classées en trois catégories.

- Température « pulsée » : les capteurs sont chauffés à une température élevée pendant un temps court, de l'ordre de quelques millisecondes et on exploite la réponse transitoire du capteur [64-65]. La figure 2.10 illustre cette méthode. Même pendant un temps très court, on peut observer les différentes cinétiques de réponse du capteur liées à chaque espèce chimique. Kato et al. montrent qu'avec un seul capteur SnO₂ fonctionnant selon cette méthode, on peut distinguer plusieurs gaz (méthane, n-butane, monoxyde de carbone et hydrogène) [66].

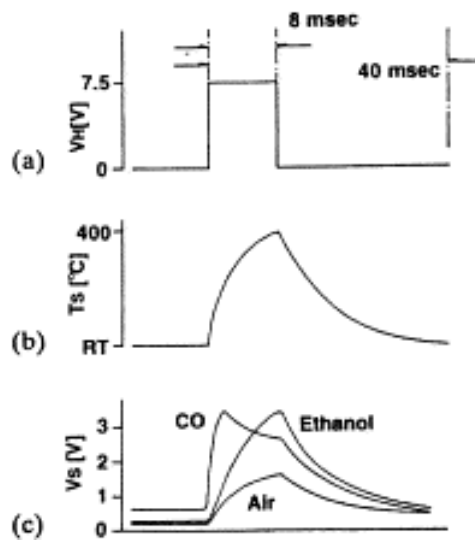


Figure 2.10 : Modulation de la température « pulsée » : (a) tension de chauffage, (b) température du capteur et (c) réponses du capteur en présence d'air, d'éthanol et de CO [66]

- Modulation de la température avec un signal de chauffage de forme particulière : triangulaire, rectangulaire, en dents de scie, sinusoïdale ou trapézoïdale [36, 67-72]. Les microcapteurs en couches minces avec un chauffage intégré ont une inertie thermique faible et sont adaptés à ce type d'utilisation [73]. La fréquence du signal de modulation doit être choisie en adéquation avec la cinétique de réponse des capteurs.

La figure 2.11 présente un exemple typique de modulation de température par un signal triangulaire [69].

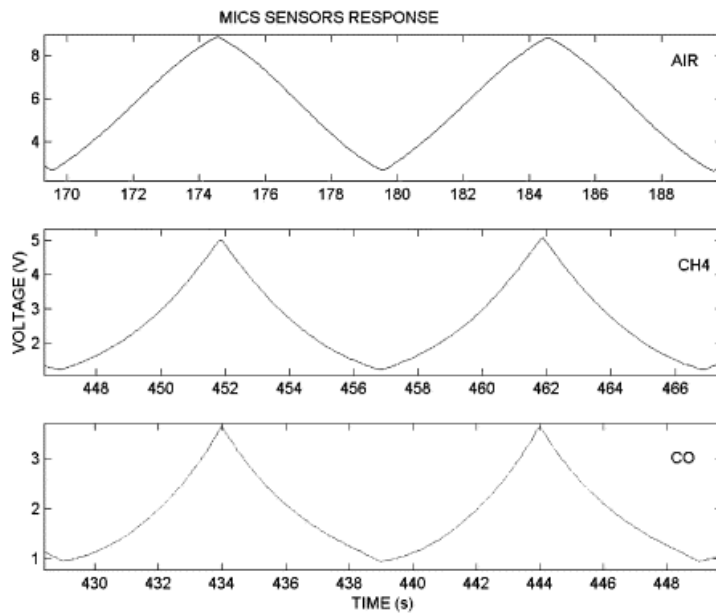


Figure 2.11 : Réponses d'un capteur avec une modulation thermique en présence de l'air, de CH₄ et de CO [69]

- Fonctionnement par paliers de température : on programme différents paliers de chauffage. L'objectif de cette opération est double : rechercher la température de fonctionnement optimale pour chaque capteur et obtenir une sélectivité partielle pour un gaz à une température donnée [74]. On peut travailler soit avec des paliers de température, soit avec une variation de température suffisamment lente.

3.3. Analyse du bruit d'absorption et de désorption des capteurs

L'analyse de bruit d'un capteur est une nouvelle technique utilisée pour améliorer la sélectivité des capteurs de gaz. Bruschi et al. [75] ont montré qu'il existe des informations liées à la nature de gaz absorbé en étudiant le bruit généré dans les conducteurs polymères. Cette méthode révèle des résultats prometteurs pour l'amélioration de la sélectivité [76-78]. Pour les capteurs MOX, Gomri et al. [79] proposent un modèle théorique simple qui décrit la relation entre le gaz à détecter et la densité spectrale de puissance de la variation de la résistance du capteur. Les paramètres intervenant dans le modèle étant propres au gaz à

détecter, la densité spectrale de puissance et la fréquence de coupure constituent une signature spécifique à chaque gaz.

4. Nez électronique

4.1. Introduction au nez électronique

4.1.1. Nez humain et nez électronique

Le terme de nez électronique (*electronic nose*) apparaît pour la première fois dans les années 80 [80]. Plusieurs définitions du terme existent mais la suivante est communément utilisée : « *Un nez électronique est un instrument composé d'une matrice de capteurs chimiques électroniques partiellement spécifiques et des systèmes de reconnaissance de forme appropriés, capable de reconnaître des odeurs simples ou complexes* » [81].

L'idée de base des nez électroniques consiste à imiter le principe de fonctionnement du système olfactif humain. La figure 2.12, inspirée de [82-83], présente des similitudes entre le nez humain et le nez électronique. Le système olfactif humain est composé de trois éléments principaux qui sont les récepteurs olfactifs, le bulbe olfactif et le cortex olfactif. Par analogie, ces trois éléments forment la base des nez électroniques dans lesquels on a respectivement une matrice de capteurs, un système de mesure et un système approprié de reconnaissance de forme. Les performances entre les deux types de nez sont cependant incomparables. Si le nez humain est capable de distinguer plusieurs milliers d'odeurs, le nez électronique ne peut en déceler qu'une dizaine. La sensibilité du nez humain est au-dessous du ppb tandis que celle des nez électronique est de l'ordre du ppm.

4.1.2. Principe de fonctionnement

Dans le nez humain, lorsqu'une molécule est détectée par les récepteurs (constitués par une protéine réceptrice), un signal électrique est transmis jusqu'au bulbe olfactif. Le signal électrique est ensuite transmis vers le cortex olfactif qui décode les signaux reçus pour

reconnaître la molécule détectée (figure 2.12). Dans le nez artificiel, le principe de fonctionnement est similaire. Il est présenté à la figure 2.13.

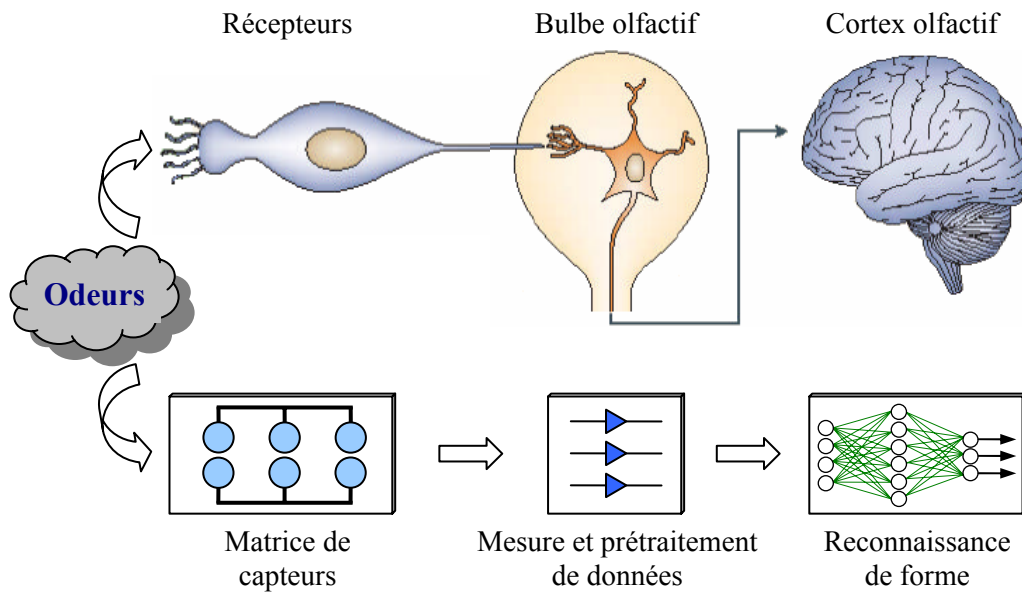


Figure 2.12 : Comparaison entre le nez humain et le nez électronique, inspiré de [82,83]

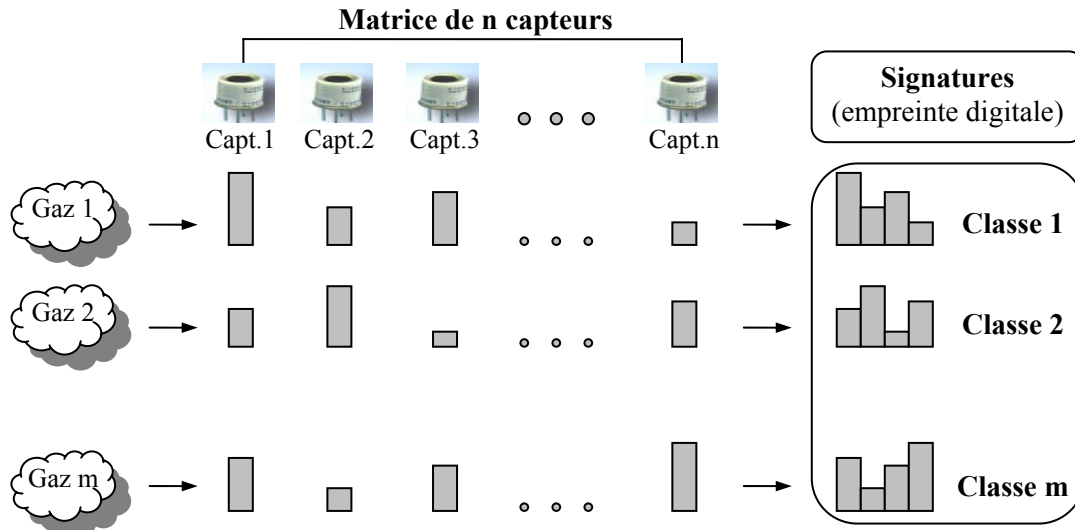


Figure 2.13 : Principe de fonctionnement du nez électronique

Une matrice de capteurs chimiques joue un rôle comparable à celui des protéines réceptrices. Pour chaque gaz, chaque capteur donne une réponse caractéristique. L'ensemble de ces réponses constitue une signature (ou *empreinte digitale*) d'un gaz donné. On a ainsi

autant de signatures que de gaz. L'ensemble des signatures constitue une base de données. Les méthodes de traitement des données permettent de regrouper les gaz dans des classes différentes.

4.1.3. Domaines d'application

Les domaines d'utilisation des nez électroniques sont nombreux. Néanmoins, seules les grandes entreprises utilisent cette technique du fait de son coût élevé. Les applications typiques concernent le contrôle de qualité en entrée et en sortie de la chaîne de production, la détection de défaut de fabrication en ligne ou le suivi de la conservation d'aliments [84-87]. On peut citer d'autres applications importantes dans l'industrie automobile [88-89] et dans le domaine médical [90-92]. Le tableau 2.1 présente quelques constructeurs de nez électroniques.

Tableau 2.1 : Quelques constructeurs de nez électroniques

Compagnie	Pays	Model	Application type
Alpha MOS	France	Fox 2000	Analyse des odeurs, des gaz...
Aromascan	Angleterre	Aromascan A32S	Analyse des odeurs, arômes
Cyrano Science	USA	Cyranose 320	Contrôle de qualité pour applications chimiques et agroalimentaires
Hewlett Packard	USA	HP4440A	Analyses qualitative ou semi quantitative des aliments
Lennartz Electronic	Allemagne	MOSES II	Analyse des arômes, parfums...
Marconi Applied Technology	Angleterre	E-nose 5000	Diverses applications suivant type de capteurs
Smart Nose	Suisse	Smart Nose-300	Industrie agroalimentaire
Sysca AG	Allemagne	Kamina	Détection des gaz
WMA Airsense	Allemagne	PEN	Détection des gaz toxiques

4.2. Analyse multivariable

4.2.1. Généralités

Les méthodes d'analyse multivariées sont apparues au début des années 80. Elles étaient, au départ, essentiellement appliquées à l'analyse chimique. Depuis, cette technique s'est largement développée et est utilisée dans différents domaines tels que la chimie, les statistiques et l'informatique. Cette discipline porte plusieurs noms : analyse multivariable ou multivariée (*multivariate analysis*), reconnaissance de forme au sens large (*pattern recognition*) ou encore chimiométrie (*chemometrics*).

Avec un système multicapteur, on dispose généralement d'un ensemble de données facilement mesurables (variables Y) et d'un ensemble de données inconnues (variables X). Les variables X sont les grandeurs physiques que l'on veut déterminer, qui peuvent être qualitatives (nature du gaz) ou quantitatives (concentrations de gaz). Les variables Y sont les réponses électriques des capteurs liées aux gaz (résistance, conductance, sensibilité...). La méthodologie de l'analyse multivariable appliquée à l'analyse de gaz comprend deux étapes [93-94]. Ces deux étapes sont présentées à la figure 2.14.

- **L'apprentissage** (ou étalonnage) : cette étape est souvent réalisée au laboratoire. Elle consiste à construire le modèle de prédiction (appelé également prédicteur) en utilisant des données X connues indépendamment de la réponse des capteurs et les données Y mesurées correspondantes.
- **La prédiction** (ou validation) : dans cette étape, seules les variables Y sont mesurées. Les variables X sont calculées par le modèle construit dans l'étape d'apprentissage.

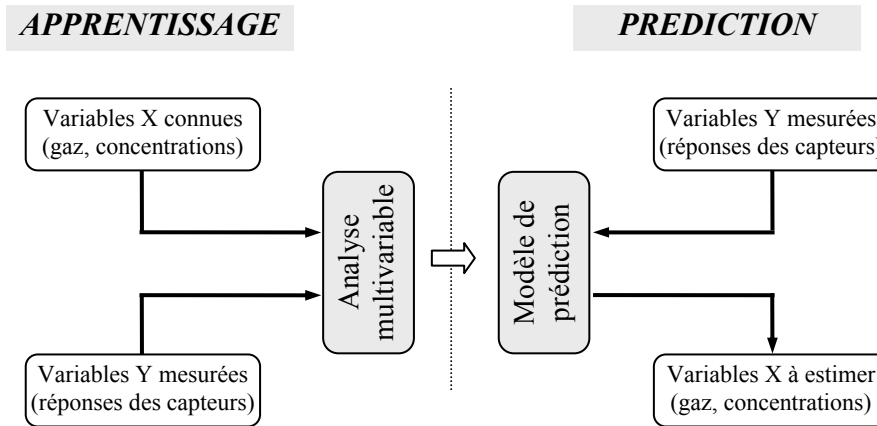
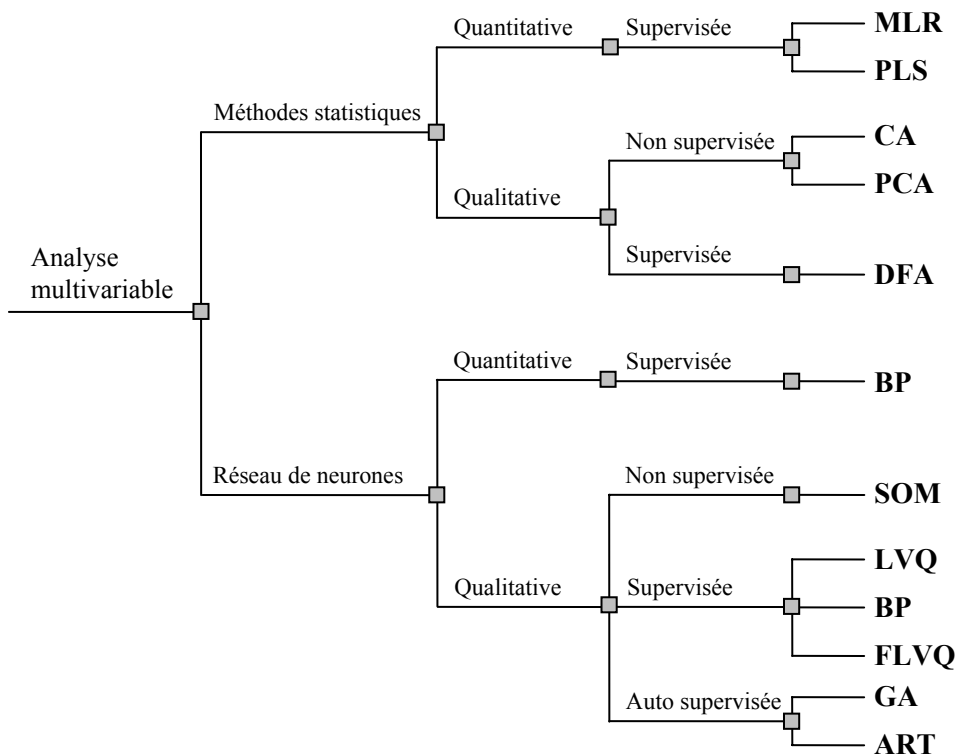


Figure 2.14 : Méthodologie de l'analyse multivariable

Plusieurs méthodes de traitement de données multivariées existent. La figure 2.15 récapitule les méthodes les plus utilisées dans les nez électroniques [21].



Avec :

MLR: Régression linéaire multiple; **PLS**: Régression par moindres carrés partielles; **CA**: Analyse des clusters; **PCA**: Analyse en composantes principales; **DFA**: Analyse fonctionnelle discriminante; **BP**: Rétro-propagation; **SOM**: Cartes auto-organisatrices; **LVQ**: Quantification vectorielle; **FLVQ**: Quantification vectorielle floues; **GA**: Algorithmes génériques; **ART**: Théorie de résonance adaptée.

Figure 2.15 : Représentation hiérarchique des méthodes d'analyse multivariable les plus utilisées dans les nez électroniques

On distingue deux types d'apprentissage [95] :

- Les méthodes dites **supervisées** : on dispose partiellement ou en tous points des valeurs que doit avoir la sortie du prédicteur en fonction des entrées correspondantes. La modélisation supervisée conduit à trouver une fonction F capable de reproduire au mieux, selon des critères à définir, les variables Y en ayant observé les variables X :

$$Y = F(X) + \varepsilon \quad (\text{Équation 2.1})$$

où ε représente l'erreur (ou bruit) de mesure.

- Les méthodes dites **non supervisée** : on dispose d'un ensemble de données de grandes dimensions. L'objectif est de les regrouper dans des classes homogènes selon des critères de ressemblance qui sont inconnus a priori. Il s'agit d'un problème de classification.

Les variables X et Y sont souvent d'ordres de grandeur différents. Des méthodes de prétraitement de données, appliquées avant les étapes d'apprentissage et de prédiction, sont donc nécessaires. Les deux méthodes classiques souvent utilisées sont le centrage et la normalisation.

- **Centrage** (mean centering)

Cette procédure consiste à centrer les observations en retranchant la moyenne de chaque variable, selon l'équation suivante :

$$x'_{ij} = x_{ij} - \overline{x_j} \quad (\text{Équation 2.2})$$

où x'_{ij} est l'observation centrée de la $i^{\text{ième}}$ observation pour le $j^{\text{ième}}$ variable et $\overline{x_j}$ est la moyenne de la $j^{\text{ième}}$ variable. Cette procédure permet d'éliminer le décalage des données. Ceci revient à placer l'origine des axes du nuage des points au centre de gravité du nuage.

- **Normalisation**

Cette méthode permet de donner la même variance à toutes les variables en normalisant la valeur de chaque variable par l'écart-type de chaque individu. On applique la relation suivante :

$$x'_{ij} = \frac{x_{ij}}{\sqrt{\sum_{j=1}^m x_{ij}^2}} \quad (\text{Équation 2.3})$$

où x'_{ij} est la réponse normalisée de la $i^{\text{ième}}$ observation et de la $j^{\text{ième}}$ variable. Une autre approche consiste à normaliser les données entre $[0, 1]$ (équation 2.4) ou entre $[-1, 1]$ (équation 2.5).

$$x'_{ij} = \frac{x_{ij} - \min(x_{ij})}{\max(x_{ij}) - \min(x_{ij})} \quad \text{avec } 0 \leq x'_{ij} \leq 1 \quad (\text{Équation 2.4})$$

$$x'_{ij} = 2 \times \frac{x_{ij} - \min(x_{ij})}{\max(x_{ij}) - \min(x_{ij})} - 1 \quad \text{avec } -1 \leq x'_{ij} \leq 1 \quad (\text{Équation 2.5})$$

Une variante de cette technique est également utilisée pour éliminer l'influence de la concentration de gaz sur les réponses des capteurs dans un problème de classification [96]. Nous détaillons dans ce qui suit les deux méthodes d'analyse multivariable utilisées dans nos études : l'analyse en composantes principales et les réseaux de neurones artificiels.

4.2.2. Analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales (PCA, pour *principal component analysis*) est une méthode non supervisée, basée sur l'analyse factorielle. Cette méthode a pour but de réduire la dimension d'une matrice de grande taille, tout en perdant le moins d'information possible. En d'autres termes, PCA, comme d'autres méthodes factorielles, a pour objectif d'obtenir une représentation de la structure des données plus accessible en ne retenant que

l'essentiel de l'information. Cette méthode permet de détecter des ressemblances entre les individus ou des relations entre les variables [97].

Du point de vue mathématique, cette méthode est décrite comme suit. Dans une matrice X de taille $n.m$, chaque individu peut être présenté dans un espace à n dimensions (espace vectoriel \mathfrak{R}^n) qui forme un nuage de points. La distance entre deux individus i et i' est calculée par la distance euclidienne :

$$d^2(i, i') = \sum_{j=1}^n (x_{ij} - x_{i'j})^2 \quad (\text{Équation 2.6})$$

où x_{ij} et $x_{i'j}$ sont respectivement les coordonnées des individus i et i' .

On recherche les axes principaux qui rendent minimale la moyenne des carrés des distances entre les points du nuage et leurs projections sur ces axes. Le premier axe rend compte le mieux de la variabilité des données initiales, le second traduit la variabilité non prise en compte par le premier, et ainsi de suite [98-100]. Les étapes de calcul de cette méthode sont les suivantes :

- Calcul de la matrice de covariance $X'X$ (ou de variance, XX')
- Diagonalisation de la matrice $X'X$
- Calcul des valeurs propres $(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p)$ et des vecteurs propres (u_1, u_2, \dots, u_p)
- Recherche des axes factoriels (composantes principales) avec les relations :

$$y_{ik} = \sum_{j=1}^n \bar{x}_{ij} u_{jk} \quad (\text{Équation 2.7})$$

- Calcul des nouvelles données ou projection des données de la matrice d'origine dans la nouvelle base orthogonale formée par les composantes principales. Les coordonnées du $k^{\text{ième}}$ facteur et $i^{\text{ième}}$ individu sont calculées par la relation suivante :

$$X'_{ik} = \sum_{j=1}^n X_{ij} u_{jk} \quad (\text{Équation 2.8})$$

Les axes factoriels y_k sont donc les combinaisons linéaires des variables de la matrice d'origine. Ils ne sont pas corrélés entre eux contrairement aux variables d'origine. Les coefficients $(u_{1k}, u_{2k}, \dots, u_{pk})$ forment le $k^{\text{ième}}$ *facteur principal* u_k . La variabilité des données de la matrice est exprimée par les valeurs propres. La figure 2.16 présente un exemple du pourcentage de la variabilité des données exprimée par les valeurs propres.

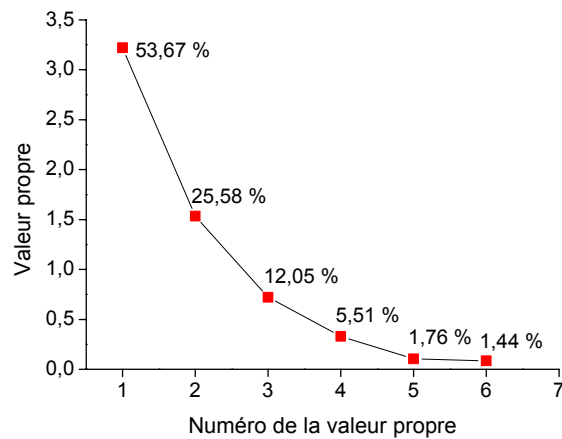


Figure 2.16 : Variabilité des données exprimée par les valeurs propres

Dans la détection de gaz avec une matrice de capteurs chimiques, cette méthode peut être utilisée pour effectuer des tâches suivantes :

- Classifier des groupes de gaz ou des groupes de concentrations d'un même gaz par regroupement des données présentant des similitudes. Cela consiste à projeter les individus (ou observations) sur les plans principaux. La figure 2.17 montre un exemple de classification de différentes concentrations d'un même gaz ou de différents gaz [96].
- Evaluer la pertinence (ou contribution) de chaque capteur de la matrice par la projection des variables sur les plans principaux. La position de chaque capteur par rapport au cercle de corrélation présente sa contribution à la classification. La figure 2.18 montre un exemple illustrant la contribution des six capteurs.

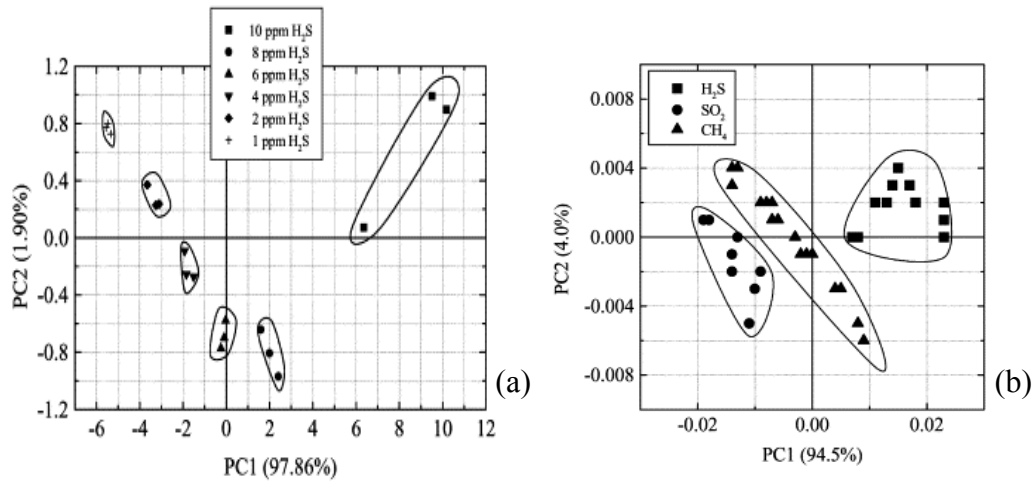


Figure 2.17 : Exemple de classification de groupes de gaz et de concentration par PCA [96]

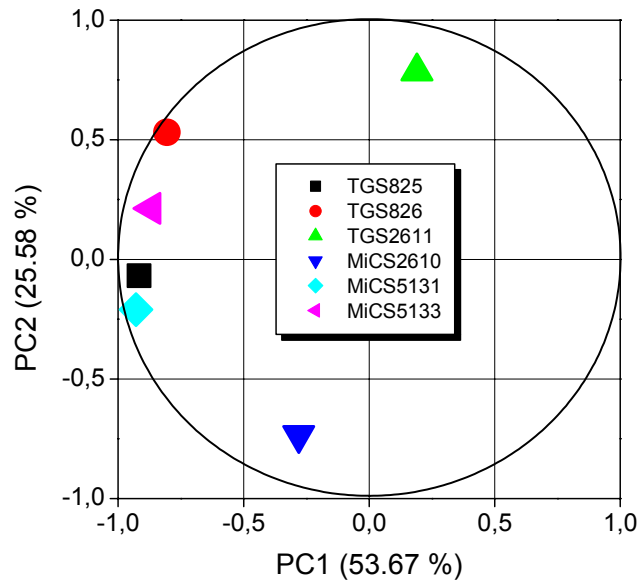


Figure 2.18 : Contribution de chaque capteur d'une matrice comprenant six capteurs (cf. chapitre IV)

- Détecter les points aberrants : les observations sont projetées sur les plans principaux et l'analyse des points de chaque individu dans cet espace permet de déceler les anomalies (points non regroupés).
- Prétraiter les données : l'analyse PCA peut être utilisée comme une étape préliminaire. Les coordonnées des composantes principales sont utilisées comme données en entrée d'une analyse avec les réseaux de neurones [146, 153].

4.2.3. Réseaux de neurones artificiels

Les réseaux de neurones artificiels sont de plus en plus utilisés dans de nombreux domaines tels que la modélisation de processus dynamiques, la prévision, la commande de processus, la classification ou la reconnaissance de forme. Ils permettent de construire un modèle dit de comportement à partir d'un certain nombre d'observations [101-103]. En 1943, McCulloch et Pitts inventèrent le premier neurone formel calculant la somme pondérée des signaux reçus en entrée suivi d'une fonction de transfert répondant 0 ou 1 selon que le résultat était supérieur ou non à un seuil [102, 104]. La figure 2.19 présente le fonctionnement d'un neurone formel selon McCulloch et Pitts.

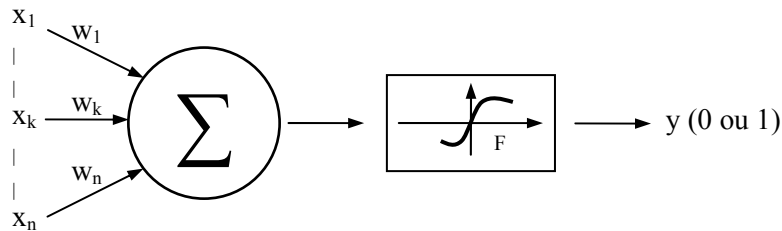


Figure 2.19 : Principe de calcul d'un neurone formel

Dans cette figure, les x_i sont les données en entrées, les w_i sont les coefficients de pondération et F est la fonction de transfert ou fonction d'activation. En reprenant les notations de la figure 2.19, la sortie y du neurone est calculée par la formule suivante :

$$y = F\left(\sum_{i=1}^n x_i w_i - u\right) \quad (\text{Équation 2.9})$$

où u est le seuil de la fonction F . Le caractère non linéaire du réseau de neurones est déterminé par la fonction F . La figure 2.20 montre quelques exemples de fonctions utilisées dans les réseaux de neurones.

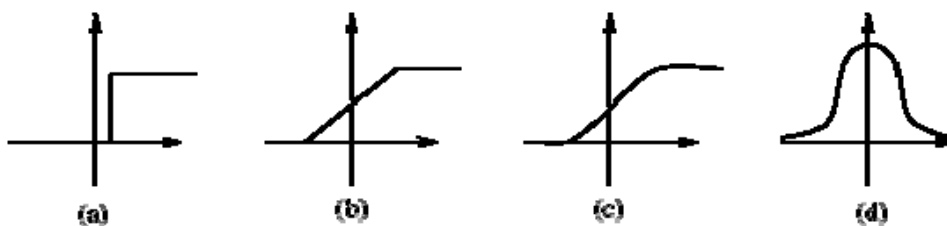


Figure 2.20 : Quelques fonctions de transfert utilisées dans les réseaux de neurones

Un neurone est une fonction algébrique, paramétrée et à valeurs bornées. Un réseau de neurones est constitué de plusieurs neurones (ou cellules), connectés entre eux par des liaisons synaptiques affectées d'un poids (ou coefficients synaptiques). Ces liaisons permettent à chaque neurone de recevoir ou d'envoyer des signaux en provenance d'autres neurones du réseau. Les neurones sont également regroupés par couches. La structure la plus utilisée dans le domaine des capteurs chimiques est le perceptron multicouches (MLP pour *multilayer perceptron*). La figure 2.21 illustre la structure d'un réseau MLP composée de trois couches. La première couche est appelée couche d'entrée. Elle reçoit les données d'entrée. Elle contient autant de neurones qu'il y a de nombre de variables, c'est-à-dire de capteurs dans la matrice. La seconde couche est appelée couche cachée. Le nombre de neurones de cette couche est ajusté selon la complexité du problème à modéliser. La dernière couche est la couche de sortie. Elle fournit les variables de sortie. Le nombre de neurones de cette couche est égal au nombre de variables de sortie, dans notre cas, le nombre de gaz à identifier ou la valeur des concentrations, par exemple. On trouve également d'autres structures, telles que les réseaux de Kohonen (cartes auto-organisatrices de Kohonen) ou les réseaux de Hopfield. Ces structures ne sont pas développées dans ce rapport.

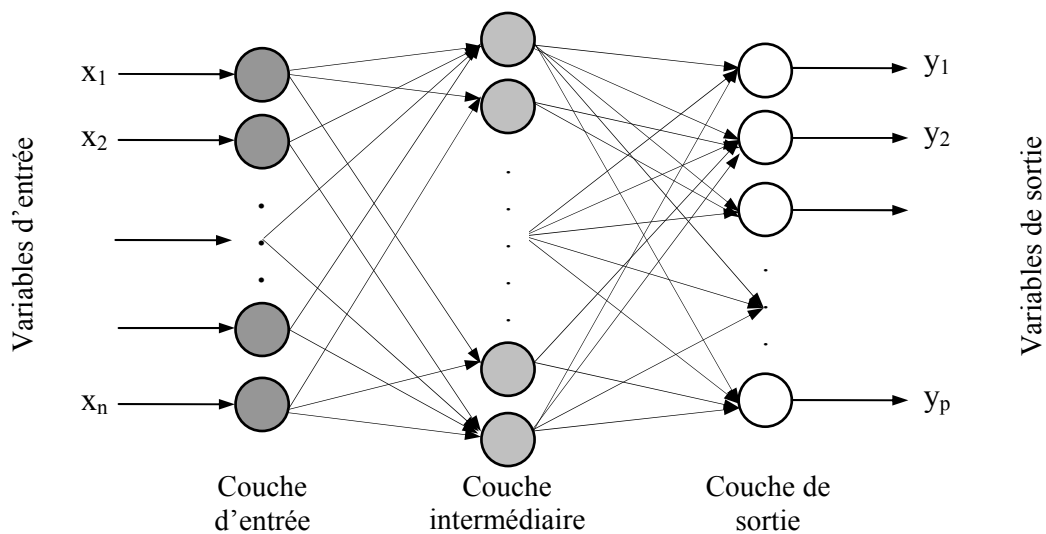


Figure 2.21 : Structure d'un réseau perceptron composée de trois couches

De même que pour les méthodes d'analyse multivariées, on dispose de deux jeux de données qui sont les variables X et les variables Y. L'analyse par réseau de neurones comporte deux étapes :

- **L'apprentissage** : le but est de trouver les coefficients synaptiques qui minimisent l'erreur entre les variables X et les variables Y par la méthode des moindres carrés. Cette étape est réalisée par approximations successives entre les sorties et les entrées. L'algorithme le plus utilisé est la rétropropagation (BP pour *backpropagation*). Dans cet algorithme, les valeurs des coefficients synaptiques sont initialement affectées de façon aléatoire. L'erreur d'apprentissage (l'écart entre les variables de sorties et d'entrées) est renvoyée (propagation) de la sortie vers l'entrée. A chaque passage, les valeurs des coefficients synaptiques sont modifiées pour minimiser l'écart entre les variables d'entrées et de sorties.
- **La prédiction** : une fois que les coefficients synaptiques sont déterminés, c'est-à-dire le réseau a *appris*, le réseau est utilisé pour prédire la valeur des variables Y à partir de nouvelles variables X.

Afin de comparer les différents types de réseaux, on s'intéresse à la performance du réseau dans les deux cas suivants :

- Dans un problème de **classification**, la performance du réseau est définie par le rapport du nombre de cas identifiés au nombre de cas présentés au réseau.
- Dans un problème de **quantification**, elle est définie par la racine carrée de la moyenne des carrés des erreurs de prédiction (RMSEP pour *root mean square error of prediction*).

$$RMSEP = \sqrt{\frac{(c_i - c_r)^2}{n}} \quad (\text{Équation 2.10})$$

où c_i et c_r sont respectivement les concentrations calculée et réelle et n est le nombre d'observations.

4.3. Systèmes multicapteurs : l'état de l'art

Un recueil d'articles concernant l'utilisation des nez électroniques pour l'analyse des gaz est présenté en annexe (Annexe 1). Il regroupe des travaux publiés sur les dix dernières années. Dans ce qui suit, nous présentons une synthèse de ces travaux.

4.3.1. Classification et quantification des gaz

Les objectifs des travaux actuels sont la classification et/ou la quantification des gaz, des odeurs ou des saveurs.

La classification permet de discriminer (de classer) et d'identifier une ou plusieurs espèces seules ou dans un mélange à partir des informations fournies par les capteurs. Les performances de classification et d'identification d'un dispositif sont représentées par le rapport du nombre d'observations reconnues (classifiées) au nombre total d'observations. La méthode la plus utilisée pour la classification est l'analyse PCA. Les résultats de classification sont présentés sous forme graphique : les gaz à discriminer sont regroupés dans des zones distinctes. Les auteurs ont montré qu'avec une matrice de capteurs associée à une analyse PCA, la classification est relativement facile à effectuer. On peut classer des gaz purs [61, 108, 119, 127], des gaz de différentes concentrations [74, 96, 111, 125, 128, 143], des mélanges binaires [106, 112, 120, 121, 123, 137, 156] ou ternaires [110, 116, 139]. Tomchenko et al. proposent un système composé de cinq capteurs MOX pour discriminer sept gaz toxiques (CH_4 , CO , NO , NO_2 , NH_3 , SO_2 et H_2S) [147]. Penza et al. utilisent une matrice de quatre capteurs piézoélectriques pour classer des mélanges binaires de CH_3OH (20 ppm à 140 ppm) et $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (5 ppm à 70 ppm) [151]. Dans des cas plus complexes, la méthode de PCA montre ses limites et l'utilisation des réseaux de neurones artificiels est préférable [123, 128, 136, 144, 157].

La **quantification** reste un problème difficile à résoudre avec les capteurs à base d'oxyde métallique. Cette difficulté est due principalement à la dérive du signal en fonction du temps et à la réponse nonlinéaire des capteurs. L'utilisation d'une matrice de capteurs permet de mesurer la concentration de gaz purs [61, 87, 133, 135] ou en mélanges binaires [73, 118, 121, 137, 142], mais rarement des mélanges ternaires ou plus [139]. Les méthodes de traitement de données utilisées pour effectuer la quantification sont très souvent les

réseaux de neurones artificiels [61, 73, 114, 118, 121, 133, 135-137, 150, 155, 157] ou d'autres méthodes telles que PLS, PCR [38, 119, 122, 134, 141]. A titre d'exemple de quantification de gaz, Eklöv et al. peuvent quantifier l'hydrogène et l'éthanol en mélange binaire [120].

Il faut enfin noter que la plupart des auteurs effectuent à la fois la classification et la quantification des gaz. L'étape de classification peut être utilisée comme étape préliminaire avant la quantification [61, 112-115, 118-120, 133-137, 150, 155].

4.3.2. Systèmes multicapteurs

Les matrices de capteurs utilisées dans les systèmes multicapteurs peuvent être classées en deux groupes :

- Les matrices monoclasses sont composées de capteurs de même nature. Dans cette catégorie, on rencontre des matrices de capteurs MOX [111, 114, 117, 123-124, 127-128, 142-147], de capteurs à ondes acoustique de surface [106-110, 116, 122, 140, 149, 165, 168], de capteurs à base des polymères [108, 165, 168] ou de cellules électrochimiques [120, 157, 161].
- Les matrices hybrides sont constituées des capteurs de natures différentes. Ce type de matrice est souvent utilisé dans les nez électroniques commercialisés. On utilise l'association de capteurs MOX, de cellules électrochimiques, de capteurs à onde acoustique de surface ou de détecteurs infrarouges [85, 88, 125, 129, 130, 159, 162, 167]. A titre d'exemple, le nez électronique MOSES II contient 19 éléments sensibles dont 7 capteurs à microbalance de quartz (QMB), 8 capteurs MOX et 4 cellules électrochimiques [167].

En ce qui concerne les capteurs MOX, on distingue également les matrices constituées de capteurs discrets et les systèmes **multicapteurs** dans lesquels des microcapteurs sont intégrés sur un même substrat. Dans les matrices de capteurs discrets, on utilise souvent des capteurs commerciaux, en particulier ceux de la société Figaro [35, 61, 118, 126, 131, 133, 137, 141, 154, 158, 163, 164, 169, 170]. Pour les multicapteurs, la plupart des auteurs

utilisent des structures développées au laboratoire [36, 38, 111, 113-114, 117, 119, 123, 127, 132, 135-136, 138, 143, 147, 150].

Dans la plupart des articles cités ci-dessus, les capteurs de la matrice fonctionnent à une température constante. Afin d'améliorer la sélectivité de la matrice, quelques auteurs utilisent également les méthodes de mesure présentées dans le paragraphe 3 de ce chapitre. Par exemple, une matrice de capteurs peut fonctionner soit à différentes températures [113, 118, 124, 126, 138, 141, 147], soit en modulation de la température [36, 129, 155].

5. Conclusion

Le manque de sélectivité aux gaz est l'inconvénient majeur des capteurs à base d'oxydes métalliques. Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu des méthodes utilisées pour améliorer leur sélectivité. Les méthodes intervenant sur le matériau sensible du capteur telles que le dopage de la couche sensible ou l'utilisation de filtres physique et chimique permettent d'améliorer la sélectivité du capteur à un nombre limité de gaz. La mesure de la réponse transitoire, la modulation de la température des capteurs ou la mesure du bruit d'absorption permettent également d'améliorer la sélectivité du capteur.

Depuis une vingtaine d'années, une autre approche basée sur l'association de plusieurs capteurs est la plus prometteuse. Nous avons présenté le principe de fonctionnement des nez électroniques et les méthodes d'analyse multivariable, en particulier l'analyse en composantes principales et les réseaux de neurones artificiels qui sont les deux méthodes que nous utiliserons dans nos études. Nous avons également présenté l'état de l'art sur les systèmes multicapteurs utilisés dans le but d'améliorer la sélectivité.

CHAPITRE III

Dispositif expérimental et caractérisation des capteurs

1. Introduction

Les recherches bibliographiques présentées dans le deuxième chapitre montrent que l'approche multicapteur est une des plus prometteuses parmi les méthodes utilisées pour améliorer la sélectivité des capteurs MOX. Par l'association de plusieurs capteurs non sélectifs, ou de sélectivité croisée, à des méthodes de traitement de données multivariées, on peut améliorer considérablement les performances de classification et d'identification des gaz.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons les gaz de test choisis et les applications possibles de notre système. Le choix des capteurs sera également justifié. Nous discuterons ensuite des logiciels de traitement de données multivariées et de notre choix qui en découle. Nous présenterons notre banc de caractérisation des capteurs dont les éléments importants tels que la matrice des capteurs, l'enceinte de test, la circulation des gaz et

l'acquisition des données seront décrits en détail. Dans la deuxième partie, les résultats de caractérisation des capteurs seront présentés. Les capteurs sont d'abord caractérisés individuellement, puis simultanément dans une matrice afin d'établir une signature propre au milieu analysé.

2. Dispositif expérimental

2.1. Principaux éléments

2.1.1. Gaz utilisés

Le choix des gaz à détecter dépend des applications visées. Pendant cette thèse, nous avons utilisé cinq gaz toxiques (C_2H_2 , NH_3 , CO , NO et H_2S) et plusieurs mélanges de ces cinq gaz. Nous décrivons tout d'abord les caractéristiques de ces gaz, leurs valeurs limites d'exposition ainsi que les environnements susceptibles de contenir ces gaz.

- *Acétylène*

L'acétylène est un gaz narcotique qui favorise l'hypercapnie à basses concentrations. Par déplacement de l'oxygène de l'air à des concentrations élevées, il peut agir comme asphyxiant. Dans les conditions ordinaires, l'acétylène est incolore et non toxique mais très inflammable. Il est très réactif avec certains corps, comme par exemple les halogènes ou les composés halogénés et, ces réactions donnent lieu à une explosion. Dans l'industrie chimique, l'acétylène est une matière première pour la synthèse de nombreux composés organiques tels que le chloroéthylène, l'acétate de vinyle, les acrylates... Il est également utilisé comme combustible dans les chalumeaux pour le soudage et l'oxycoupage.

- *Ammoniac*

L'ammoniac est un gaz incolore dans les conditions ordinaires, qui dégage une odeur âcre, pénétrante et extrêmement irritante. C'est un gaz toxique qui peut provoquer des effets sur la santé tels que la toux, la dyspnée, la détresse respiratoire ou l'œdème pulmonaire

lésionnel. A l'intérieur des locaux, le métabolisme est la principale source de production d'ammoniac. Dans l'industrie, l'ammoniac est principalement utilisé dans la fabrication d'engrais, du papier ou la production du froid.

- *Monoxyde de carbone*

Le monoxyde de carbone est un gaz incolore, inodore, inflammable et très toxique même à faibles doses. Il se fixe rapidement sur l'hémoglobine en entraînant une diminution de la respiration cellulaire. Le monoxyde de carbone peut se dégager dans de nombreuses opérations industrielles ou domestiques : synthèse chimique, utilisation des moteurs à explosion ou chauffage mal réglé. Il est produit lors de la combustion incomplète de composés contenant du carbone. En milieu urbain, le secteur des transports est responsable de 90 % des émissions de CO et ce gaz est souvent considéré comme un indicateur de la pollution atmosphérique.

- *Monoxyde d'azote*

Le monoxyde d'azote est émis lors de phénomènes de combustion. Les sources principales sont les véhicules (près de 60 %) et les installations de combustion (centrales thermiques, chauffages...). C'est un gaz ininflammable. Il n'est pas considéré comme toxique mais il s'oxyde facilement dans l'air en NO₂ qui est très toxique. Le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote sont deux polluants atmosphériques importants, désignés sous le terme d'oxydes d'azote NO_x.

- *Sulfure d'hydrogène*

Le sulfure d'hydrogène est un gaz incolore qui se trouve à l'état naturel dans les gisements de charbon, de gaz naturel et de pétrole et également dans les gaz volcaniques. Par ailleurs, de nombreuses activités industrielles lourdes peuvent en dégager par des réactions chimiques sur des composés soufrés (raffinage et cracking de pétrole riche en soufre, vulcanisation du caoutchouc, par exemple), mais aussi dans les stations de traitement de l'eau et les applications concernant les biogaz. Les effets sur la santé sont essentiellement l'irritation des muqueuses oculaires et respiratoires, les troubles du système nerveux et les troubles digestifs.

Il existe en France deux valeurs limites d'exposition aux gaz, exprimées en mg/m^3 ou en ppm, qui sont les suivantes :

- La valeur limite d'exposition à court terme (**VLE**)
C'est la valeur à ne pas dépasser pour une exposition maximale de 15 minutes. Son respect prévient les risques d'effets toxiques immédiats ou à court terme.
- La valeur limite de moyenne d'exposition (**VME**)
Mesurée ou estimée sur une durée de 8 heures, elle est destinée à protéger les personnes exposées à long terme. La VME peut être dépassée sur de courtes périodes, à condition de ne pas dépasser la VLE, lorsqu'elle existe.

Le tableau 3.1 donne les valeurs des VLE et VME des cinq gaz utilisés [171].

Tableau 3.1 : Les gaz de test et leurs valeurs limites d'exposition

Gaz	VME (ppm)	VLE (ppm)
NH ₃	25	50
H ₂ S	5	10
CO	35	50
NO _x	25	50
C ₂ H ₂	500	1000

Compte tenu des valeurs limites d'exposition des gaz de test et des concentrations limites que sont capables de détecter les capteurs dont nous disposons, les applications de notre système peuvent être envisagées pour la surveillance de l'environnement, en particulier dans le cadre de la pollution causée par la circulation automobile. Les gaz toxiques produits sont principalement le CO, les NO_x et les composés organiques volatiles (COVs). La concentration en CO dans des lieux non ventilés, par exemple dans les tunnels et les parkings fermés, est de l'ordre de 200 ppm et la concentration en NO est de l'ordre de 150 ppm. Le contrôle des procédés et la surveillance des postes de travail nécessitent également des seuils de détection de l'ordre de la dizaine de ppm pour l'ensemble des gaz utilisés dans cette étude, voire plusieurs centaines de ppm pour l'acétylène.

2.1.2. Capteurs de gaz

Il existe actuellement plusieurs sociétés qui commercialisent des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique semiconducteur telles que Figaro (Japon), FIS (Japon), Microsens (Suisse), MiCS (Suisse), Hanwei (Chine), SuperCeiec (Chine) et AppliedSensor (Etats-Unis).

Nous avons choisi des capteurs distribués par les sociétés Figaro et MiCS pour les raisons suivantes.

- *Leur large diffusion*

En effet, la société Figaro est le leader mondial dans le domaine des capteurs chimiques MOX et elle dispose d'une vaste gamme de capteurs. De même, la société MiCS (MicroChemical Systems) développe des capteurs à base d'oxyde métallique qui sont axés sur les applications environnementales.

- *Leur structure*

Les capteurs Figaro et MiCS présentent des structures différentes. Les capteurs Figaro de type TGS82x ont la structure la plus ancienne : la couche sensible est déposée sur un tube de céramique et le chauffage se fait par un fil métallique bobiné à l'intérieur de ce tube. Les autres capteurs Figaro et les capteurs MiCS ont une structure intégrée : la couche sensible est déposée directement sur le dispositif de chauffage. L'utilisation de capteurs de structures différentes dans une matrice permet d'obtenir des réponses différentes pour un gaz donné, grâce à leurs cinétiques d'adsorption différentes. D'autre part, les structures intégrées ont une très faible inertie thermique et sont adaptées aux techniques de modulation thermique.

Le tableau 3.2 résume les principales caractéristiques des capteurs utilisés dans cette étude.

Tableau 3.2 : Caractéristiques des capteurs utilisés

Capteur	Gaz cible	Concentration	Tension chauffage	Structure
TGS825	H ₂ S	5-100 ppm	5 V	Taguchi
TGS826	NH ₃	30-300 ppm	5 V	Taguchi
TGS2611	CH ₄	500-10000 ppm	5 V	Intégrée
TGS2442	CO	50- 1000 ppm	impulsion de 4,8 V	Intégrée
MiCS2610	O ₃	10- 1000 ppb	2,4 V	Intégrée
MiCS5131	CO, HC, COVs	10- 1000 ppm	3,2 V	Intégrée
MiCS5133	CO, HC, COVs	10- 1000 ppm	3,2 V	Intégrée

2.1.3. Logiciels de traitement de données

L'analyse de gaz par une matrice de capteurs constitue évidemment un problème d'analyse multivariable puisque les données issues des capteurs de la matrice sont multidimensionnelles et de taille importante. Elles sont également souvent non linéaires. Il faut donc un logiciel de traitement des données multivariées performant et approprié. Les logiciels de traitement des données multivariées les plus utilisés sont cités ci-dessous.

- Matlab (avec modules chimométrie et réseaux de neurones)
- Neurone (réseaux de neurones artificiels)
- SIMCA (régression PLS1 et PLS2)
- SPSS (réseaux de neurones)
- Minitab (tableaux multidimensionnels)
- The Uncrambler (PCA et PLS)
- Statistica

Notre choix s'est porté sur le logiciel Statistica qui présente de nombreuses possibilités réparties en modules. Les modules dont nous disposons sont les suivants.

- *Statistica Base*

Il regroupe l'ensemble des outils statistiques de base (les statistiques descriptives, la décomposition, l'analyse exploratoire des données et la corrélation des données).

- *Statistica Modèles Linéaires/ Non linéaires Avancés*

Il comprend des outils de modélisation linéaire et nonlinéaire servant à des analyses quantitatives, tels que les modèles PLS (Partial Least Square), les modèles linéaires généralisés et les modèles généraux de régression.

- *Statistica Techniques Exploratoires multivariées*

Il contient un large éventail de techniques exploratoires, allant des méthodes de classification aux techniques avancées d'arbres de classification. Les techniques les plus utilisées dans le domaine des capteurs sont les classifications (k-moyenne), l'analyse factorielle, l'analyse en composantes principales, l'analyse canonique et l'analyse discriminante.

- *Statistica Réseaux de neurones*

Il permet d'effectuer les analyses qualitative et quantitative. Plusieurs architectures de réseaux (perceptrons multicouches, réseaux RBF, réseaux probabiliste...) et d'algorithmes d'apprentissage (Rétropropagation, Levenberg-Marquardt, Descente du Gradient Conjugué...) sont proposés. L'option IPS (Intelligent Problems Resolver) de ce module permet de choisir l'architecture et la complexité du réseau pour minimiser l'erreur d'apprentissage, d'une part et d'évaluer la performance de différents types de réseaux, d'autre part.

- *Statistica Réseaux de neurones - Générateur de code*

Il s'agit d'un produit complémentaire au module *Réseaux de neurones* qui permet de générer un code exécutable en langage C décrivant le réseau de neurones choisi. Ce module permet d'implémenter l'algorithme du réseau de neurones dans un microcontrôleur.

2.2. Banc de caractérisation

Le banc de caractérisation des capteurs que nous avons réalisé est montré à la figure 3.1. Ce banc de test est semi-automatique et permet de tester simultanément jusqu'à sept capteurs. Les principaux éléments de ce banc de test sont la matrice de capteurs disposés dans

l'enceinte de test, le système de distribution et de mélange des gaz, les circuits électroniques de polarisation et de chauffage des capteurs et les appareils de mesure et d'acquisition des données.

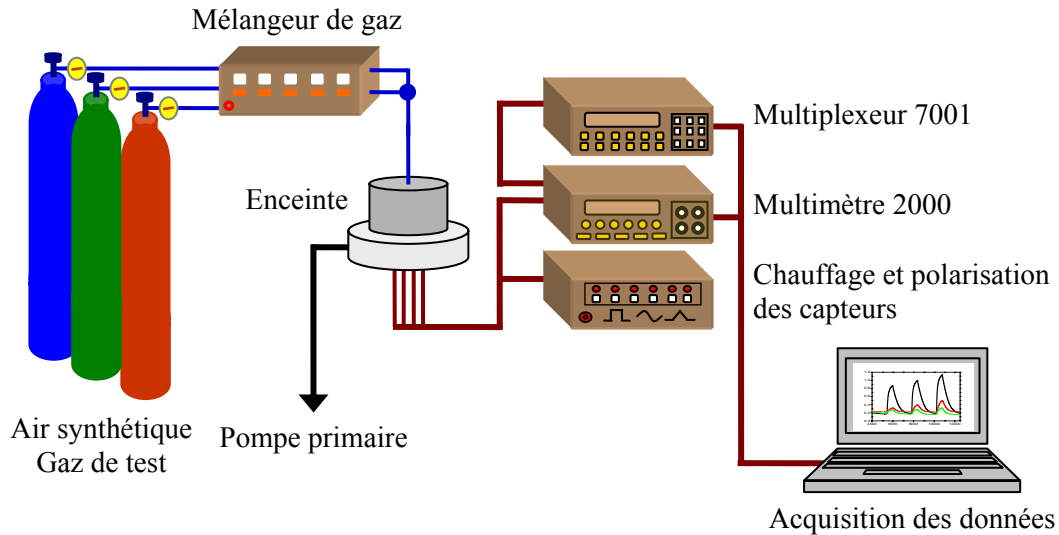


Figure 3.1 : Banc de caractérisation des capteurs

2.2.1. Enceinte de test et la matrice de capteurs

La chambre de test a été conçue au cours de cette thèse. Les points importants suivants ont dû être pris en compte dans la conception de l'enceinte.

- L'étanchéité : l'enceinte doit être étanche pour éviter les fuites de gaz.
- L'absence de réaction entre le gaz et le matériau de l'enceinte.
- La distribution du gaz dans l'enceinte doit être la plus homogène possible.
- La taille de l'enceinte doit être réduite pour minimiser le temps de remplissage, pour que les capteurs soient rapidement en contact avec le gaz.

La configuration finale de l'enceinte est illustrée à la figure 3.2. L'enceinte de test est en acier inoxydable. La répartition du gaz dans l'enceinte se fait par l'extrémité d'un tuyau bouché et percé sur sa circonférence. Le volume utile de l'enceinte est réduit à 300 ml en plaçant un cylindre au centre de l'enceinte. La matrice de capteurs est composée des six

capteurs présentés précédemment (cf. § 2.1.2) et d'un capteur d'humidité (Honeywell HIH-3610). La position des capteurs dans la matrice est montrée à la figure 3.3. Les capteurs sont positionnés circulairement dans la matrice, de façon à recevoir le gaz de la même manière. En effet, il a été montré que la réponse des capteurs pouvait dépendre de leur position dans la matrice [82, 121].

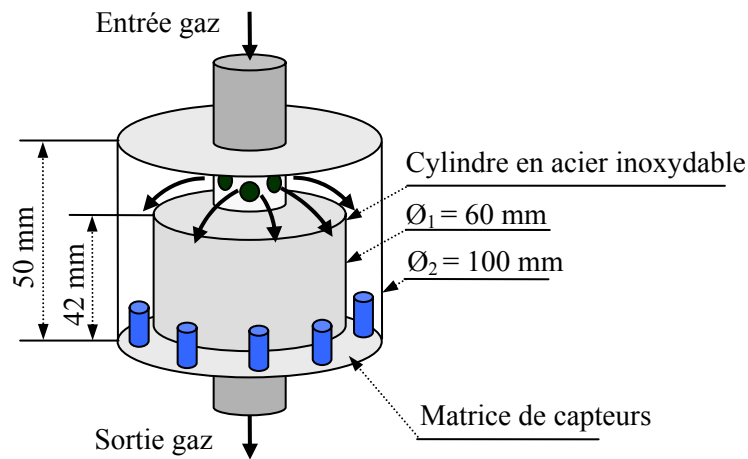


Figure 3.2 : Configuration de la chambre de test

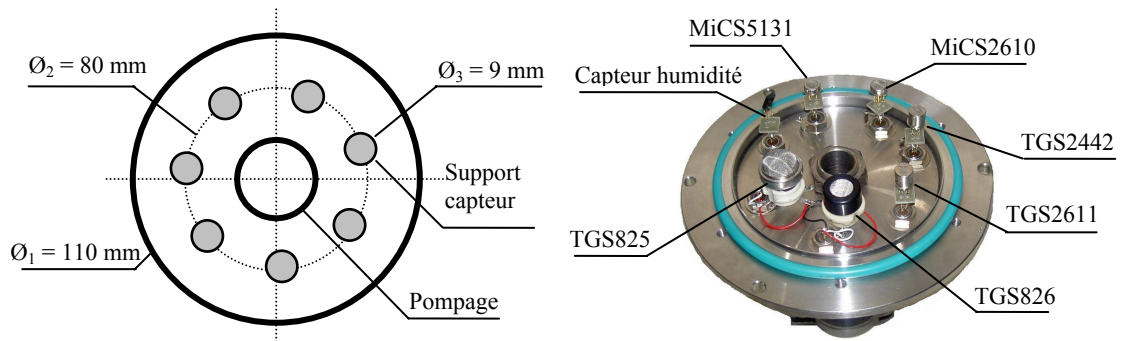


Figure 3.3 : Position des capteurs dans la matrice et image de la matrice

2.2.2. Système de mélange des gaz

La figure 3.4 présente le schéma de la circulation des gaz. Les mélanges de gaz sont préparés par un circuit constitué de cinq débitmètres massiques: trois débitmètres de 20 ml/min sont utilisés pour les gaz de test et deux autres de 1000 ml/min sont utilisés pour le

gaz vecteur (air synthétique) et la purge du système. Ces débitmètres ont une précision de $\pm 1\%$ du débit maximum. Un circuit de purge, représenté en pointillé sur la figure, est utilisé pour purger les tuyaux quand on veut changer de bouteille de gaz. Le débitmètre n°1 est utilisé pour l'air synthétique. Les débitmètres n°2 à n°5 sont utilisés pour réaliser les mélanges de gaz.

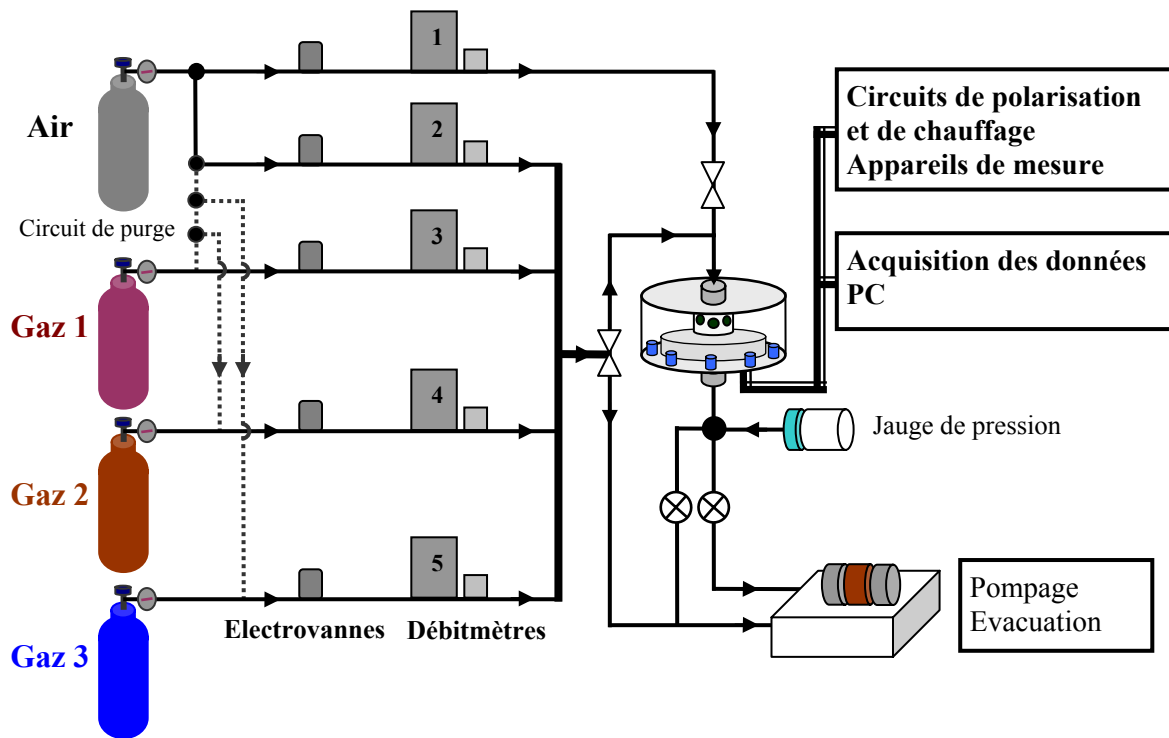


Figure 3.4 : Système de circulation des gaz

Les bouteilles de gaz utilisées contiennent les gaz dilués dans de l'air synthétique ou dans de l'azote sous une concentration de 1 000 ppm. Les erreurs relatives de ces dilutions, données par les fournisseurs, sont indiquées ci-dessous :

- Acétylène : 1000 ppm \pm 50 ppm
- Ammoniac : 1000 ppm \pm 30 ppm
- Monoxyde de carbone : 1000 ppm \pm 4 ppm
- Monoxyde d'azote : 1000 ppm \pm 2 ppm
- Hydrogène sulfuré : 1000 ppm \pm 20 ppm

2.2.3. Circuits de polarisation et de chauffage des capteurs

Les circuits électroniques de chauffage et de polarisation des capteurs ont été réalisés au cours de ce travail. Chaque capteur est alimenté avec une résistance de mesure R_L de 10 k Ω placée en série (figure 3.5), comme spécifié par le constructeur. La résistance R_S du capteur est déduite de la mesure de la tension V_{RL} aux bornes de R_L (équation 3.1).

$$R_S = \left(\frac{V_C}{V_{RL}} - 1\right) \times R_L \quad (\text{Équation 3.1})$$

La figure 3.5 présente les deux circuits de mesure correspondant aux deux types de capteurs. La tension de polarisation des capteurs V_C est comprise entre 0 et 5 V. Cette tension est identique pour tous les capteurs de la matrice. Les capteurs sont chauffés soit à températures constantes (mode isotherme), soit par une modulation de température. Deux circuits électroniques ont été réalisés pour ces deux modes de fonctionnement. Les schémas électroniques sont donnés à l'annexe 2. Le premier circuit comporte des régulateurs de tension permettant d'ajuster les tensions de chauffage et de polarisation. Dans le deuxième circuit, un générateur basse fréquence (de 1 mHz à 100 kHz) suivi d'un étage d'adaptation de tension et de puissance est utilisé pour alimenter la résistance de chauffage de chaque capteur. Nous pouvons ainsi moduler la température des capteurs à partir de signaux de différentes formes (triangulaire, rectangulaire, sinusoïdal...). L'amplitude et la valeur moyenne de la tension de chauffage V_H sont également adaptées par ce circuit à chaque capteur en fonction de sa résistance de chauffage.

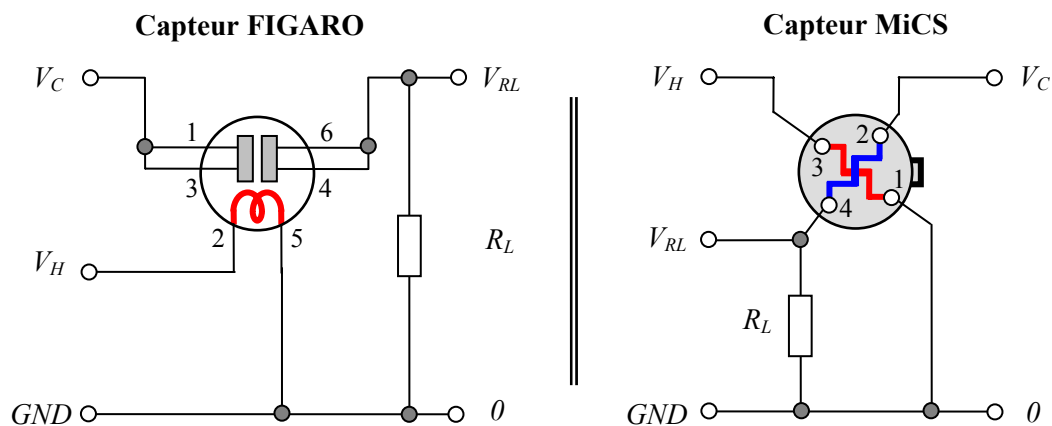


Figure 3.5 : Circuits de polarisation, de chauffage et de mesure des capteurs Figaro et MiCS

2.2.4. Acquisition des données

Pour mesurer quasi-simultanément la tension V_{RL} de chaque capteur, nous utilisons un système d'acquisition de données composé d'un multimètre (Keithley 2000) et d'un multiplexeur (Keithley 7001) pilotés par un ordinateur. La connexion des appareils de mesure aux capteurs est illustrée à la figure 3.6.

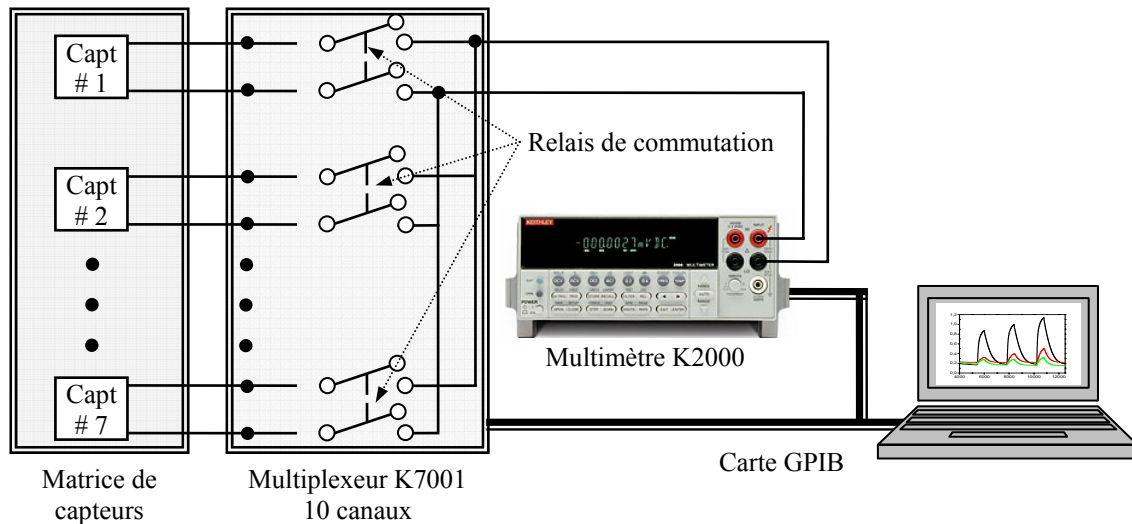


Figure 3.6 : Connexion de l'appareil de mesure à la matrice des capteurs

Le multimètre est utilisé pour mesurer la tension V_{RL} de chaque capteur. Le multiplexeur est composé de deux cartes matricielles équipées de relais de commutation permettant de balayer jusqu'à 40 signaux. Les délais entre les commutations des relais sont réglables et peuvent aller jusqu'à la milliseconde. La figure 3.7 présente le principe de mesure. Le multiplexeur est activé par l'ordinateur (ou manuellement en appuyant sur le bouton STEP). Le premier relais de commutation est alors fermé, ce qui déclenche simultanément une impulsion sur la sortie *trigger*. Le multimètre est activé et effectue une mesure, stocke la donnée, puis renvoie un signal *trigger* au multiplexeur. Ce dernier ouvre alors le premier relais et ferme le deuxième, ainsi de suite jusqu'au dernier relais utilisé. Tant que l'opérateur n'intervient pas, le cycle recommence de la même manière.

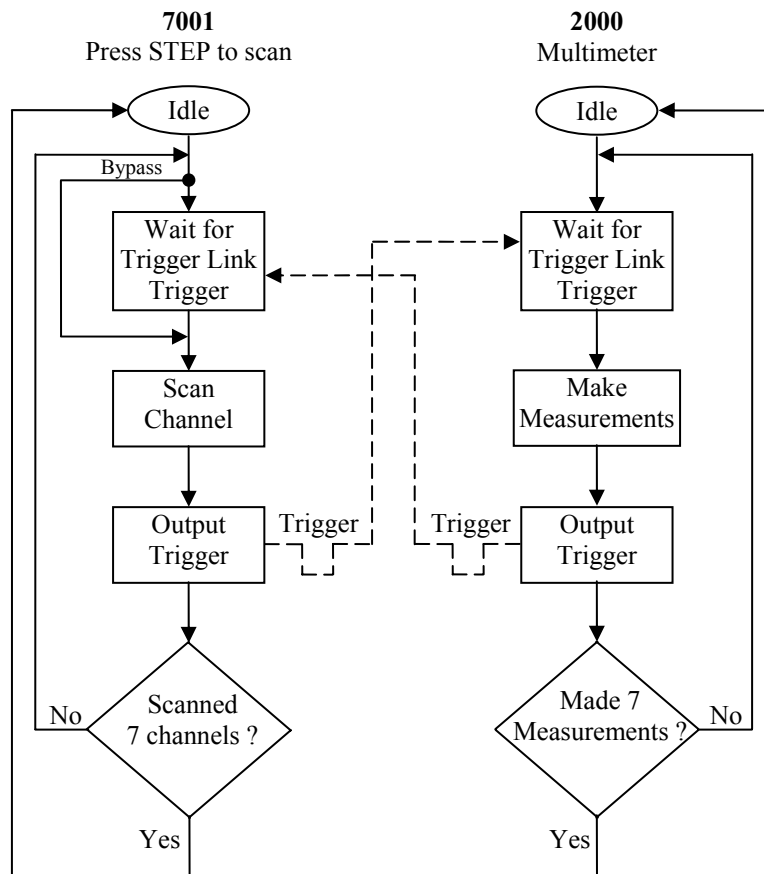


Figure 3.7 : Principe de déclenchement de la mesure par le signal *trigger*

Le pilotage des appareils de mesure est commandé par un programme écrit sous HP-VEE. Ce programme a été réalisé au cours de ce travail. Il permet de choisir le nombre de capteurs testés dans la matrice ainsi que les paramètres de mesure. Les réponses des capteurs sont visualisées en temps réel. Une image de l'interface du programme est montrée à la figure 3.8.

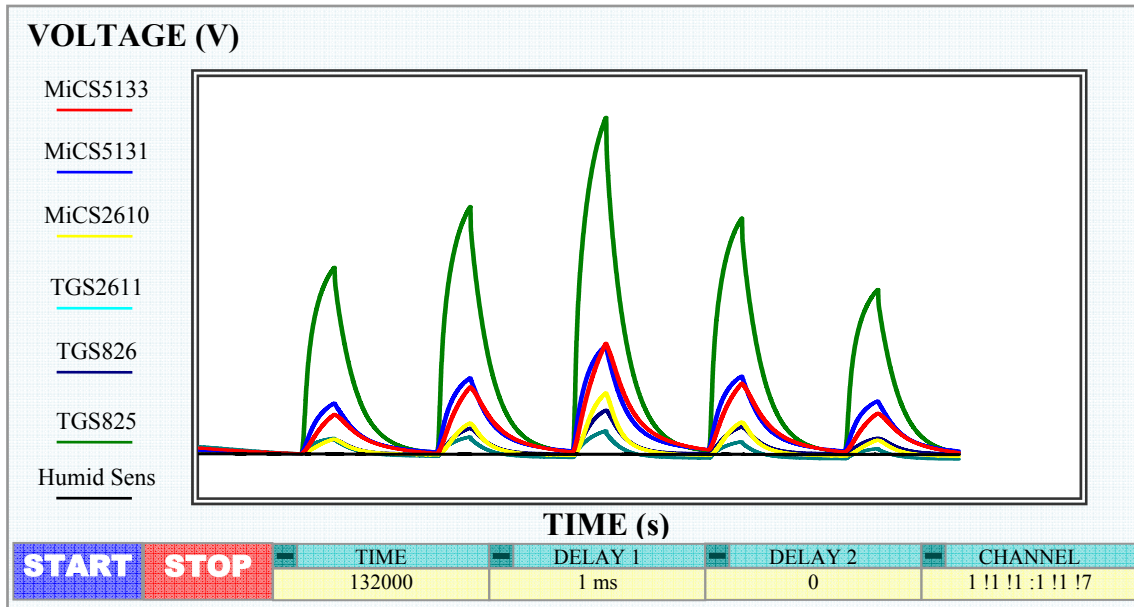


Figure 3.8 : Interface du programme d'acquisition des données

Les paramètres à renseigner sont :

START	:	Début de la mesure
STOP	:	Arrêt de l'acquisition des données
TIME	:	Durée de l'acquisition
DELAY 1	:	Délai entre deux mesures
DELAY 2	:	Délai entre deux cycles de mesure
CHANNEL	:	Choix des canaux de la carte de multiplexage du Keithley 7001

Le paramètre « CHANNEL » permet de choisir les canaux du multiplexeur, c'est-à-dire les capteurs à tester. Nous pouvons également modifier le temps d'arrêt entre deux mesures (DELAY1) et le temps d'arrêt entre deux cycles de mesure (DELAY2). Ces deux paramètres permettent de choisir le nombre de données enregistrées par unité de temps. Entre deux mesures successives d'un même capteur, il s'écoule une durée correspondant à $7 \times (DELAY1 + t_{ON}) + DELAY2$ avec un temps de fermeture du relais $t_{ON} = 3$ ms (figure 3.9). A cette durée, il faut ajouter le temps de transfert des données à l'ordinateur. Nous avons choisi les valeurs de $DELAY1 = 1$ ms et $DELAY2 = 0$ pour pouvoir prendre le plus de données possible. La durée totale entre deux mesures d'un même capteur est ainsi pratiquement d'une seconde.

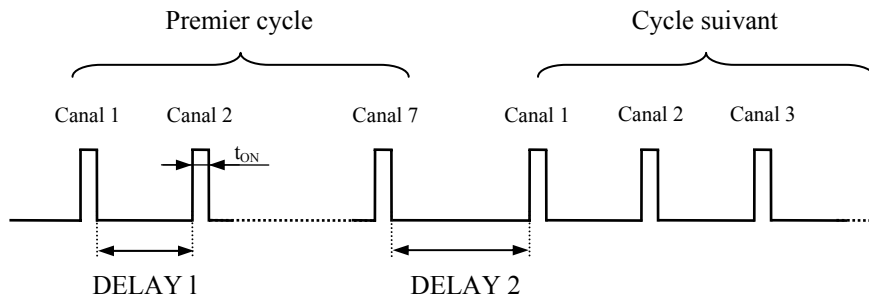


Figure 3.9 : Définition des paramètres de mesure

La résistance du capteur est calculée à partir de la tension V_{RL} (équation 3.1). Les données sont enregistrées dans un fichier au format texte. La figure 3.10 montre la structure du fichier.

Mercredi 01/juin/2004 12 :27 :42							
Capteurs : 6 capteurs TGS825/TGS826/TGS2611/MiCS2610/MiCS5131/MiCS5133							
Gaz : NH ₃ : 50/100/200/100/50 ppm							
Tension de polarisation : 2 V							

Temps	TGS825	TGS826	TGS2611	MiCS2610	MiCS5131	MiCS5133	Capt Humid
1.0754	1.5870	1.3285	1.2585	0.3860	0.7970	0.8448	1.7505
2.1559	1.5794	1.3120	1.2495	0.3876	0.7979	0.8449	1.7461
3.1090	1.5731	1.2979	1.2418	0.3888	0.7985	0.8448	1.7421
4.0779	1.5670	1.2840	1.2342	0.3900	0.7991	0.8447	1.7399
5.0469	1.5612	1.2703	1.2268	0.3911	0.7998	0.8448	1.7363
6.0000	1.5555	1.2568	1.2195	0.3924	0.8005	0.8448	1.7338
6.9690	1.5499	1.2434	1.2124	0.3937	0.8013	0.8447	1.7302
7.9369	1.5443	1.2302	1.2054	0.3949	0.8019	0.8448	1.7273
8.8899	1.5388	1.2173	1.1986	0.3960	0.8025	0.8448	1.7236
9.8590	1.5336	1.2046	1.1918	0.3972	0.8032	0.8449	1.7216
10.827	1.5282	1.1921	1.1852	0.3983	0.8037	0.8448	1.7187
11.780	1.5230	1.1798	1.1787	0.3994	0.8044	0.8447	1.7161
12.750	1.5180	1.1678	1.1723	0.4006	0.8049	0.8446	1.7136

Figure 3.10 : Exemple de fichier de données

3. Caractérisation des capteurs

Les capteurs sont caractérisés à leur température de chauffage nominale. Nous présentons dans cette partie les réponses des capteurs aux différents gaz. Les capteurs sont d'abord testés individuellement, puis ensemble dans une matrice.

3.1. Étude des capteurs

La figure 3.11 montre la réponse du capteur TGS826 sous différentes concentrations de NH_3 . La réponse du capteur est définie par le rapport R_{air} / R_{gaz} où R_{air} et R_{gaz} sont respectivement les résistances du capteur sous air (ligne de base) et sous gaz. La figure 3.11a montre que le capteur répond proportionnellement à la concentration du gaz et qu'il est suffisamment stable durant le test. Le temps d'exposition au gaz (10 minutes) est suffisamment long pour atteindre l'état d'équilibre, c'est à dire l'obtention d'un palier. Une durée de 10 minutes est nécessaire pour le retour à la ligne de base après exposition au gaz. Une autre réponse de ce capteur, sans retour à la ligne de base entre chaque exposition du gaz, est présentée à la figure 3.11b. Ce type de test permet de caractériser la réversibilité de la réponse du capteur. Comme il est montré sur ces figures, la réponse de ce capteur est suffisamment reproductible en présence de NH_3 . En effet, on trouve la même réponse lorsque le capteur est exposé à la même concentration de gaz.

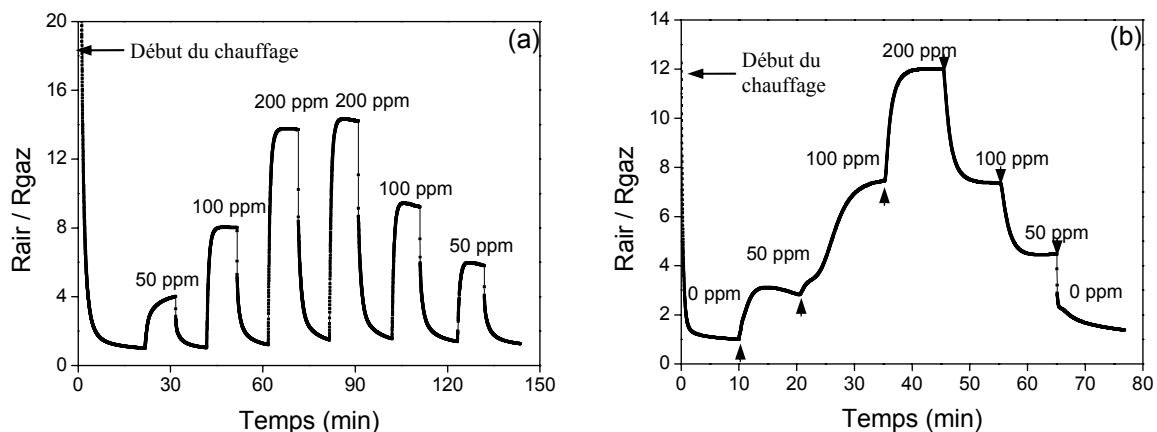


Figure 3.11 : Réponse du capteur TGS826 sous différentes concentrations de NH_3 : (a) avec retour à la ligne de base et (b) sans retour à la ligne de base

Pour les autres capteurs, nous obtenons des réponses similaires, seule la valeur du rapport de résistance R_{air} / R_{gaz} change. Par exemple, la figure 3.12 montre les réponses de deux capteurs MiCS en présence de différentes concentrations de NH_3 . Les capteurs MiCS sont moins sensibles à NH_3 que les capteurs Figaro (figure 3.11). Néanmoins, leurs réponses pendant le même test sont suffisamment reproductibles.

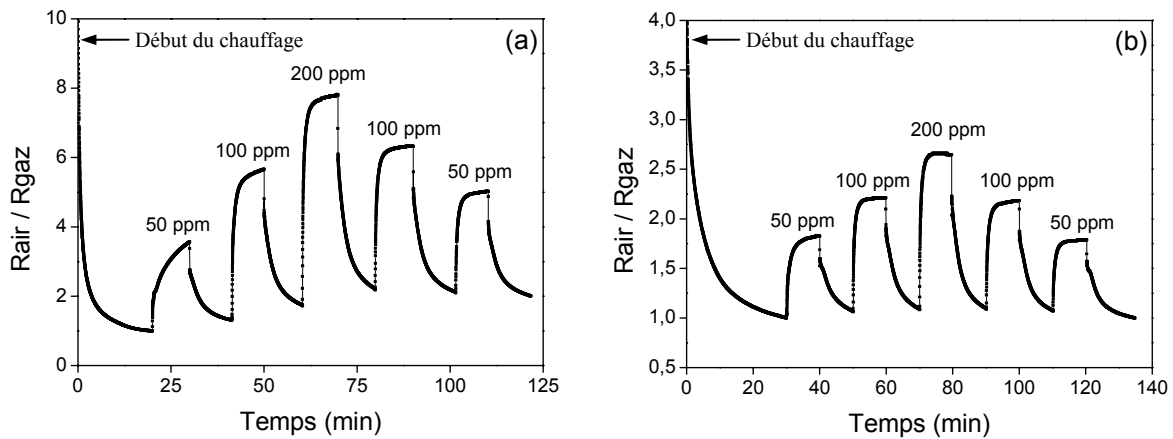


Figure 3.12 : Réponses des capteurs de MiCS en présence de différentes concentrations de NH₃ : (a) MiCS2610 et (b) MiCS5131

La réponse du capteur TGS826 en fonction de la concentration de gaz est montrée à la figure 3.13 pour une concentration variant de 5 ppm à 200 ppm. Nous obtenons une réponse classique de ce type de capteur (cf. § 4.3.3 du chapitre I), avec une loi de variation donnée par la relation : $R_{air} / R_{gaz} = 0,76 \times [NH_3]^{0,58}$.

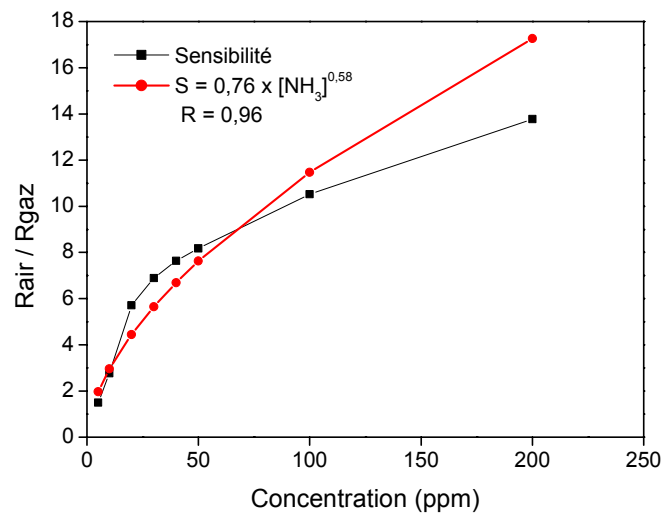


Figure 3.13 : Réponse du capteur TGS826 en fonction de la concentration de gaz

La réponse du capteur TGS826 à trois gaz réducteurs (NH₃, C₂H₂, H₂S) sous différentes concentrations (50, 100, 200 ppm) est présentée à la figure 3.14. Ce capteur est suffisamment sensible à ces trois gaz. Il est également suffisamment stable pendant la durée de test. Le temps d'exposition au gaz est de 10 minutes et le capteur retrouve sa ligne de base après l'évacuation du gaz testé. Par contre, la sélectivité est insuffisante. Par exemple, on

obtient la même réponse à 50 ppm de H_2S , à 200 ppm de NH_3 et à 100 ppm de C_2H_2 . Comme déjà développé au chapitre I, le mécanisme de détection des capteurs MOX explique cette faible sélectivité.

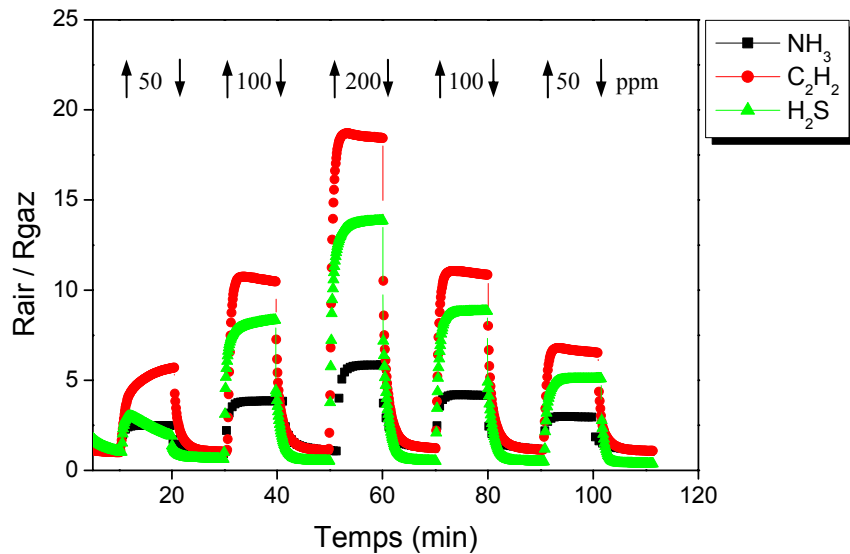


Figure 3.14 : Réponses du capteur TGS826 à trois gaz de test : NH_3 , C_2H_2 et H_2S

3.2. Étude de la matrice

3.2.1. Réponses de la matrice aux gaz

La matrice est composée de six capteurs (TGS825, TGS826, TGS2611, MiCS2610, MiCS5131 et MiCS5133). La concentration de chaque gaz de test varie de 50 ppm à 200 ppm. Le temps d'exposition au gaz est de 10 minutes. A chaque test, nous répétons deux fois l'exposition à 50 ppm et à 100 ppm dans le but de vérifier la reproductibilité des capteurs. La figure 3.15 présente la tension mesurée des six capteurs de la matrice en présence de différentes concentrations de CO (50, 100 et 200 ppm). Les réponses aux autres gaz sont similaires : par exemple, la figure 3.16 présente les réponses à NH_3 . Ces deux figures (figure 3.15 et figure 3.16) montrent également la stabilité des capteurs : le signal retrouve la ligne de base en l'absence du gaz de test. On remarque que le palier n'est pas atteint au bout d'une exposition au gaz de 10 minutes car le volume de l'enceinte contenant la matrice de capteurs est plus important que celui de l'enceinte utilisée dans la caractérisation précédente.

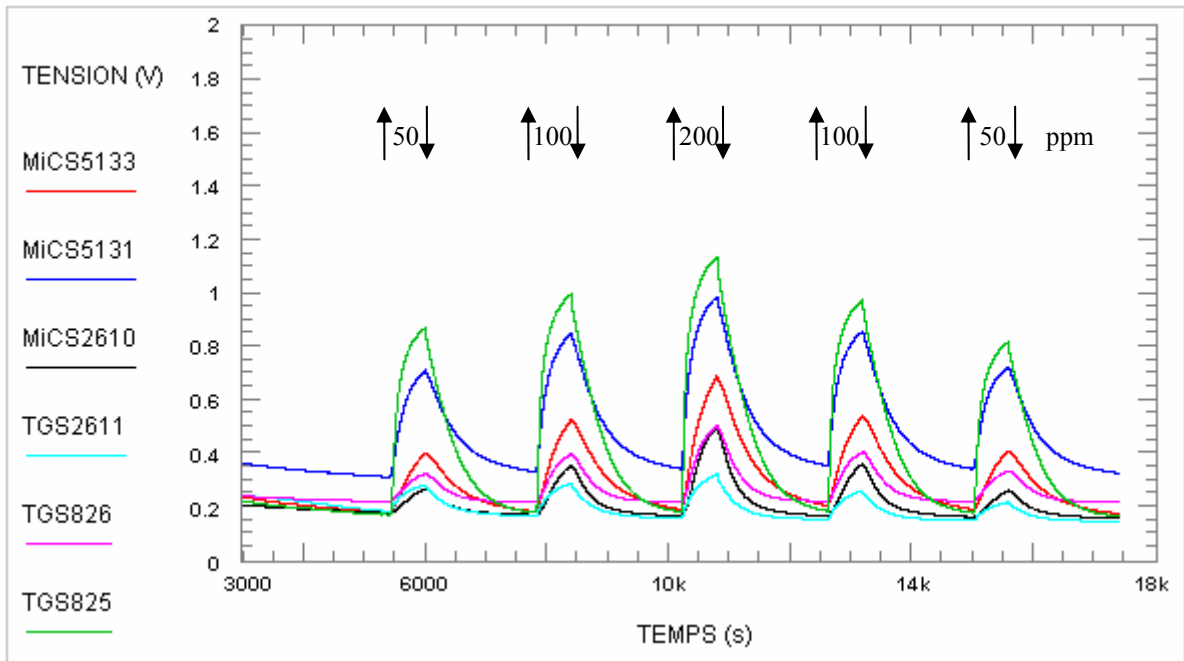


Figure 3.15 : Tension des six capteurs de la matrice en présence de différentes concentrations de CO

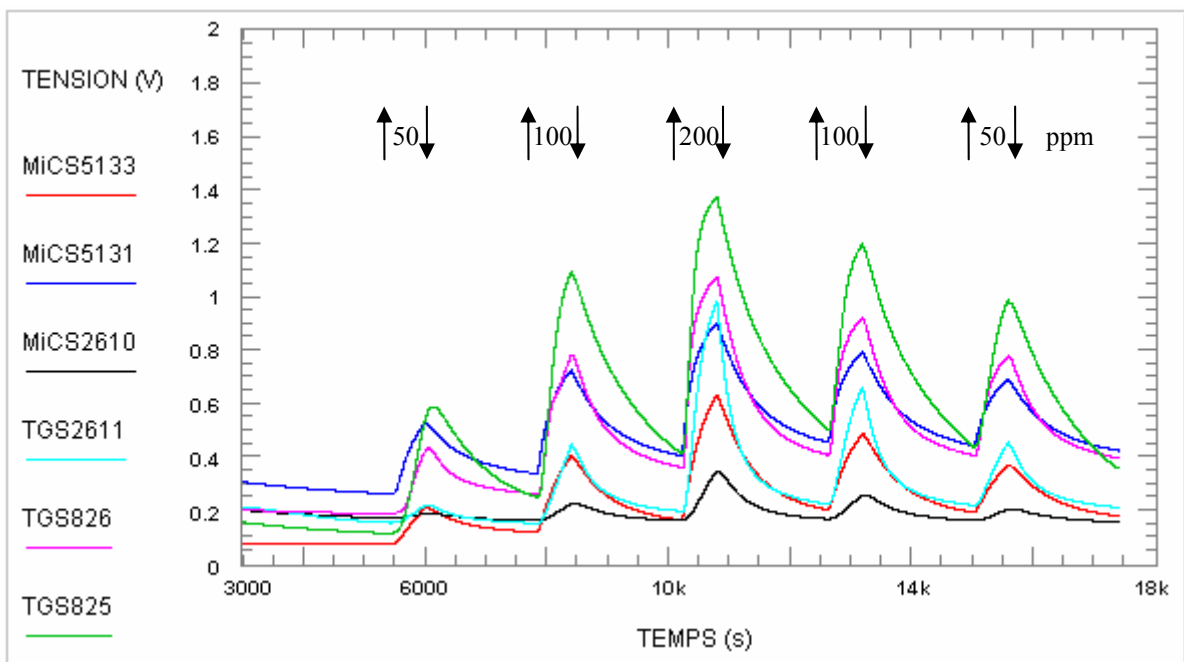


Figure 3.16 : Tension des six capteurs de la matrice en présence de différentes concentrations de NH₃

Les réponses des six capteurs de la matrice en présence de quatre gaz réducteurs (CO , NH_3 , H_2S et C_2H_2) sont présentées à la figure 3.17. La concentration de chaque gaz varie entre 50 ppm et 200 ppm. Le manque de sélectivité de chaque capteur utilisé est à nouveau montré sur cette figure.

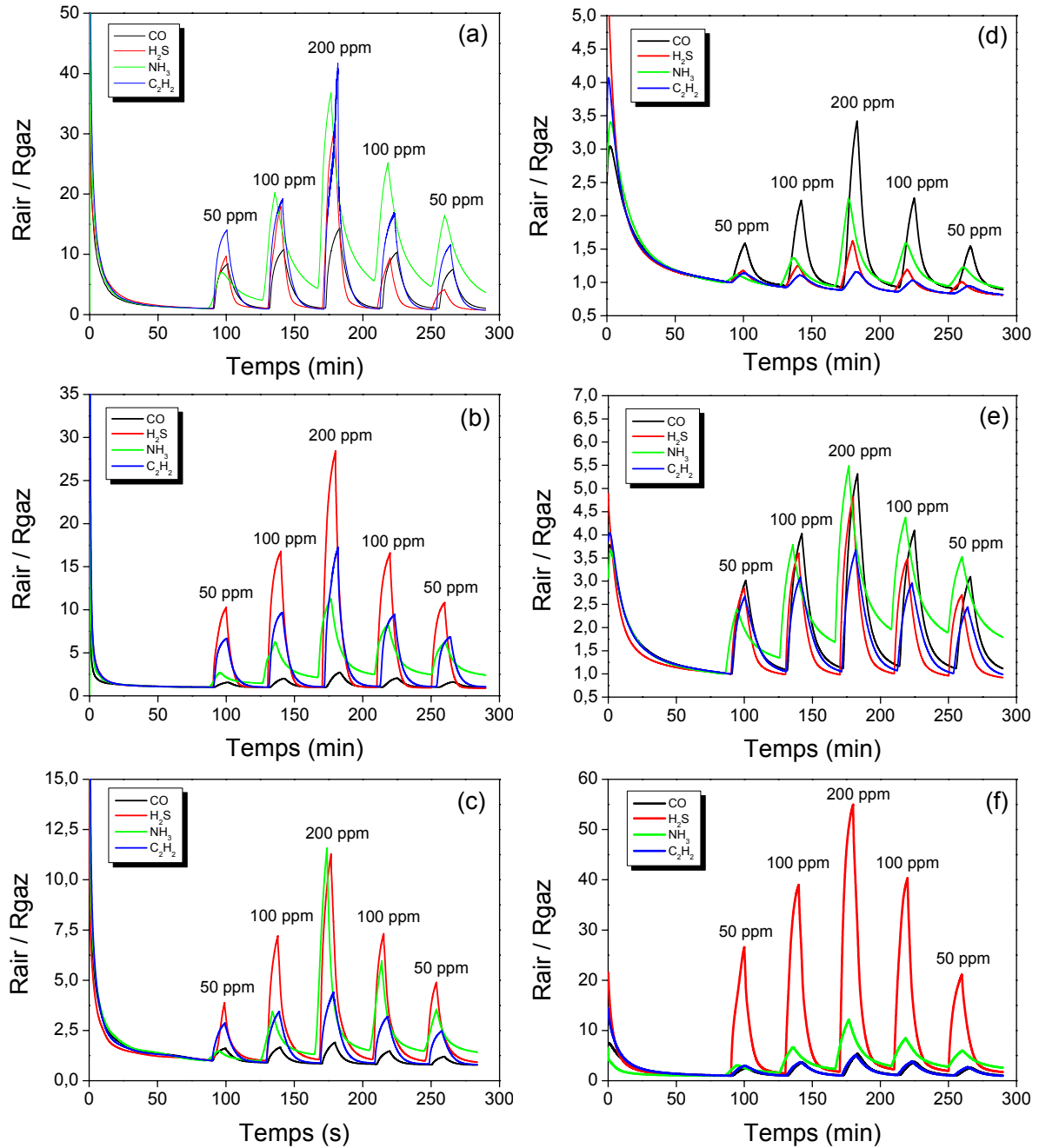


Figure 3.17 : Réponses des six capteurs de la matrice en présence de quatre gaz réducteurs : (a) TGS825, (b) TGS826, (c) TGS2611, (d) MiCS2610, (e) MiCS5131 et (f) MiCS5133

Les rapports de résistance R_{air} / R_{gaz} des six capteurs de la matrice, déterminée d'après les mesures présentées à la figure 3.17, sont montrés pour CO (figure 3.18a) et pour C₂H₂ (figure 3.18b). La réponse des capteurs est suffisamment reproductible pendant le même test : on obtient une valeur pratiquement identique pour les mêmes concentrations de gaz.

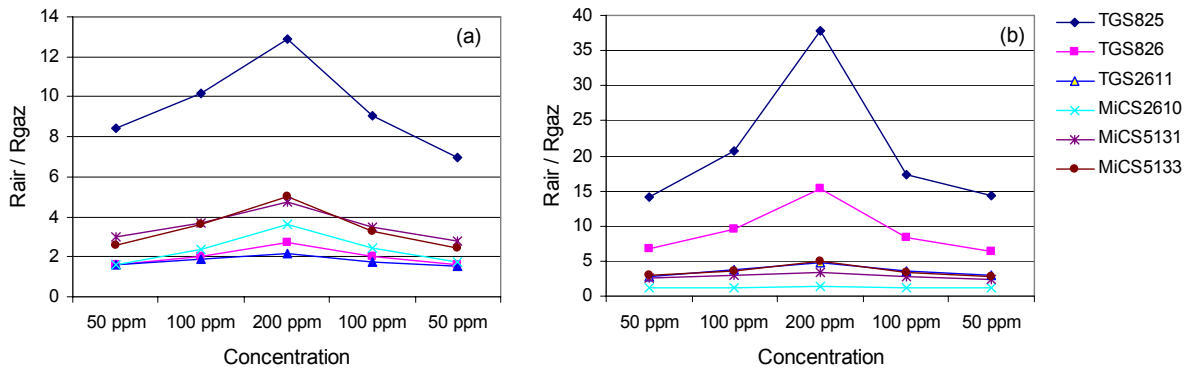


Figure 3.18 : Réponses des six capteurs en fonction de la concentration de : (a) CO et (b) C₂H₂

La figure 3.19 montre, à titre d'exemple, l'ensemble des réponses du capteur TGS2611 en présence des cinq gaz de test. Nous obtenons des résultats similaires avec les autres capteurs.

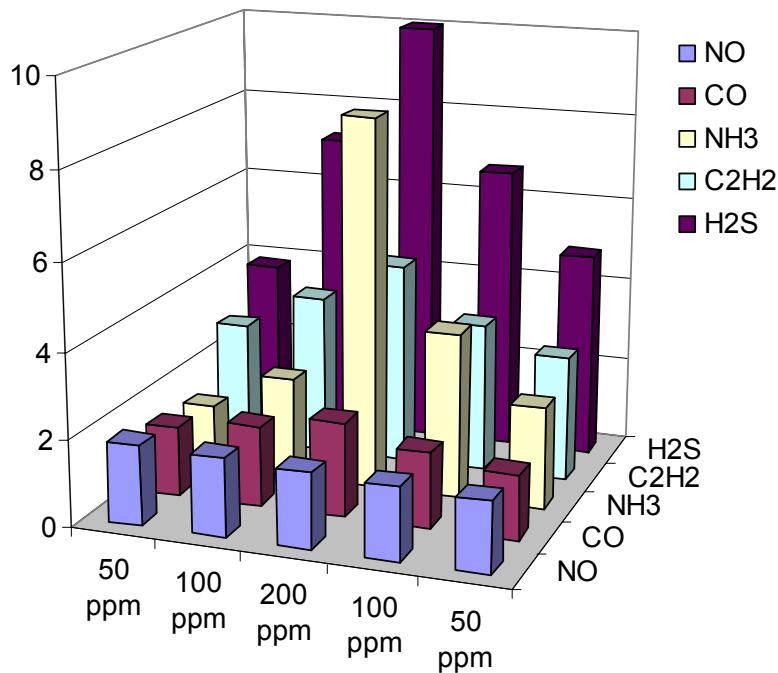


Figure 3.19 : Réponses du capteur TGS2611 en présence de cinq gaz de test sous différentes concentrations

Les courbes de réponse des six capteurs sont présentées à la figure 3.20 pour les quatre gaz réducteurs que nous avons testés (H_2S , CO , C_2H_2 et NH_3). Nous avons choisi de ne pas présenter la réponse des capteurs en présence de NO car il se transforme dans l'air en NO_2 . La réponse des capteurs à NO_2 est très différente des réponses aux autres gaz. Le détail des mécanismes intervenant en présence de ce gaz sera développé au chapitre IV.

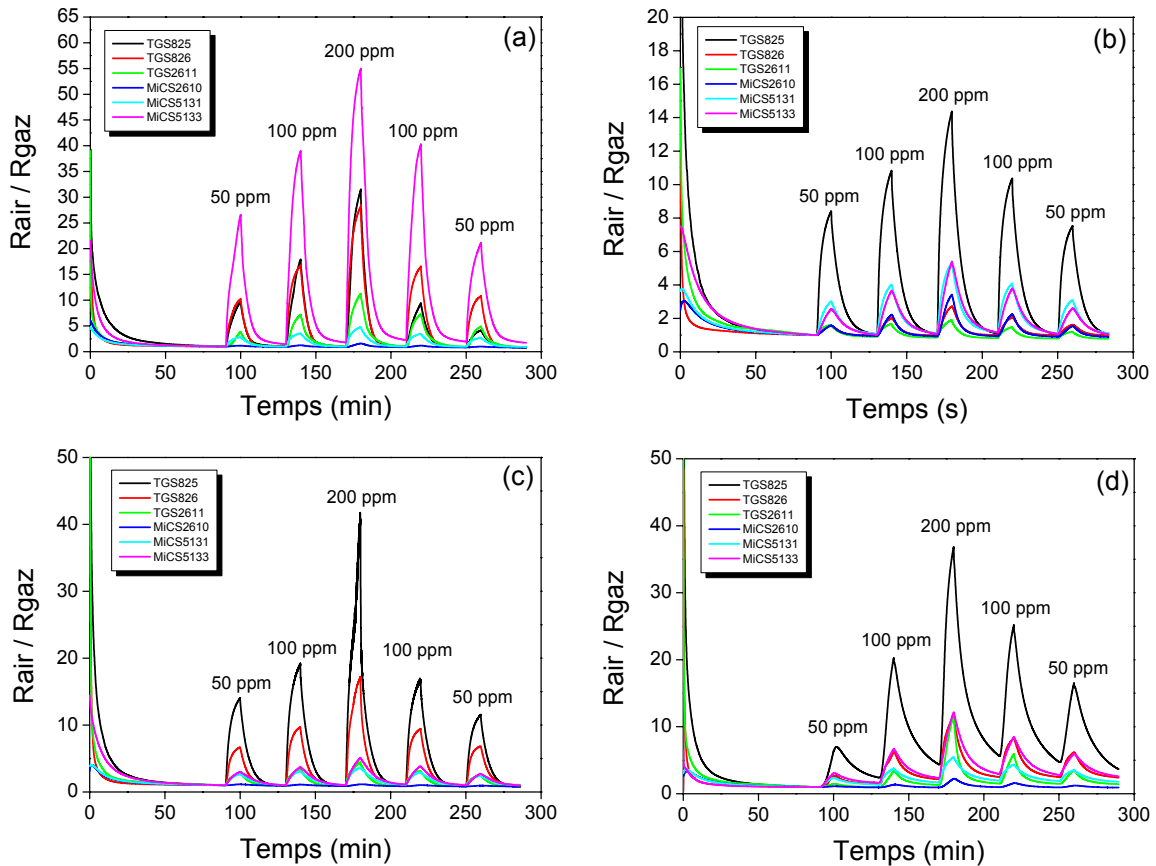


Figure 3.20 : Réponse des six capteurs sous : (a) H_2S , (b) CO , (c) C_2H_2 et (d) NH_3

3.2.2. Définition de la signature de la matrice

La réponse croisée est la réponse des six capteurs exposés simultanément à un gaz donné. Elle joue un rôle très important dans le concept du nez électronique (cf. chapitre II). La signature de la matrice pour chaque gaz est la réponse croisée des capteurs. Un exemple de signatures pour différents gaz est présenté à la figure 3.21. On constate sur cette figure que l'on obtient bien une signature spécifique à chaque gaz.

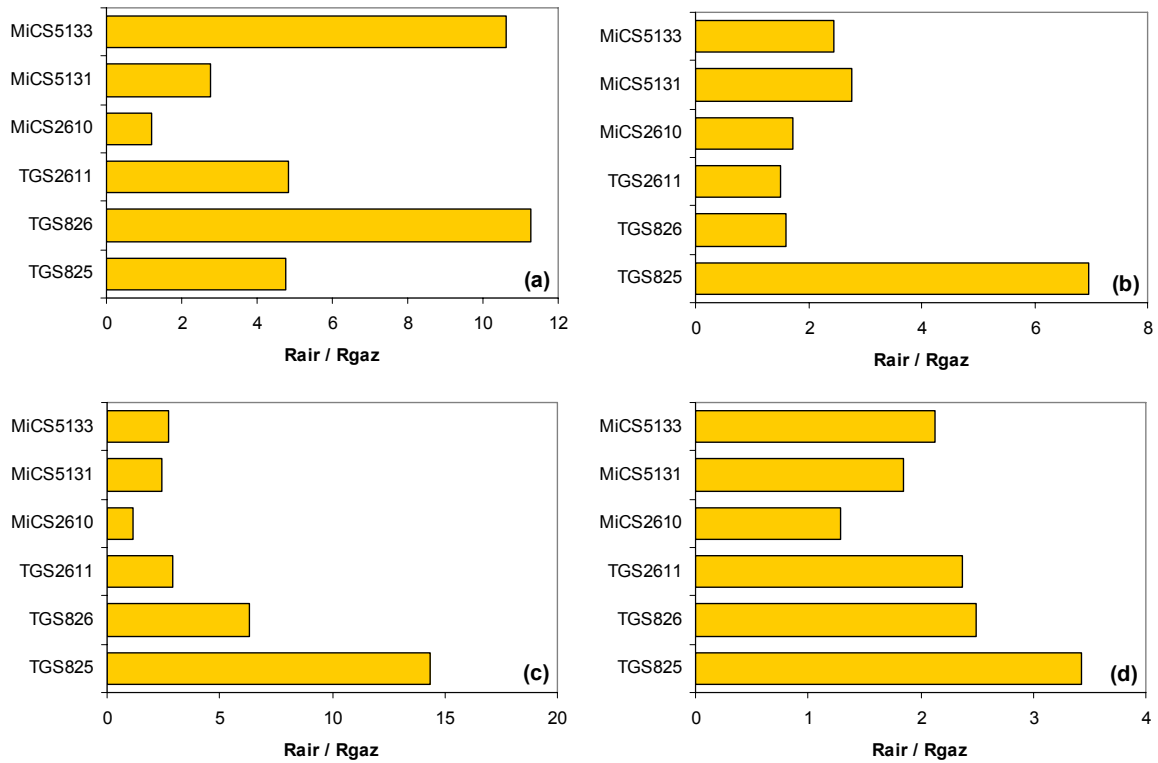


Figure 3.21 : Signature de la matrice pour : (a) H₂S, (b) CO, (c) C₂H₂ et (d) NH₃ (50 ppm pour chaque gaz)

3.3.3. Étude de la reproductibilité des mesures

Dans le but d'évaluer la reproductibilité des mesures, nous avons répété, dans les mêmes conditions de test, une série de mesure toutes les semaines pendant 3 mois. La concentration des quatre gaz de test (C₂H₂, NH₃, H₂S et CO) est fixée à 100 ppm. La figure 3.22 montre l'évolution de la réponse des capteurs sur cette durée. Les capteurs sont suffisamment stables avec certains gaz (CO et NH₃) pendant trois mois. Cependant, ils le sont moins avec le H₂S. En effet, la valeur de l'écart-type pour ce gaz est la plus grande (tableau 3.3). On remarque également que la dérive des mesures varie selon les capteurs.

Tableau 3.3 : Ecart-type des mesures des six capteurs sur une période de trois mois

	TGS825	TGS826	TGS2611	MiCS2610	MiCS5131	MiCS5133
C ₂ H ₂	6,11	1,30	0,23	0,02	0,42	0,54
NH ₃	2,97	0,29	0,35	0,09	0,09	0,16
H ₂ S	6,86	2,43	0,92	0,06	0,29	2,72
CO	1,94	0,17	0,09	0,38	0,32	0,53

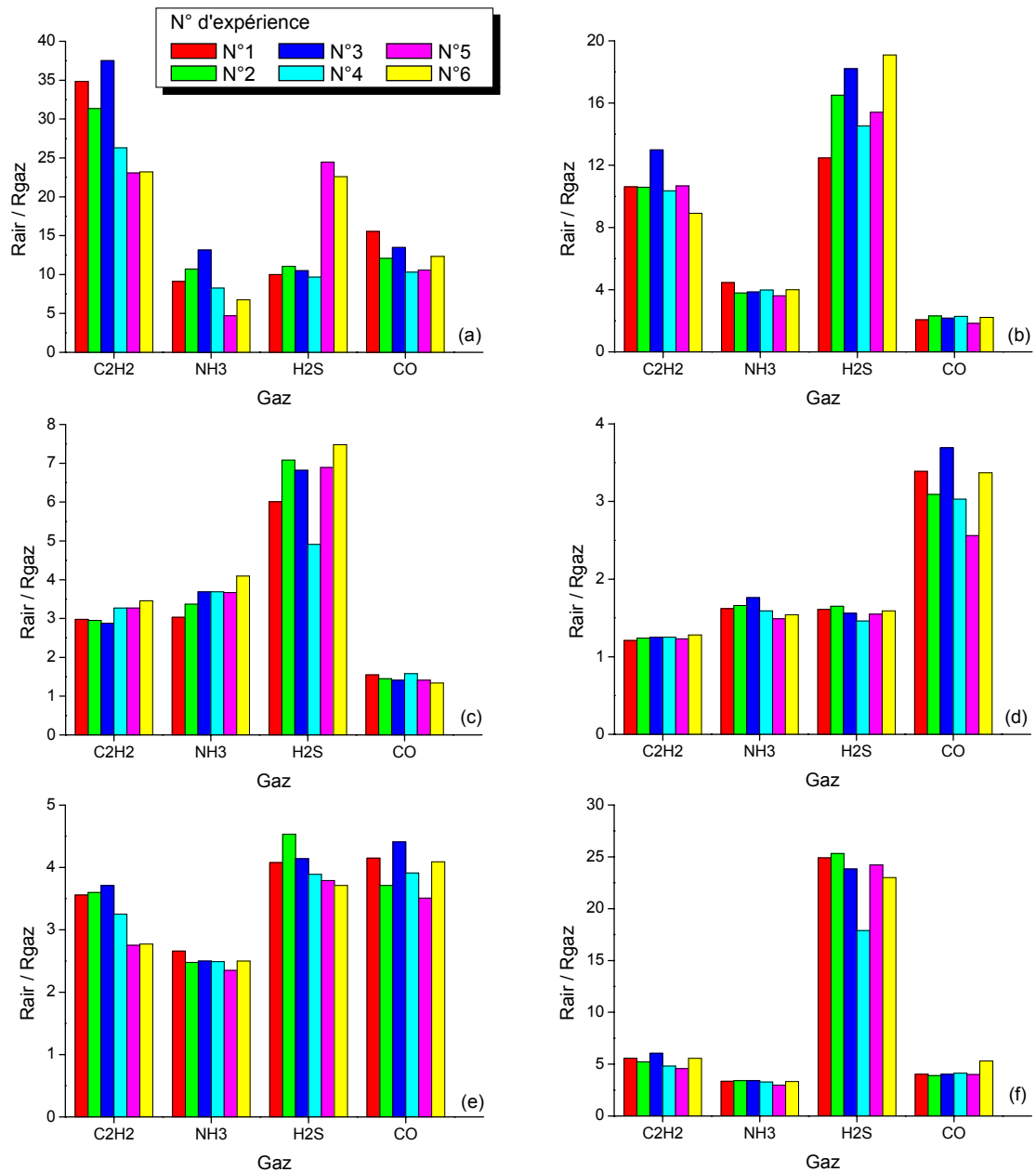


Figure 3.22 : Evolution de la réponse des six capteurs de la matrice sur une durée de 12 semaines : (a) TGS825, (b) TGS826, (c) TGS2611, (d) MiCS2610, (e) MiCS5131 et (f) MiCS5133

4. Conclusion

Nous avons présenté les principaux éléments du système d'analyse des gaz dans ce chapitre. Le banc de test mis en œuvre permet de caractériser simultanément jusqu'à sept capteurs. Les capteurs peuvent fonctionner soit en mode isotherme, soit en modulation thermique. Les applications de notre système concernent principalement la pollution environnementale et la sécurité. Nous avons choisi cinq gaz de test qui sont l'ammoniac, l'hydrogène sulfuré, le monoxyde de carbone, le monoxyde d'azote et l'acétylène. Les concentrations étudiées sont inférieures à 200 ppm. Quatre d'entre eux sont des gaz réducteurs et mettent bien en évidence l'absence de sélectivité des capteurs MOX. Nous avons choisi le logiciel Statistica pour effectuer le traitement des données.

Une partie de ce chapitre a été consacrée à la caractérisation électrique des capteurs en présence des cinq gaz mentionnés ci-dessus, les capteurs fonctionnant à leur température nominale. Bien que ces capteurs possèdent des avantages (facilité de mise en œuvre, robustesse, taille réduite, peu coûteux...), nous avons vu que leur sélectivité reste un des points faibles. La signature de la matrice est constituée par les réponses des capteurs. L'ensemble des signatures sera utilisé comme données expérimentales pour l'analyse multivariable.

CHAPITRE IV

Analyse des gaz en mode isotherme

1. Introduction

Un capteur chauffé successivement à différentes températures peut être considéré comme plusieurs capteurs fonctionnant à des températures constantes. Ainsi, la réponse d'un capteur à plusieurs températures constitue une signature que l'on espère spécifique à un gaz donné. En effet, à une température donnée, un capteur peut être plus sensible à un gaz que les autres capteurs de la matrice. Cette procédure permet d'améliorer la sélectivité de la matrice.

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrirons la recherche du mode opératoire optimal. Ensuite, nous présenterons les résultats de classification et d'identification des gaz purs. Dans la troisième partie, la quantification de différentes concentrations de gaz purs sera présentée et discutée. Enfin, la quatrième partie de ce chapitre sera consacrée à la quantification de mélanges de CO et de NO.

2. Optimisation du mode opératoire

Pour avoir le plus d'information possible, nous allons utiliser les capteurs à différentes températures. La question posée est : combien de températures faut-il pour pouvoir distinguer au mieux les gaz ? Dans cette partie, nous décrivons les procédures de test que nous avons mises en œuvre pour optimiser la classification de gaz.

2.1. Paliers de température décroissants et croissants

La matrice est composée de quatre capteurs Figaro (TGS825, TGS826, TGS2611 et TGS2442) et de deux capteurs MiCS (MiCS2610 et MiCS5131). Les courbes de température-tension de chauffage données par les constructeurs permettent de choisir les températures de chaque capteur. La température de chaque capteur varie de 250°C à 500°C avec un pas de 50°C. La procédure de test est illustrée à la figure 4.1.

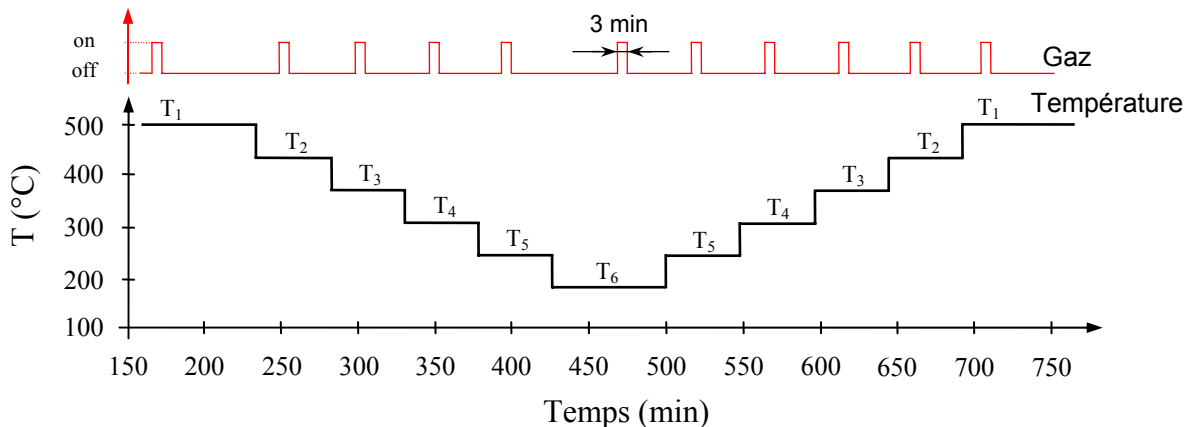


Figure 4.1 : Premier profil de température de chauffage appliqué à chaque capteur

Le cycle de température de chauffage des capteurs consiste en deux étapes : la descente puis la montée en température. Les capteurs sont d'abord stabilisés à la température maximale T_1 pendant 150 minutes puis exposés au gaz pendant 3 minutes. Ils sont ensuite maintenus à cette température pendant la durée de la désorption du gaz. Un temps de l'ordre de 30 minutes sous air est nécessaire pour retrouver la ligne de base. Puis, le chauffage est réglé à la température suivante T_2 pendant la même durée que pour T_1 . Ce cycle est répété autant de fois qu'il y a de températures de fonctionnement choisies (six à la figure 4.1). Après

le chauffage à la température la plus basse, on recommence la même procédure avec les températures croissantes, de T_6 à T_1 . Les quatre gaz de test sont H_2S , NH_3 , C_2H_2 et NO avec une concentration de chaque gaz de 100 ppm.

La figure 4.2 montre la réponse du capteur TGS826 en présence de 100 ppm de H_2S . Le capteur est testé avec six températures décroissantes de T_1 à T_6 , puis cinq températures croissantes de T_5 à T_1 . Chaque capteur a une réponse plus ou moins importante à une température donnée. On obtient des réponses similaires avec les autres capteurs et les autres gaz. Le changement de température entraîne une variation rapide de la résistance des capteurs, observable sur cette figure. Ensuite, toujours sous air, la réponse du capteur est due, d'une part, à la quantité de gaz non désorbée et, d'autre part, à la sensibilité du capteur qui dépend de la température. En effet, la figure 4.3a montre les courbes de R_{air}/R_{gaz} en fonction de la température de fonctionnement des six capteurs de la matrice en présence de 100 ppm de H_2S . On remarque que le capteur a une réponse plus importante à basse température, mais le temps de désorption (temps de recouvrement) est très long. Il y a donc un compromis à faire entre la sensibilité et le temps de recouvrement pour le choix des températures.

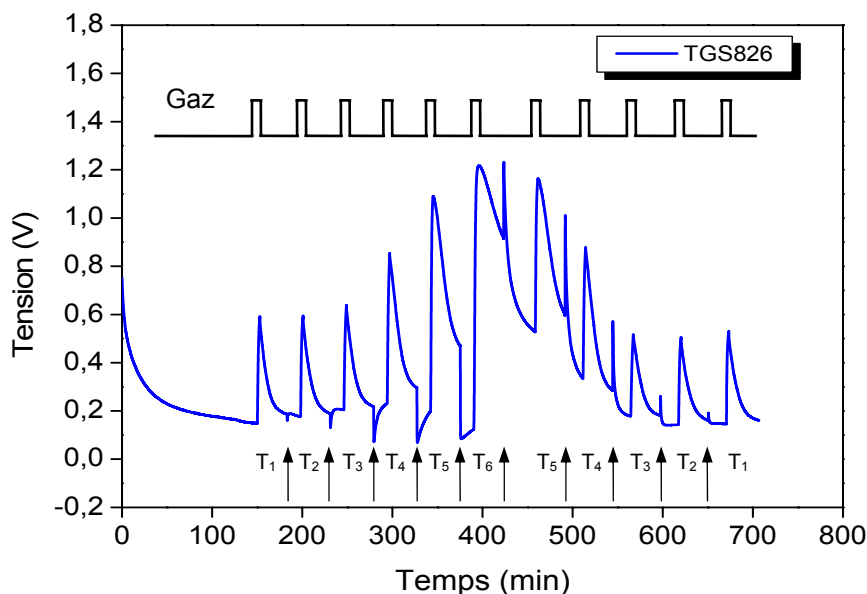


Figure 4.2 : Réponse du capteur TGS826 en présence de 100 ppm de H_2S pendant un cycle de chauffage

Des courbes similaires sont obtenues pour les autres gaz réducteurs NH_3 , C_2H_2 et CO . Par contre, en présence de 100 ppm de NO (figure 4.3b), les capteurs ont un comportement

inverse. Comme déjà mentionné dans le chapitre III, ce gaz se transforme dans l'air en NO_2 , qui est un gaz oxydant.

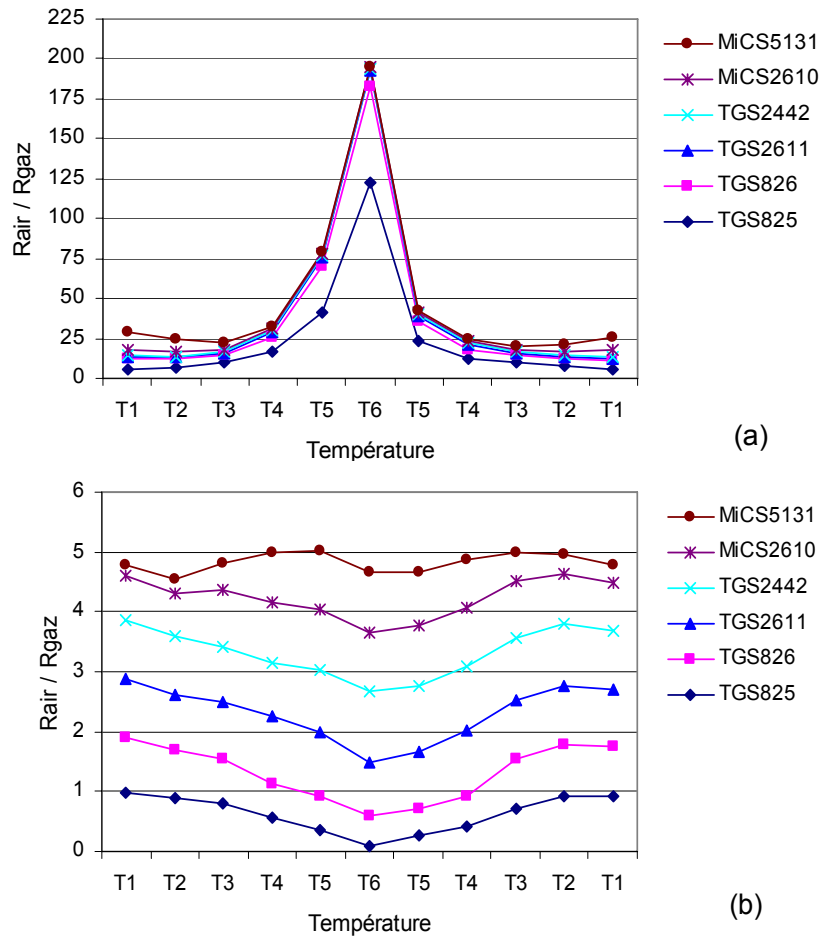


Figure 4.3 : Réponses des six capteurs en fonction de la température pendant un cycle de température en présence de : (a) 100 ppm de H_2S et (b) 100 ppm de NO

Les rapports de résistance sous air et sous gaz pour chaque gaz et pour chaque capteur sont collectés dans une matrice pour être traités par analyse en composantes principales. La matrice est composée de 44 lignes (11 températures \times 4 gaz) et de 6 colonnes (6 capteurs). La figure 4.4 montre le résultat de l'analyse. Les points de projection correspondant aux gaz sont dispersés et il est impossible de classifier les quatre gaz. Pour analyser ce résultat, les températures de chauffage correspondant à la détection de H_2S sont reportées sur la figure 4.4. On constate tout d'abord que les points de projection correspondant à la même température, pendant les paliers décroissants et croissants, se trouvent juxtaposés, ce qui confirme la reproductibilité de la mesure en fonction de la température et indique que seules les températures décroissantes ou croissantes sont nécessaires pour la classification. D'autre part, les points de projection liés aux basses températures sont plus dispersés que ceux

correspondants aux hautes températures. Les données correspondantes aux basses températures, trop dispersées les unes des autres, n'apportent pas d'information et perturbent la classification. Elles doivent donc être enlevées de la matrice de données.

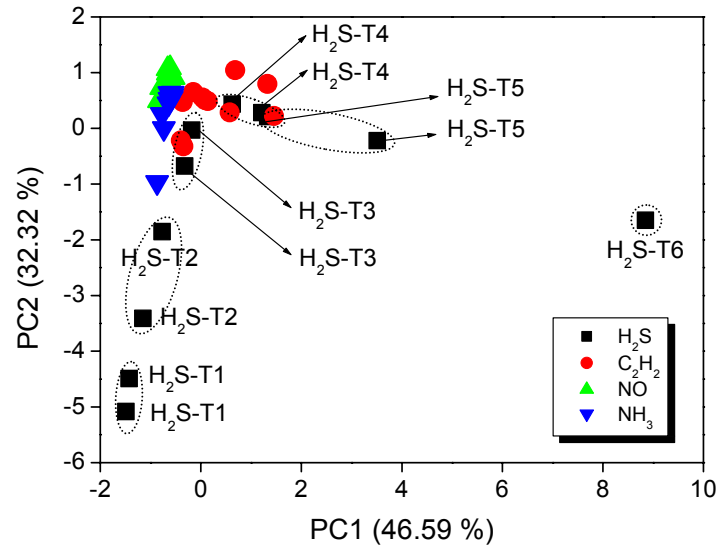


Figure 4.4 : Classification des quatre gaz sur un plan PC1-PC2

Les figures 4.5a et 4.5b présentent les analyses PCA en prenant respectivement les données des quatre températures $T_4 = 350^\circ C$ à $T_1 = 500^\circ C$ et des trois températures $T_3 = 400^\circ C$ à $T_1 = 500^\circ C$. La classification des quatre gaz est améliorée par rapport à l'analyse précédente en retenant quatre températures (figure 4.5a) car les points de projection sont mieux regroupés en quatre zones. Avec seulement trois températures de fonctionnement proches de la température nominale, on obtient une classification correcte des quatre gaz (figure 4.5b).

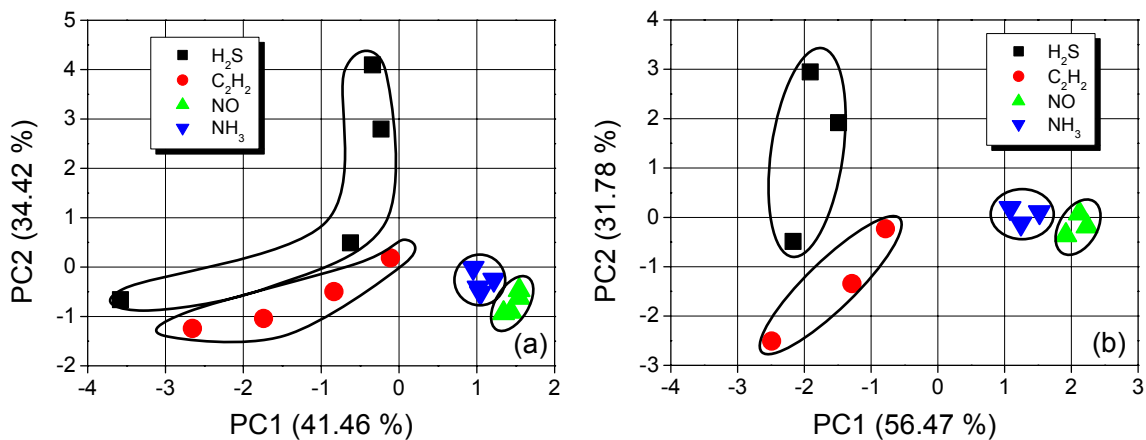


Figure 4.5 : Classification des quatre gaz avec : (a) quatre et (b) trois températures de chauffage des capteurs

2.2. Paliers de température croissants

La vitesse de désorption dépend de la température de fonctionnement des capteurs. De ce fait, la durée de mesure de la première méthode est importante car la désorption gazeuse se fait à chaque température de chauffage. Ce temps est plus long (plus de 30 minutes) à basse température qu'à la température maximale de fonctionnement. Pour réduire ce temps, une autre méthode de chauffage des capteurs, illustrée à la figure 4.6, est mise en œuvre. Les capteurs sont d'abord maintenus à la température maximale T_1 pendant 100 minutes pour obtenir une ligne de base stable. Ensuite, la température de chauffage de chaque capteur est réglée à la température souhaitée (par exemple T_5 sur la figure). A cette température, seulement 15 minutes suffisent pour obtenir une ligne de base stable, car le capteur a déjà été stabilisé à la température plus élevée T_1 . Les capteurs sont exposés aux gaz pendant trois minutes, puis ils sont exposés à l'air pendant cinq minutes à cette température. Pour améliorer la désorption, la température des capteurs est réglée à la température maximale T_1 pendant 15 minutes avant de recommencer un cycle identique pour les températures suivantes.

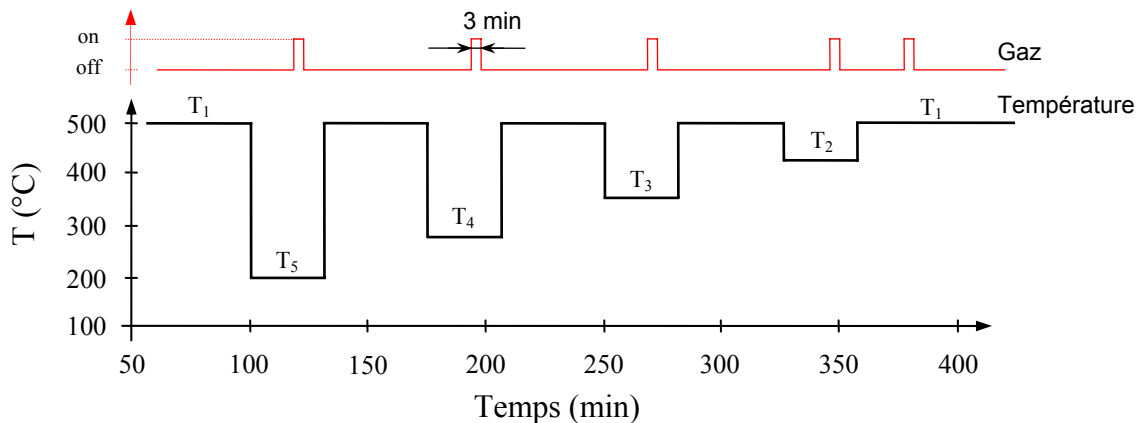


Figure 4.6 : Deuxième profil de température de chauffage appliqué à chaque capteur

Les quatre gaz de test sont toujours H_2S , NH_3 , C_2H_2 et NO avec une concentration de 100 ppm. La figure 4.7 présente une réponse typique du capteur TGS2611 en présence de 100 ppm de H_2S pendant un cycle de cinq températures de chauffage. La figure 4.8 présente les réponses des six capteurs (R_{air}/R_{gaz}) en présence de 100 ppm de NH_3 (figure 4.8a) et de 100 ppm de NO (figure 4.8b). En utilisant la température maximale de chauffage pendant la désorption, on réduit nettement le temps de retour à la ligne de base. Par exemple, pour le capteur TGS2611 en présence de H_2S à T_5 , le temps de recouvrement passe de 30 minutes,

avec le premier profil de température, à 15 minutes. Le temps total de procédure s'en trouve réduit.

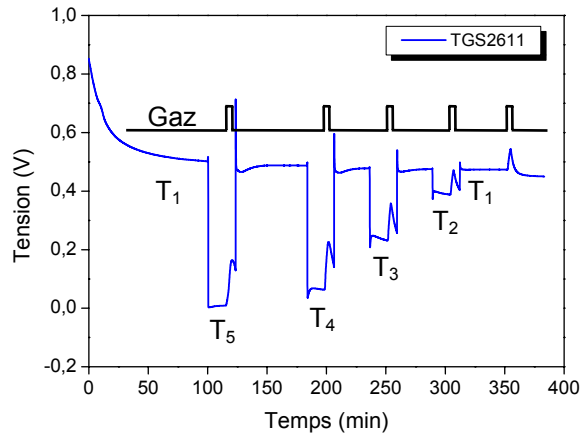


Figure 4.7 : Réponse du capteur TGS2611 en présence de 100 ppm de H_2S avec cinq températures de chauffage différentes

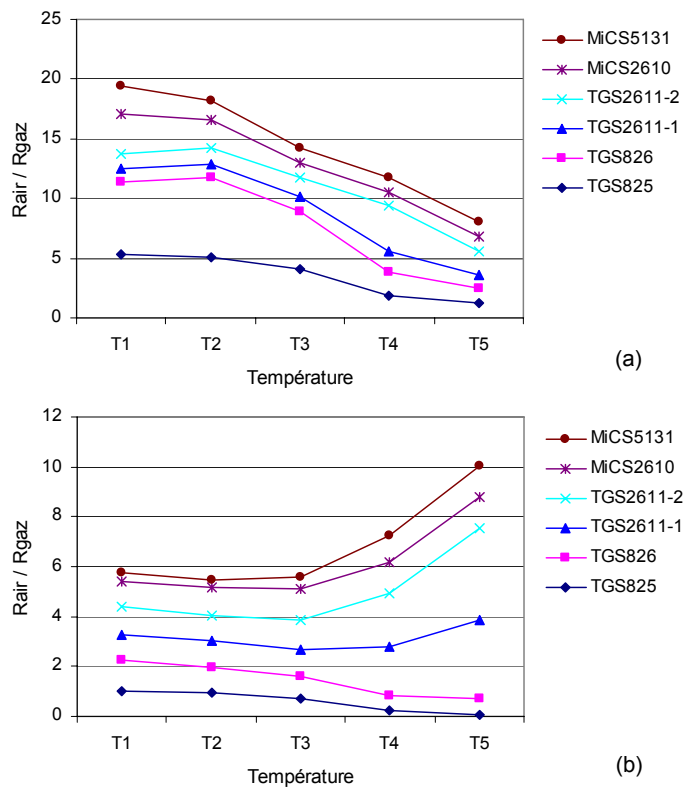


Figure 4.8 : Réponses des six capteurs en fonction de la température de chauffage en présence de : (a) 100 ppm de NH_3 et (b) 100 ppm de NO

On constitue maintenant une nouvelle matrice avec les données R_{air} / R_{gaz} de la même manière que précédemment. La matrice est composée de vingt lignes (5 températures \times 4 gaz) et de six colonnes (6 capteurs). La comparaison des résultats de classification des quatre gaz de test est présentée à la figure 4.9 avec cinq températures (figure 4.9a) et avec trois

températures (figure 4.9b). On obtient une classification correcte des quatre gaz en utilisant les données correspondantes aux trois températures de chauffage (figure 4.9b). Les quatre gaz sont clairement regroupés dans quatre zones différentes. La somme totale de la variance de deux premières composantes principales est de 86 %, ce qui signifie que le plan constitué par les deux premières composantes principales est suffisamment représentatif pour la classification de ces quatre gaz.

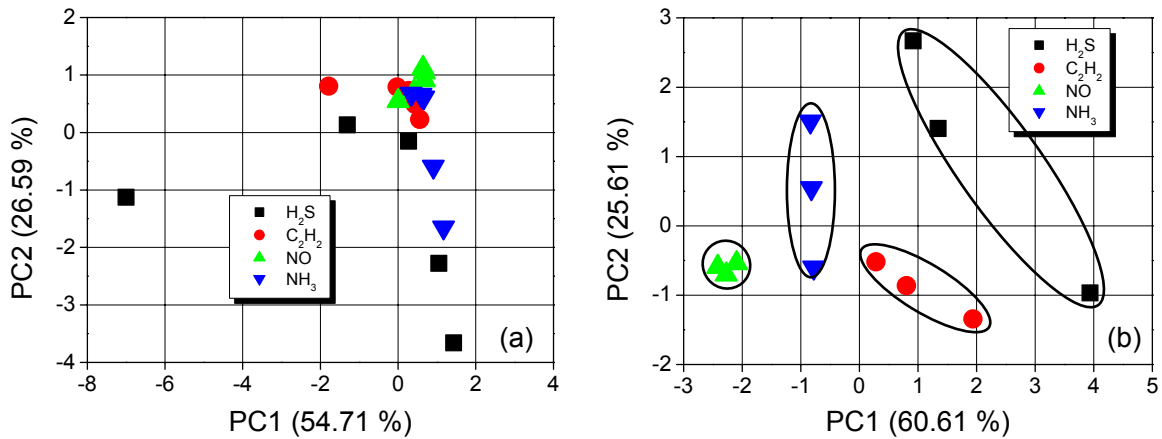


Figure 4.9 : Classification des quatre gaz par PCA en utilisant : (a) cinq températures (T₅ à T₁) et (b) trois températures (T₃ à T₁)

Une variante de cette méthode de chauffage est montrée à la figure 4.10. Chaque température de fonctionnement est répétée deux fois dans le but d'obtenir plus de données pour chaque gaz de test et de prendre en compte la répétabilité imparfaite des capteurs. Le temps d'exposition aux gaz est de 10 minutes afin d'obtenir le palier de la réponse du capteur. Un exemple de réponse du capteur TGS825 en présence de 100 ppm de NH₃ est montré à la figure 4.11. On obtient presque la même réponse aux mêmes températures.

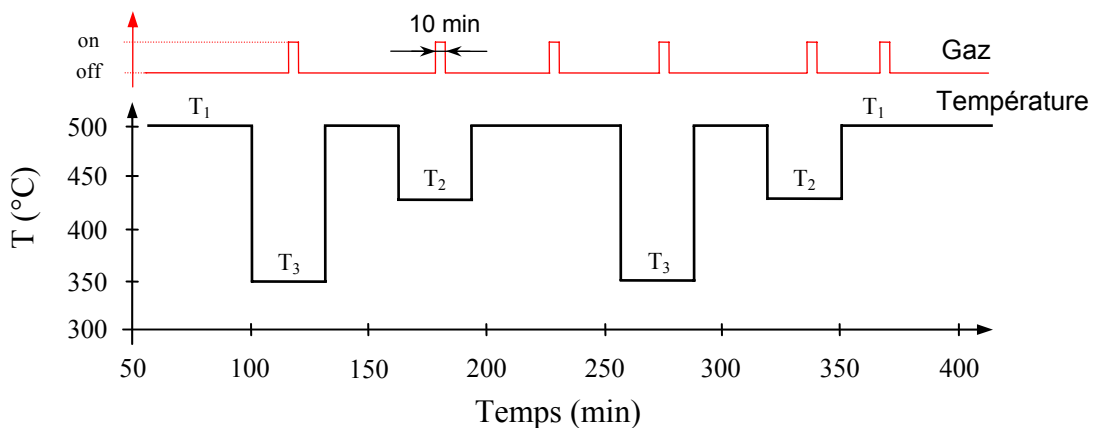


Figure 4.10 : Autre profil de test (chaque température de chauffage est appliquée deux fois)

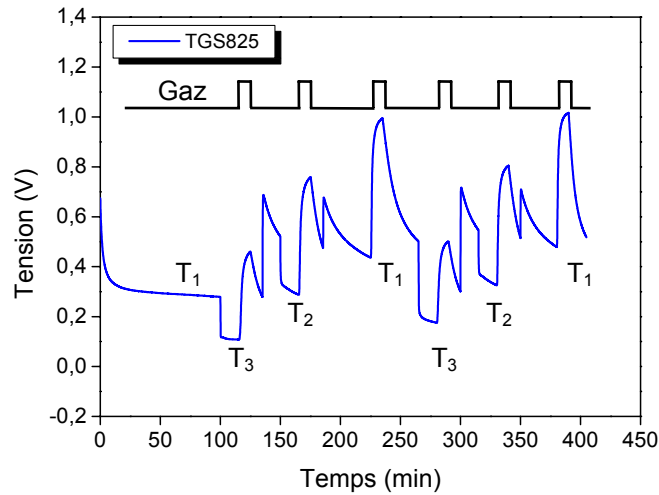


Figure 4.11 : Réponse du capteur TGS825 en présence de 100 ppm de NH_3 . Chaque température de chauffage est appliquée deux fois

La figure 4.12 présente les réponses des six capteurs en fonction de trois températures appliquées deux fois, en présence de 100 ppm de C_2H_2 (figure 4.12a) et de 100 ppm de H_2S (figure 4.12b).

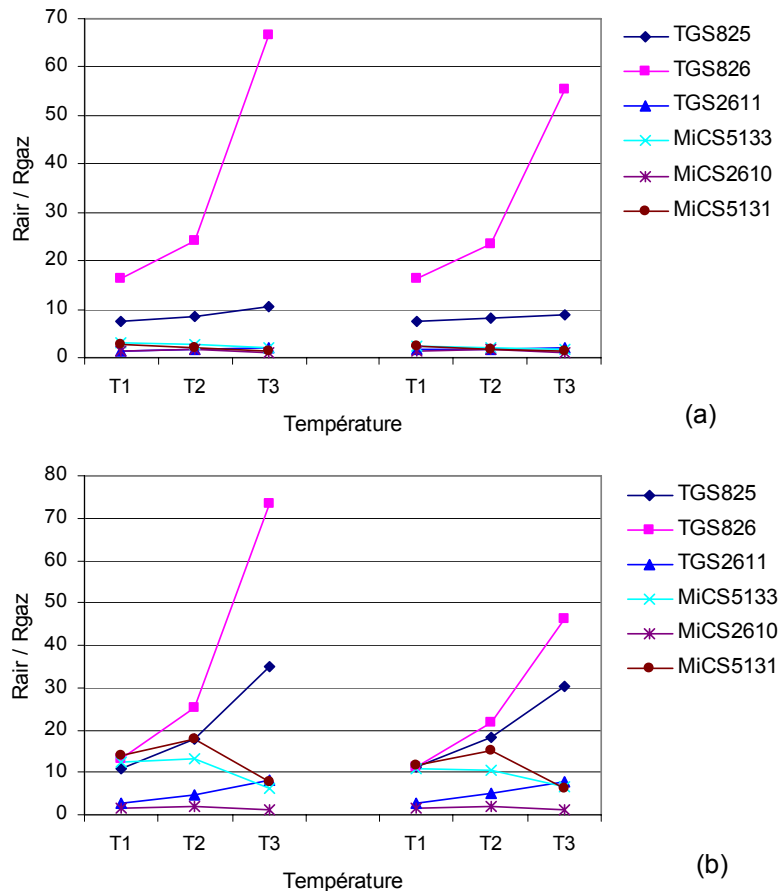


Figure 4.12 : Réponses des six capteurs en présence de : (a) 100 ppm de C_2H_2 et (b) 100 ppm de H_2S

La figure 4.13 montre les résultats de classification des quatre gaz par PCA. La matrice de données est constituée de 18 lignes (3 températures \times 2 fois \times 3 gaz) et de 6 colonnes (6 capteurs). Avec 6 températures (3 températures \times 2 fois), nous observons un recouvrement entre NH_3 et C_2H_2 (figure 4.13a). Par contre, nous obtenons une classification parfaite des quatre gaz en utilisant les données pour les deux températures les plus élevées, toujours répétées deux fois. Les quatre zones correspondantes aux quatre gaz sont totalement séparées (figure 4.13b). La somme totale de la variance des deux premières composantes principales est pratiquement de 90 %, ce qui signifie que le plan PC1-PC2 est suffisamment représentatif.

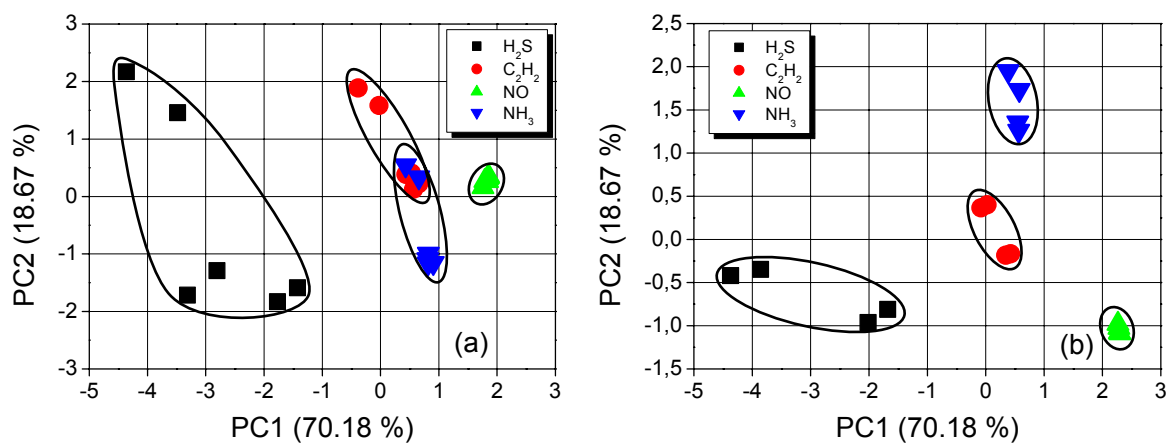


Figure 4.13 : Classification des quatre gaz par : (a) 2x3 températures et (b) 2x2 températures.

2.3. Conclusion sur les modes opératoires

En tenant compte des résultats obtenus lors de différentes procédures de test appliquées, nous avons décidé de retenir les points suivants :

- **Matrice de capteurs** : 6 capteurs dont 3 capteurs Figaro (TGS825, TGS826 et TGS2611) et 3 capteurs MiCS (MiCS2610, MiCS5131 et MiCS5133). Ces capteurs permettent d'obtenir des signatures de la matrice les plus distinctes les unes des autres pour chaque gaz.
- **Procédure de test** : la procédure de test avec un retour à la température maximale est plus avantageuse que les autres méthodes. Elle permet une meilleure désorption des capteurs et le temps de stabilisation de la ligne de base des capteurs est réduit.

- **Le temps d'exposition** aux gaz est fixé à 10 minutes. Ce temps permet d'obtenir une réponse quasi stable qui se traduit par un palier sur la courbe de réponse du capteur.
- **Nombre et valeur des températures** : trois températures suffisent pour la classification des quatre gaz. Ces températures doivent se trouver entre 400°C et 500°C. Les autres températures n'améliorent pas de façon significative la classification. Les tensions de chauffage de chaque capteur de la matrice sont données dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Tensions de chauffage (en volt) utilisées et températures correspondantes

T (°C)	TGS825	TGS6826	TGS2611	MiCS2610	MiCS5131	MiCS5133
400	4,75	4,75	4,75	2,0	3,0	3,0
450	5,0	5,0	5,0	2,2	3,2	3,2
500	5,5	5,5	5,5	2,4	3,4	3,4

3. Classification et identification des gaz

Dans cette partie, nous présentons les résultats d'analyse des gaz purs obtenus en appliquant la procédure de test que nous avons présentée dans la partie précédente (cf. § 2.3). La figure 4.14 rappelle la procédure de test. La phase préliminaire de stabilisation des capteurs est de 90 minutes, la durée totale de chaque mesure est donc de 195 minutes. Les cinq gaz de test sont NH_3 , H_2S , CO , NO et C_2H_2 avec une concentration fixée à 100 ppm. La figure 4.15 montre les réponses des capteurs de la matrice à différents gaz.

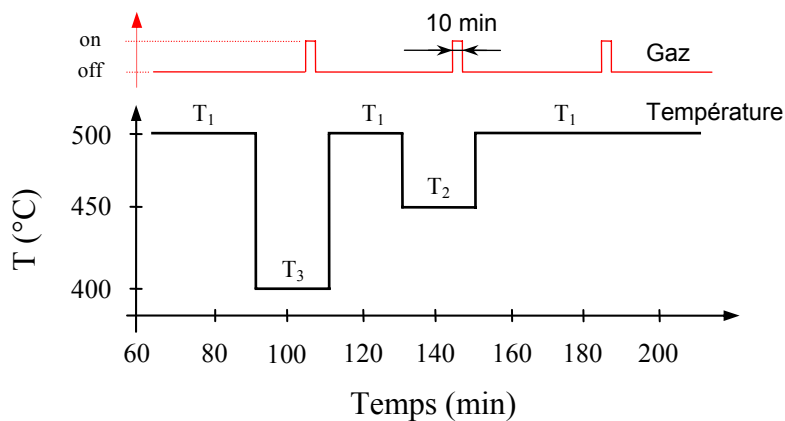


Figure 4.14 : Procédure de test retenue

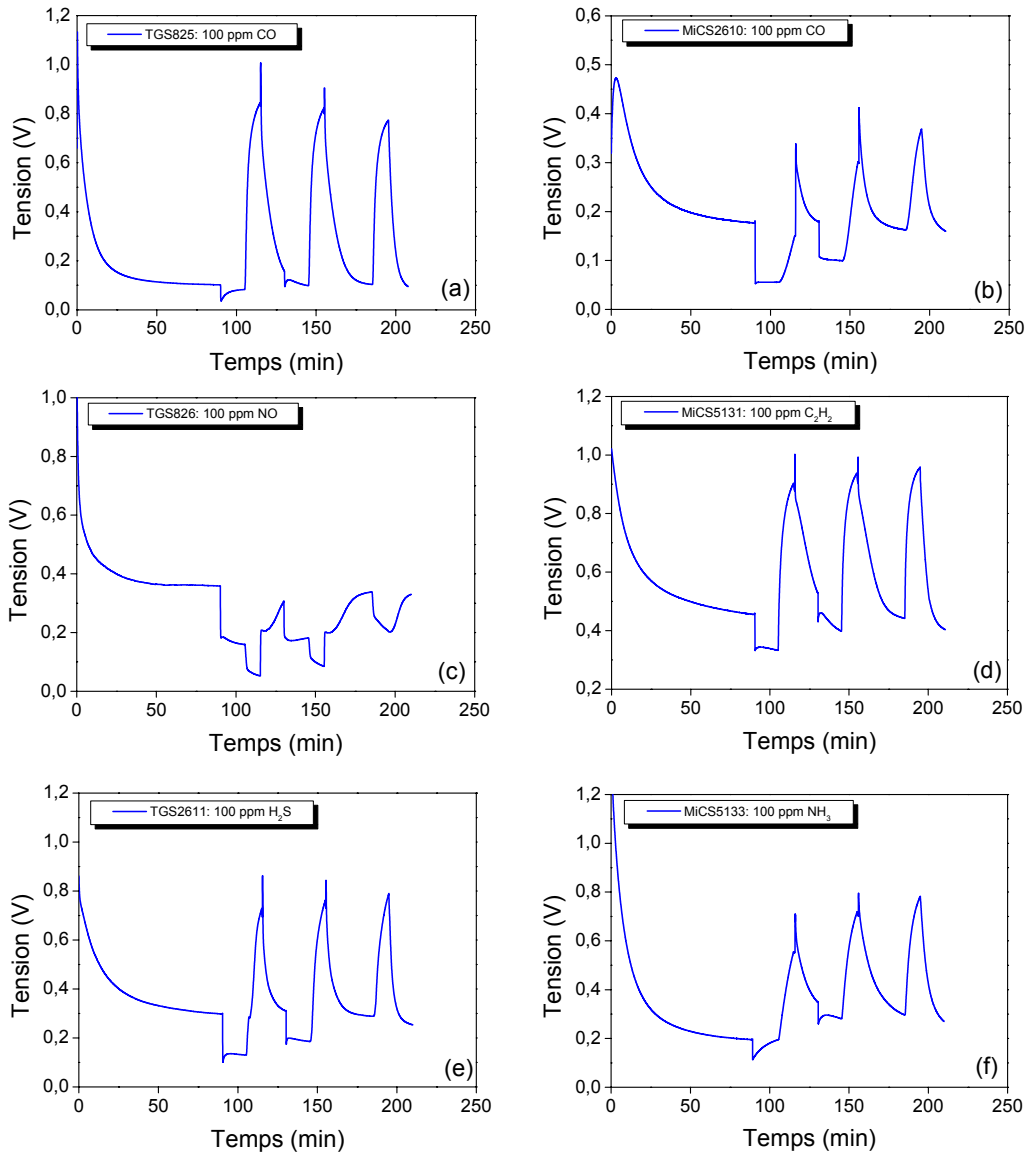


Figure 4.15 : Réponses des capteurs à trois températures : (a) TGS825 avec CO, (b) MiCS2610 avec CO, (c) TGS826 avec NO, (d) MiCS5131 avec C_2H_2 , (e) TGS2611 avec H_2S , (f) MiCS5133 avec NH_3

3.1. Définition des paramètres de la réponse des capteurs

Deux courbes de réponse du capteur TGS826 sont présentées à la figure 4.16. La question qui se pose est : comment caractériser la réponse en tension d'un capteur pour ne pas perdre l'information sur la nature du gaz et sa concentration ou, autrement dit, quel est le paramètre caractéristique que l'on doit extraire de cette courbe ?

Le paramètre habituellement utilisé est le rapport de la résistance du capteur sous air à celle sous gaz (R_{air} / R_{gaz}). Dans notre étude, nous utilisons également un autre paramètre caractéristique qui est le temps de réponse du capteur. Les deux paramètres utilisés sont les suivants.

- Rapport **RR** égal à R_{air} / R_{gaz} où R_{air} et R_{gaz} sont respectivement la résistance du capteur sous air et la résistance du capteur sous gaz à une température donnée après 10 minutes d'exposition au gaz. C'est le paramètre utilisé précédemment.
- Temps de réponse **TR** : c'est le temps mis par le signal du capteur pour passer de 0 % à 90 % de l'amplitude maximale de la réponse enregistrée sur une durée de 10 minutes après introduction du gaz. La définition du paramètre TR est illustrée à la figure 4.16 pour le capteur TGS826 en présence de 100 ppm de CO et 100 ppm de H₂S.

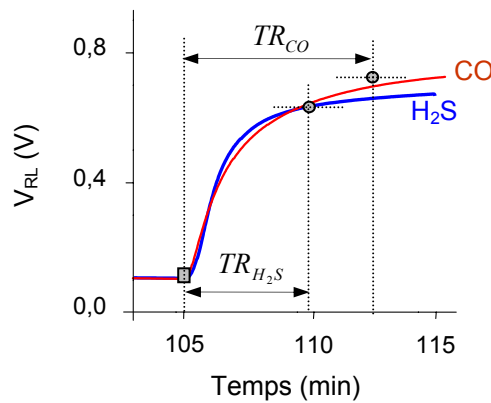


Figure 4.16 : Définition du temps de réponse (**TR**)

3.2. Caractérisation des réponses de la matrice

Les deux paramètres TR et RR sont calculés pour les trois températures de fonctionnement. La figure 4.17 reporte les valeurs des paramètres RR et TR pour les cinq gaz, à une température donnée (T_2). Ces données sont utilisées pour construire la signature de la matrice correspondant à un gaz.

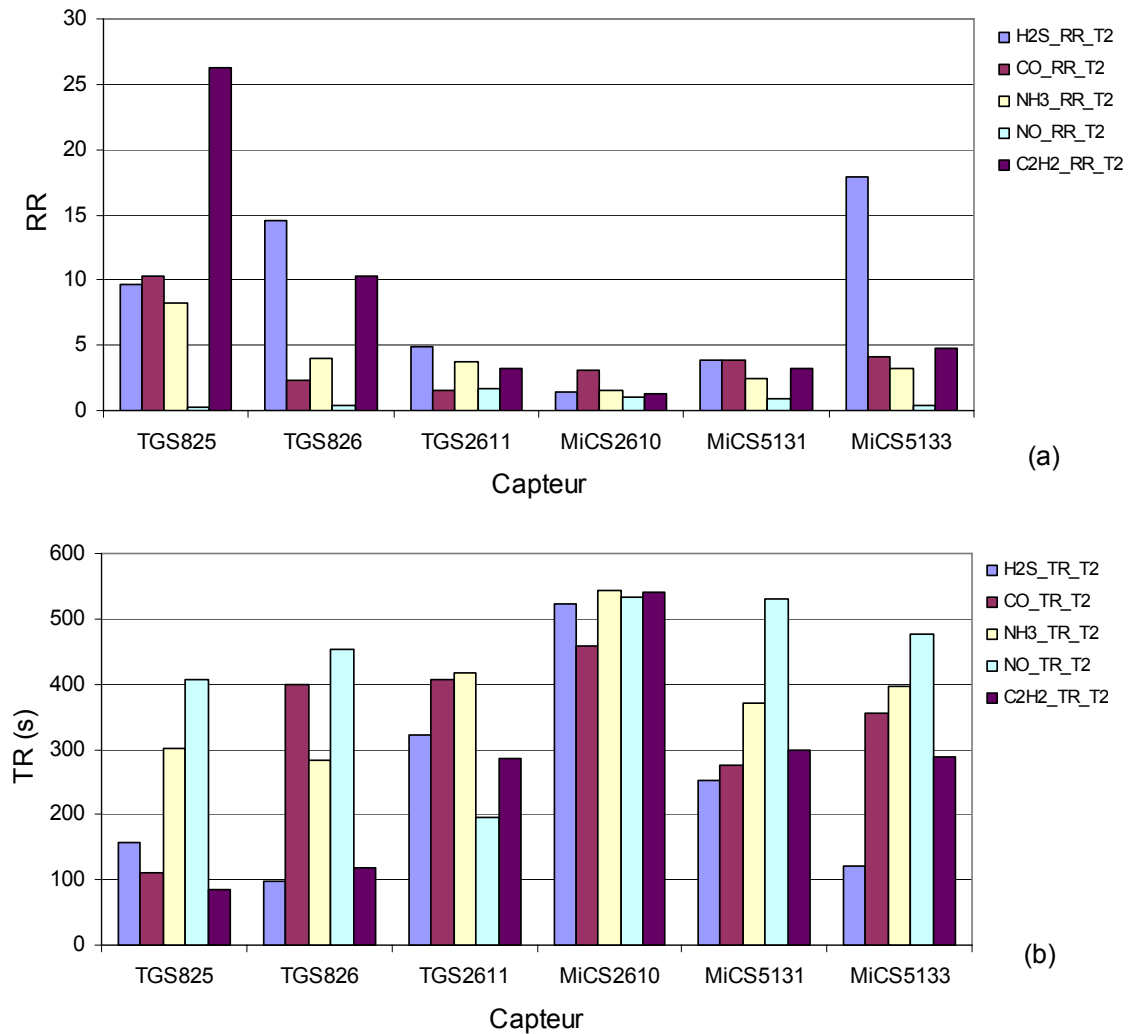


Figure 4.17 : Valeur des paramètres calculés pour cinq gaz : (a) RR et (b) TR

Une autre méthode simple de présentation des signatures de la matrice consiste à représenter les valeurs de RR et de TR en coordonnées polaires. Un exemple de représentation avec cette méthode est illustré à la figure 4.18. Les six pôles correspondent aux six capteurs de la matrice. Les valeurs de RR (figures 4.18a et 4.18c) et de TR (figures 4.18b et 4.18d) sont reportées sur l'axe du capteur correspondant.

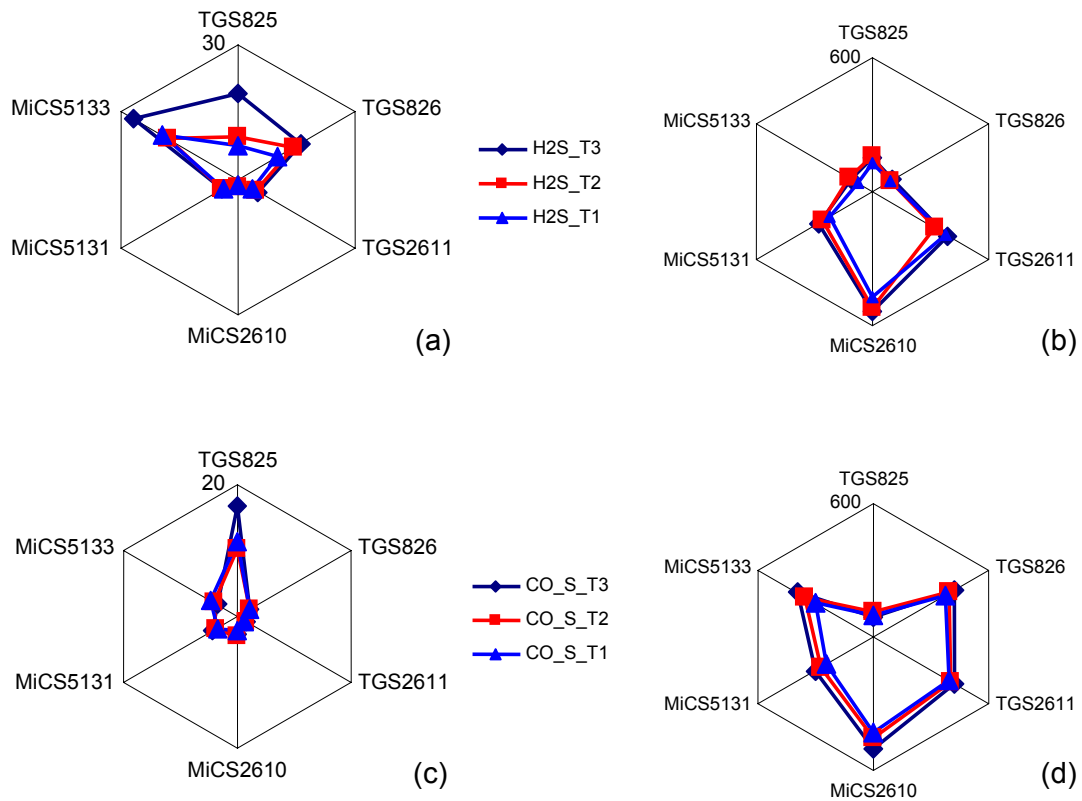


Figure 4.18 : Réponses de la matrice en coordonnées polaires pour trois températures : (a, c) pour 100 ppm de H_2S et (b, d) pour 100 ppm de CO

Chaque contour (formé par les six valeurs de RR ou de TR) est la signature de la matrice associée à un gaz et à une température donnée. Par exemple à la figure 4.18a, nous avons trois signatures distinctes (ou, en d'autre terme, trois *empreintes digitales*) de la matrice correspondant aux trois températures de test pour 100 ppm de H_2S .

Les signatures de la matrice pour chaque gaz et pour chaque température sont présentées à la figure 4.19. Les figures de gauche (figures 4.19a, 4.19c et 4.19e) présentent les valeurs de RR et les figures de droite (figures 4.19b, 4.19d et 4.19f) sont construites avec les valeurs de TR. Nous pouvons remarquer que, quelle que soit la température de chauffage des capteurs et quel que soit le paramètre de réponse utilisé, les signatures correspondant aux cinq gaz de test sont distinctes les unes des autres. Cependant, nous avons une meilleure séparation entre les signatures en utilisant les valeurs de TR.

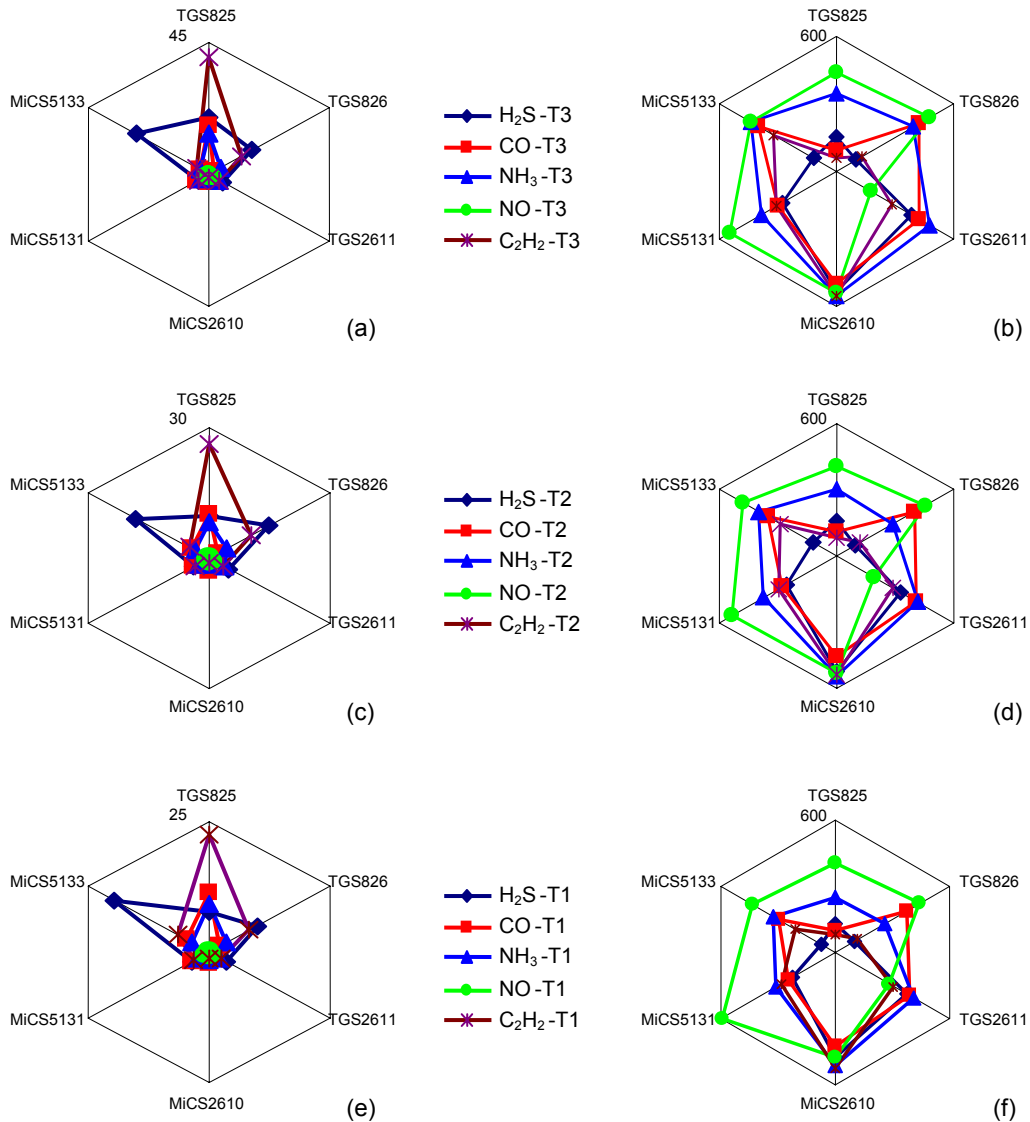


Figure 4.19 : Signatures de la matrice pour trois températures différentes :
(a, c, e) RR, (b, d, f) TR

3.3. Classification des gaz par analyse en composantes principales

Chaque gaz a été analysé trois fois selon la procédure décrite auparavant (cf. §.2.3) pour évaluer la stabilité des capteurs et prendre en compte leur dérive dans le temps. Les valeurs de RR et de TR des trois tests du capteur TGS825 pour les cinq gaz sont représentées à la figure 4.20. Les réponses des capteurs sont suffisamment reproductibles, puisque la dispersion des points correspondant à chaque test est plus faible que celle résultant de la nature du gaz. Néanmoins, on remarque que les courbes correspondant à un même gaz sont mieux regroupées à la figure 4.20b qu'à la figure 4.20a : le paramètre TR est plus approprié à la classification des gaz de nature différente que le paramètre RR.

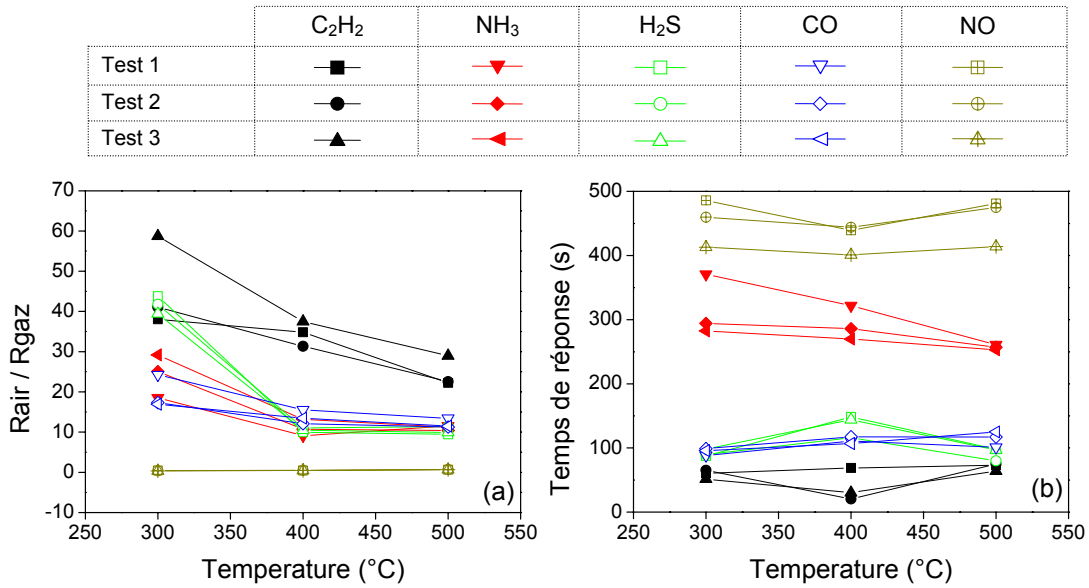


Figure 4.20 : Réponses du capteur TGS825 aux trois tests : (a) RR et (b) TR

3.3.1. Classification de trois gaz

Dans un premier temps, nous essayons de classer trois gaz réducteurs (CO, NH₃ et H₂S) pour évaluer la performance de classification des gaz du système. Les valeurs des deux paramètres RR et TR sont regroupées dans deux matrices de données. Chaque matrice contient 27 lignes (3 gaz × 3 températures × 3 tests) et 6 colonnes (6 capteurs). La figure 4.21 présente les résultats de classification des gaz par PCA. La classification est insuffisante en utilisant des valeurs RR (figure 4.21a) puis qu'il existe un léger recouvrement entre NH₃ et H₂S. Nous avons, par contre, une classification parfaite des trois gaz en utilisant le paramètre TR (figure 4.21b).

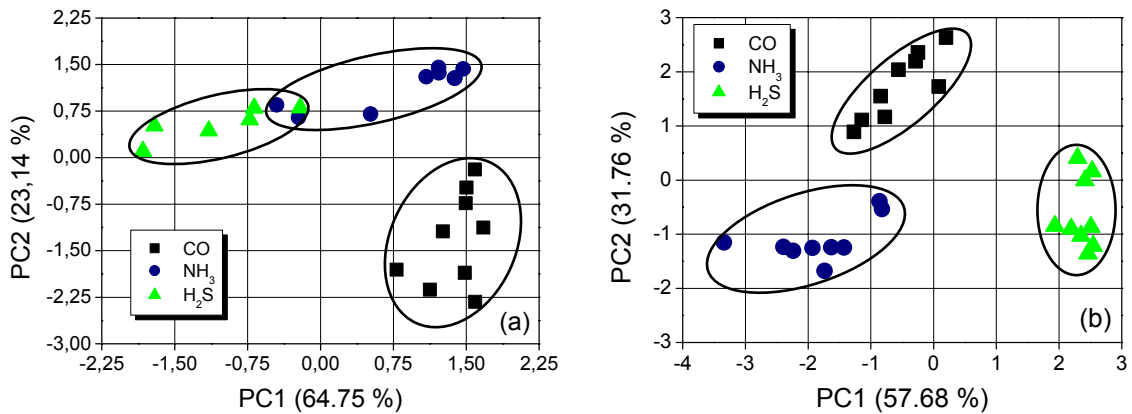


Figure 4.21 : Classification des trois gaz avec les valeurs de : (a) RR et (b) TR

3.3.2. Classification de quatre gaz

Nous étudions la classification de NH_3 , H_2S , CO et NO . Les données de NO sont ajoutées aux matrices précédemment constituées par les valeurs de RR et de TR . La concentration des quatre gaz est toujours égale à 100 ppm. Les résultats de classification sont présentés à la figure 4.22. La classification des quatre gaz est insuffisante avec le paramètre RR puisqu'il existe un recouvrement entre NH_3 et H_2S (figure 4.22a). Le NO est complètement à l'écart des autres gaz car il a une réponse inverse par rapport aux autres. La figure 4.22b montre la classification de ces quatre gaz avec les valeurs de TR . Les points correspondant à chaque gaz sont regroupés dans des zones bien distinctes les unes des autres. Le système peut donc classer les quatre gaz dans ce cas.

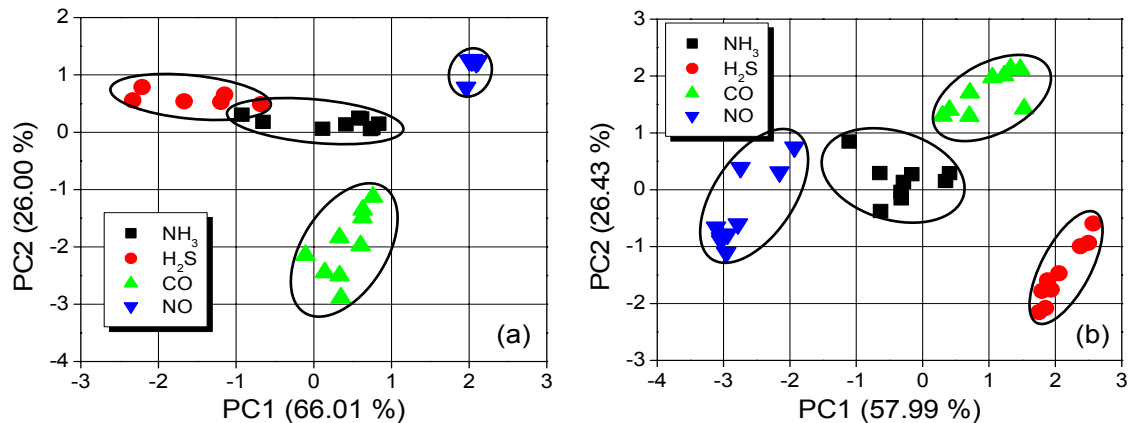


Figure 4.22 : Classification des quatre gaz avec les valeurs de : (a) RR et (b) TR

La méthode PCA permet de regrouper les données ayant des caractéristiques similaires, c'est-à-dire de montrer la corrélation entre les données issues d'un même gaz. Elle montre également l'importance relative de chaque variable, c'est à dire de chaque capteur. A l'issue de cette analyse, nous pouvons dire quels sont les capteurs les plus pertinents et ceux qui contribuent moins à la classification. Elle permet donc de sélectionner les meilleurs capteurs et de déterminer le nombre minimal de capteurs nécessaire à la classification des gaz.

La classification des quatre gaz étant insuffisante avec les valeurs de RR (figure 4.22a), nous travaillons donc uniquement avec la matrice contenant les valeurs du paramètre TR . Le but est de réduire au minimum le nombre de capteurs nécessaire. La figure 4.23 montre la contribution de chaque capteur de la matrice à la classification des quatre gaz.

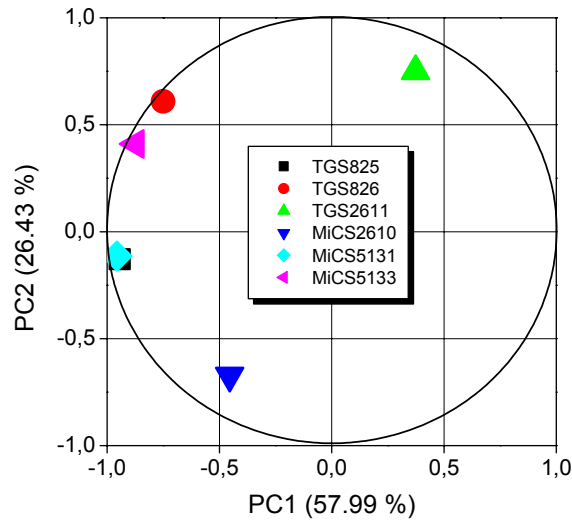


Figure 4.23 : Contribution de chaque capteur de la matrice à la classification des quatre gaz

La position du capteur par rapport à un cercle de rayon unitaire (cercle de corrélation) représente sa contribution à la classification. Un capteur se trouvant à côté du cercle, ou dessus, contribue plus à la classification qu'un capteur se trouvant proche du centre. De plus, plus le capteur est proche d'un axe principal, meilleure sera sa contribution. Les capteurs qui se trouvent à côté les uns des autres ont une contribution identique. Le meilleur cas de figure est que chaque capteur de la matrice se trouve sur le cercle et sur un des deux axes principaux. Dans notre cas (figure 4.23), nous pouvons donc enlever les capteurs suivants, en considérant leurs positions par rapport au cercle de corrélation et aux axes :

- Le capteur TGS826, car il se trouve entre les deux axes principaux. Il est donc moins pertinent que le capteur MiCS5133.
- Le capteur MiCS2610, car il est à l'écart de deux axes et à l'intérieur du cercle. Il est moins pertinent que les capteurs MiCS5131, TGS825 et TGS2611.
- Le capteur TGS825 ou le capteur MiCS5131. Ces deux capteurs se trouvent à la même position. Un des deux capteurs peut donc être enlevé de la matrice (redondance entre ces deux capteurs).

La matrice après réduction est finalement constituée de trois capteurs (TGS2611, TGS825 et MiCS5133). La figure 4.24 montre la classification des quatre gaz avec ces trois

capteurs ainsi que la contribution de chaque capteur. La classification des quatre gaz reste satisfaisante avec trois capteurs (figure 4.24a). La figure 4.24b montre l'importance des trois capteurs sélectionnés : ils sont tous pertinents. Par contre, la classification des quatre gaz sera insuffisante avec la matrice possédant moins de ces trois capteurs, ce qui a été effectivement vérifié expérimentalement.

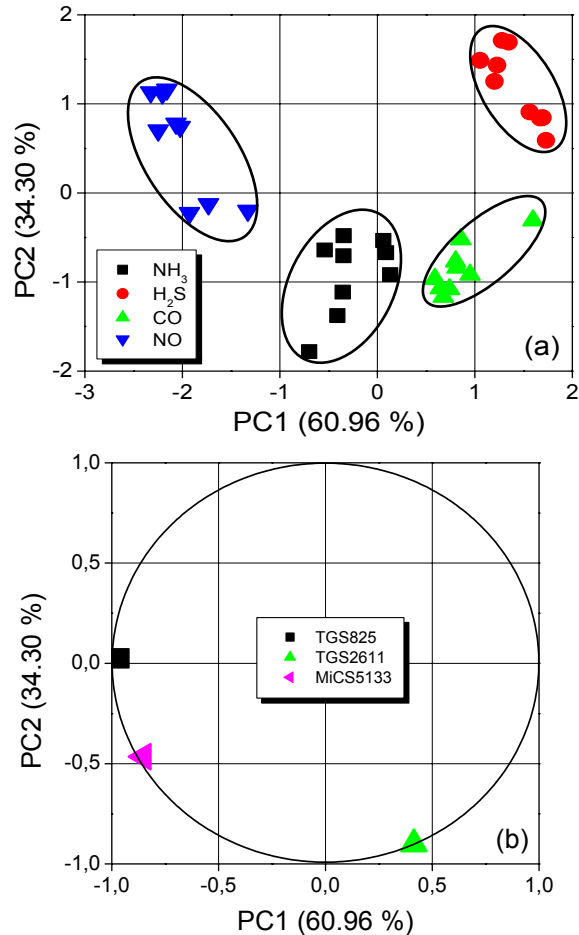


Figure 4.24 : (a) Classification des quatre gaz par une matrice réduite à trois capteurs et (b) pertinence de chaque capteur

3.3.3. Classification de cinq gaz

Dans le but de vérifier la performance de classification du système, les cinq gaz de test sont utilisés dans cette partie, à savoir NH₃, H₂S, CO, NO et C₂H₂ avec une concentration de 100 ppm. Les deux matrices des valeurs de RR et de TR sont donc constituées de 45 lignes (5 gaz × 3 températures × 3 tests) et de 6 colonnes (6 capteurs). Les résultats de classification des cinq gaz sont montrés à la figure 4.25.

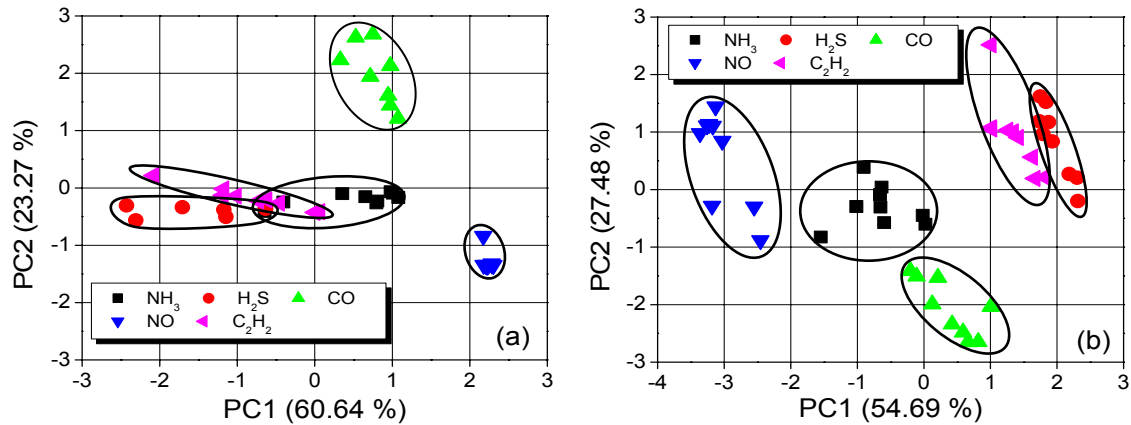


Figure 4.25 : Classification des cinq gaz par une matrice de six capteurs avec les paramètres : (a) RR et (b) TR

La figure 4.25a montre la classification des cinq gaz avec les valeurs de RR. Seuls deux gaz (CO et NO) sont bien classés. Les zones correspondant aux trois autres gaz (NH₃, H₂S et C₂H₂) se recouvrent. Avec les valeurs de TR (figure 4.25b), il existe seulement un léger recouvrement entre les zones correspondant à H₂S et à C₂H₂. La classification des cinq gaz est, cependant, insuffisante par PCA, quel que soit le type de données.

3.4. Identification des gaz par analyse en composantes principales

Afin de vérifier la stabilité du système, deux autres séries de test ont été réalisées un mois, puis deux mois plus tard dans les mêmes conditions de test. Ces nouvelles données sont ajoutées à la première base de données. Cette étape de vérification de la stabilité du système peut être considérée comme un test d'identification des gaz. Il s'agit donc de détecter la présence ou l'absence d'un gaz donné.

3.4.1. Identification de quatre gaz

Les nouvelles matrices de données (paramètres RR et TR) sont constituées de 72 lignes (4 gaz × 3 températures × 6 tests) et de 6 colonnes (6 capteurs). Les résultats d'identification des gaz avec ces nouvelles données sont présentés à la figure 4.26. Les nouveaux points de projection correspondant aux nouvelles mesures (après un et deux mois) sont tout à fait regroupés avec les anciennes données. Les quatre zones associées aux quatre gaz restent les mêmes. De même, le recouvrement entre les zones correspondant à NH₃ et à

H_2S n'est pas modifié par rapport aux résultats de classification (figure 4.26a). Nous observons, comme précédemment, une meilleure identification des quatre gaz avec la matrice constituée des valeurs de TR (figure 4.26b).

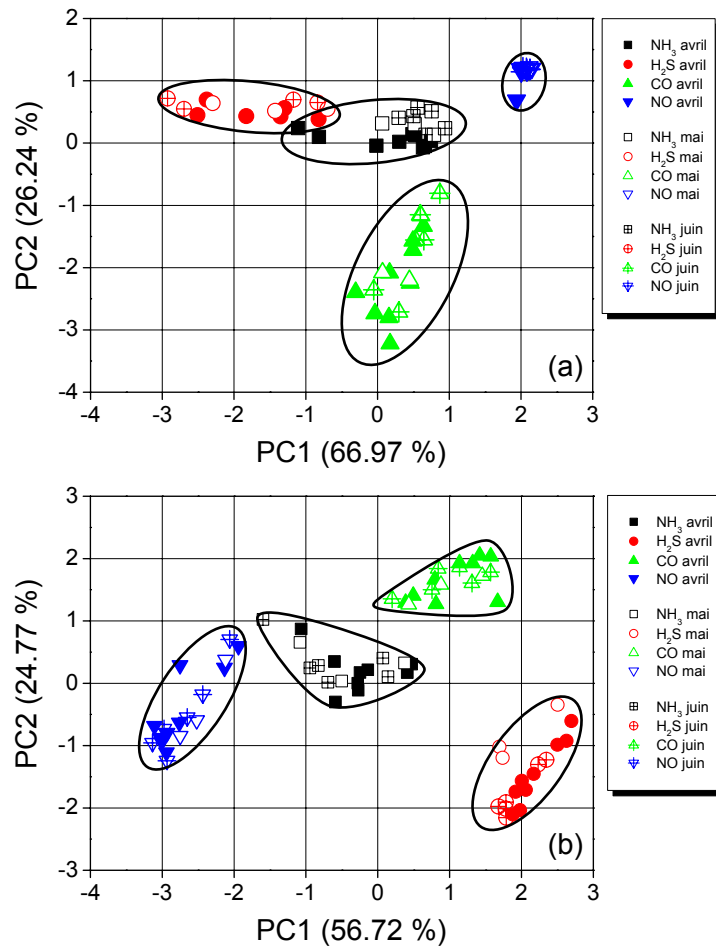


Figure 4.26 : Identification des quatre gaz par la matrice de six capteurs avec les valeurs de : (a) RR et (b) TR

De la même manière qu'avec la classification des gaz, nous avons cherché à réduire le nombre de capteurs de la matrice. Les trois capteurs les plus pertinents sont les mêmes que pour l'étude de la classification (TGS825, TGS2611 et MiCS5133). L'identification des gaz par une matrice de trois capteurs est montrée à la figure 4.27. Les nouvelles données se trouvent bien dans les zones correspondantes précédemment formées. Néanmoins, il apparaît un léger recouvrement entre les groupes de gaz.

Les résultats présentés peuvent être utilisés pour la détection des gaz. Les données des trois premiers tests (paramètre TR) sont utilisées pour construire le modèle de classification et les groupes de gaz ainsi obtenus sont considérés comme un modèle de classification (figure

4.22b). Pour détecter un gaz, les capteurs sont exposés à un gaz inconnu et les valeurs de TR sont ajoutées à l'ancienne matrice de données. La présence d'un gaz sera détectée si les nouvelles données se trouveront dans la zone associée au gaz du modèle de classification. La figure 4.28 présente les résultats de détection de la présence de chaque gaz de test.

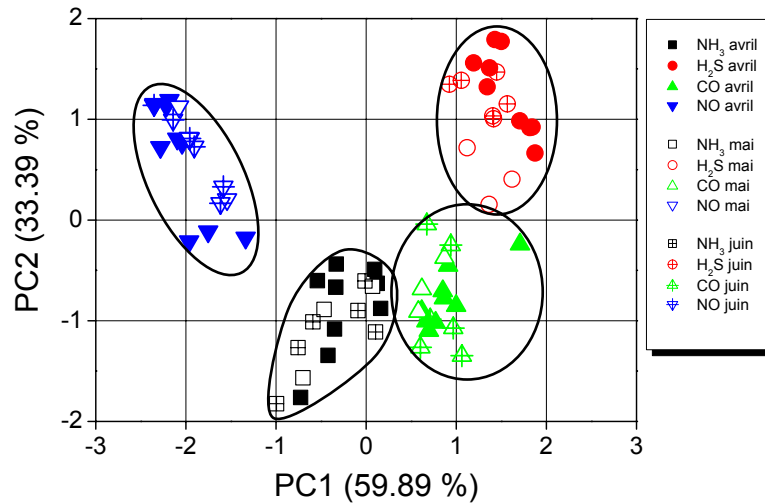


Figure 4.27 : Identification des quatre gaz par une matrice de trois capteurs (paramètre TR)

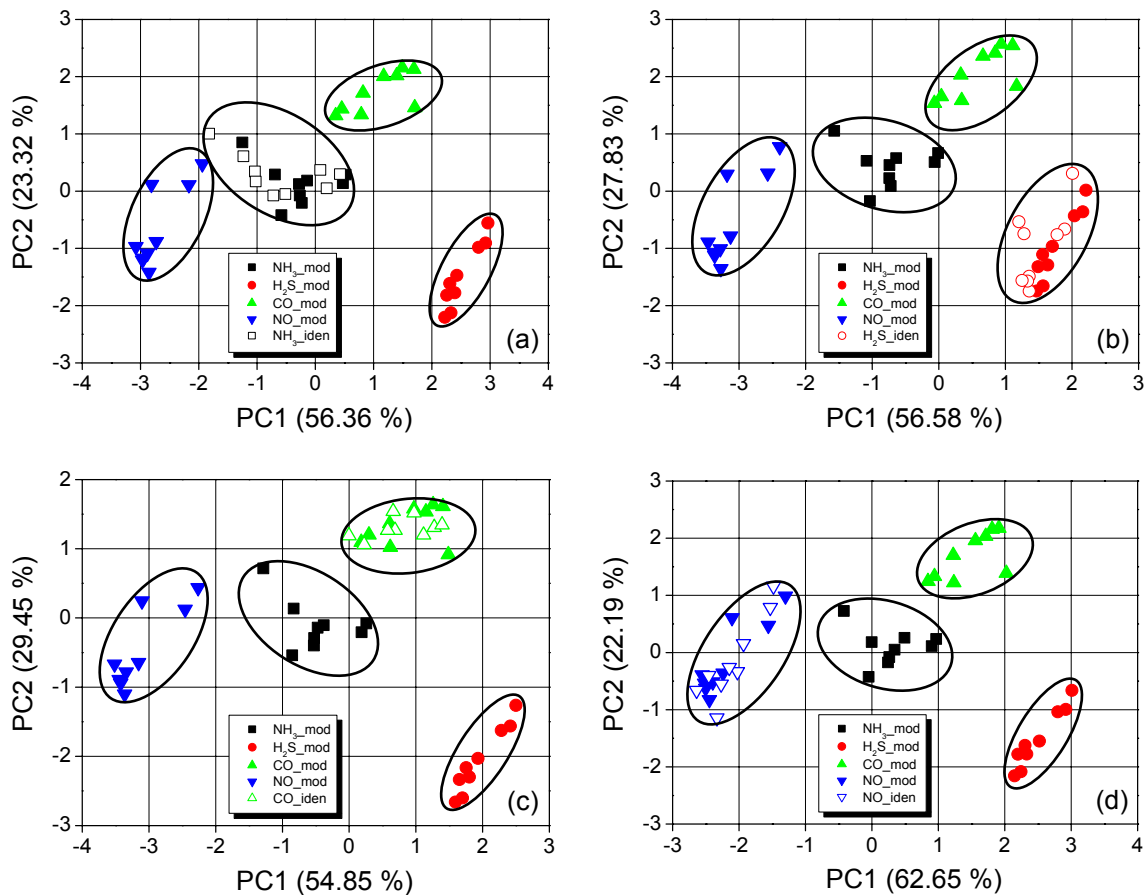


Figure 4.28 : Détection de la présence d'un gaz : (a) NH₃, (b) H₂S, (c) CO et (d) NO

La présence de chaque gaz est bien détectée. En effet, les nouveaux points correspondant au gaz inconnu se trouvent exactement dans la zone correspondante. Nous nous sommes également intéressés au comportement de notre système dans le cas de la détection d'un gaz inconnu du modèle, c'est-à-dire d'un gaz qui n'a pas été utilisé lors de la construction du modèle. Les nouvelles données sont ajoutées à la matrice comme précédemment. La figure 4.29 présente le résultat obtenu avec l'acétylène comme gaz de test inconnu. Les nouveaux points correspondant à ce gaz se regroupent dans une nouvelle zone, nettement séparée des autres zones. Le système détecte ce gaz inconnu, sans l'identifier. Il n'y a pas de recouvrement avec le modèle déjà établi et la présence de l'acétylène n'entraîne pas de fausse détection.

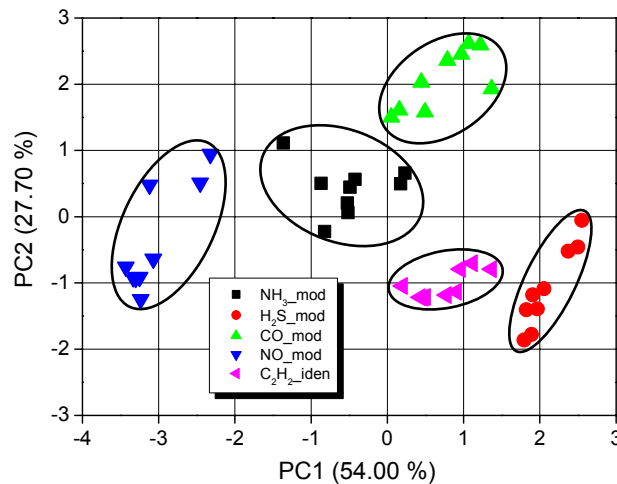


Figure 4.29 : Détection d'un gaz inconnu (C_2H_2) du modèle

3.4.2. Identification de cinq gaz

Les données des cinq gaz sont maintenant utilisées. Les matrices des paramètres RR et TR sont constituées de 90 lignes ($5 \text{ gaz} \times 3 \text{ températures} \times 6 \text{ tests}$) et de 6 colonnes (6 capteurs). Les résultats d'identification des cinq gaz sont reportés à la figure 4.30. Les nouveaux points sont regroupés avec les points des figures 4.25 et 4.26. Néanmoins, la détection de gaz n'est pas satisfaisante : il existe des recouvrements entre des groupes de gaz quel que soit le type de données. Cependant, ces recouvrements sont moins importants avec les données constituées par les valeurs de TR (figure 4.30b) que par celles de RR (figure 4.30a).

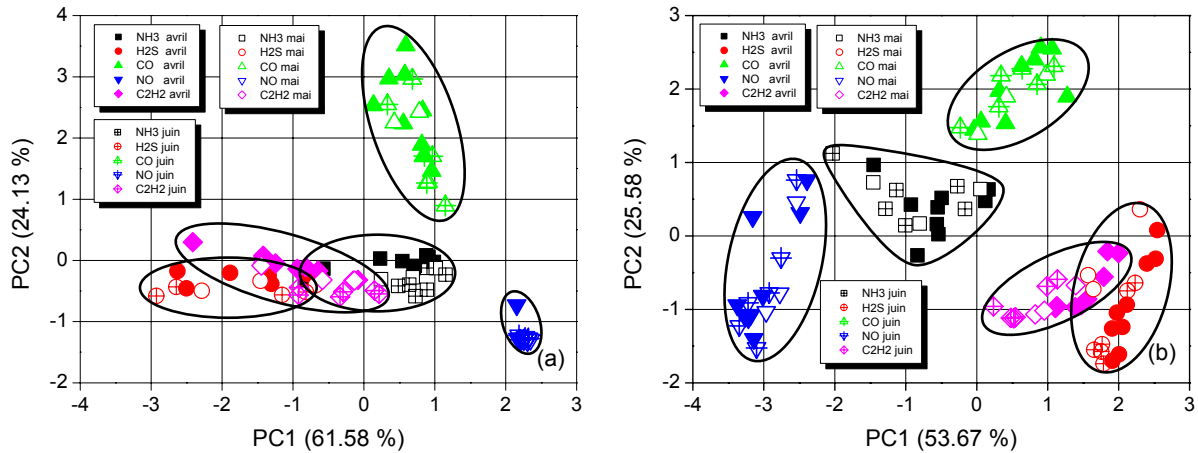


Figure 4.30 : Identification des cinq gaz par une matrice de six capteurs : (a) RR et (b) TR

3.5. Analyse des gaz par réseaux de neurones

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que la méthode PCA permet une classification visuelle des gaz. Nous avons pu classer et identifier jusqu'à quatre gaz. D'autre part, l'analyse PCA est une méthode linéaire. Elle est donc peu adaptée à la réponse nonlinéaire des capteurs MOX. De ce fait, nous sommes amenés à utiliser les réseaux de neurones artificiels (ANN) qui permettent de prendre en compte les relations nonlinéaires entre la réponse des capteurs et la température ou la concentration du gaz.

L'utilisation des réseaux de neurones comprend deux étapes. La première étape est la construction du modèle de classification. On valide ce modèle par des nouvelles données dans la deuxième étape. Ceci implique la division des données en deux jeux que nous appelons le jeu de données d'apprentissage et le jeu de données de validation. Pour la classification et l'identification des cinq gaz, les deux paramètres RR et TR sont utilisés. Les données d'une première série de test, constituée de trois tests pour chaque gaz, servent à la construction du modèle (jeu de données d'apprentissage). Les données de la deuxième série de test, effectuée deux mois après les premiers tests, sont utilisées pour la validation, c'est-à-dire l'identification des gaz (jeu de données de validation).

Nous utilisons le module **IPS** (Intelligent Problems Solver) du logiciel Statistica pour effectuer l'apprentissage et la prédiction. Plusieurs types de réseaux de neurones ont été

testés. Les réseaux sont retenus en fonction de la performance d'apprentissage qui est le rapport des cas classés sur le nombre total de cas. Les tableaux 4.2 et 4.3 montrent respectivement les cinq réseaux retenus, pour les valeurs de RR et de TR. Les réseaux retenus vont du réseau simple (linéaire) aux réseaux plus performants (MLP). Chaque réseau contient une couche d'entrée, une ou plusieurs couches cachées (sauf le réseau linéaire) et une couche de sortie. La couche d'entrée a six neurones qui reçoivent les données issues des six capteurs de la matrice. Chaque neurone de la couche de sortie correspond à un gaz testé et indique sa présence ou son absence par un niveau de sortie logique. Différentes couches cachées sont testées pour trouver la meilleure performance du réseau.

Tableau 4.2 : Réseaux utilisant des valeurs de RR pour l'apprentissage et la validation

N°	Type de réseaux	Performance d'apprentissage	Erreur d'apprentissage
1	Linéaire 6 : 6-5 : 1	0,913043	0,183957
2	RBF 6 : 6-8-5 : 1	1,000000	0,081408
3	PNN 6 : 6-23-5 : 1	1,000000	0,005468
4	MLP1 6 : 6-10-5 : 1	1,000000	0,009709
5	MLP2 6 : 6-10-10-5 : 1	1,000000	0,013007

Tableau 4.3 : Réseaux utilisant des valeurs de TR pour l'apprentissage et la validation

N°	Type de réseaux	Performance d'apprentissage	Erreur d'apprentissage
1	Linéaire 6 : 6-5 : 1	1,000000	0,161959
2	RBF 6 : 6-5-5 : 1	0,826087	0,205806
3	PNN 6 : 6-23-5 : 1	1,000000	0,000000
4	MLP1 6 : 6-10-5 : 1	1,000000	0,008466
5	MLP2 6 : 6-10-10-5 : 1	1,000000	0,001546

Les résultats de classification (apprentissage) et d'identification (prédiction) des gaz sont montrés dans les tableaux 4.4 et 4.5 en utilisant respectivement les paramètres RR et TR. Les valeurs reportées dans chaque tableau représentent les rapports en pourcentage du nombre de cas classés ou identifiés avec succès au nombre total de cas testés. Pour les deux types de données utilisés, la structure en MLP (Perceptrons multicouches) avec deux ou trois couches intermédiaires est la plus performante pour la classification et l'identification des gaz. Les valeurs de RR permettent une classification suffisante, avec cependant un taux de réussite de 89 % pour la classification de NH₃ (tableau 4.4). Avec les valeurs de TR, nous obtenons une parfaite classification et une parfaite identification des cinq gaz avec 100 % de réussite (tableau 4.5).

Tableau 4.4 : Classification et identification des cinq gaz avec les valeurs de RR

Gaz/ANN	Linéaire 6 : 6-5 : 1	RBF 6 : 6-8-5 : 1	PNN 6 : 6-23-5 : 1	MLP 6 : 6-10-5 : 1	MLP 6 : 6-10-10-5 : 1
NH ₃	66,66/77,77	88,88/100	100/100	88,88/100	100/100
H ₂ S	77,77/77,77	100/100	100/100	100/100	100/100
CO	100/100	100/100	100/88,88	100/100	100/88,89
NO	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
C ₂ H ₂	100/66,67	100/55,55	77,77/100	100/100	100/55,55

Tableau 4.5 : Classification et identification des cinq gaz avec les valeurs de TR

Gaz/ANN	Linéaire 6 : 6-5 : 1	RBF 6 : 6-8-5 : 1	PNN 6 : 6-23-5 : 1	MLP 6 : 6-10-5 : 1	MLP 6 : 6-10-10-5 : 1
NH ₃	66,66/100	88,88/100	100/88,89	88,88/100	100/100
H ₂ S	77,77/88,89	100/100	100/100	100/100	100/100
CO	100/88,89	100/100	100/100	100/88,89	100/100
NO	100/100	100/100	100/100	100/88,89	100/100
C ₂ H ₂	100/77,78	100/100	77,77/100	100/100	100/100

4. Etude quantitative des gaz purs

Dans cette partie, nous nous intéressons à la quantification des gaz purs par PCA. Chaque gaz est analysé sous trois concentrations différentes (50 ppm, 100 ppm et 200 ppm). La procédure de test est la même que celle décrite précédemment (cf. §.2.3). Chaque concentration de gaz est testée à trois températures de chauffage. Dans un premier temps, nous avons testé trois gaz réducteurs : l'hydrogène sulfuré, l'ammoniac et l'acétylène.

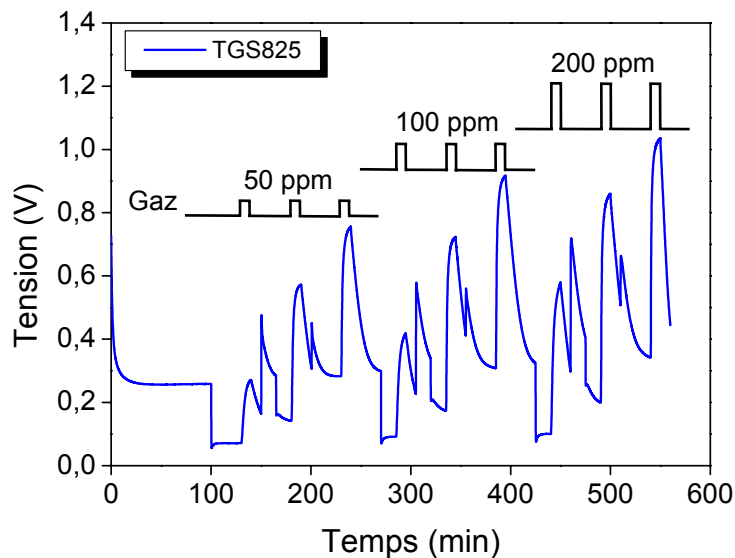


Figure 4.31 : Réponse du capteur TGS825 à trois concentrations de C₂H₂ (50 ppm, 100 ppm et 200 ppm) et à trois températures

La figure 4.31 présente un exemple d'une réponse du capteur TGS825 à trois concentrations de l'acétylène pour trois températures de fonctionnement. Nous obtenons des réponses similaires avec les deux autres gaz, ainsi qu'avec les autres capteurs. Seule l'amplitude de la réponse change. Les valeurs de RR et de TR sont calculées pour chaque concentration de gaz et pour chaque capteur. La figure 4.32 montre les réponses des six capteurs.

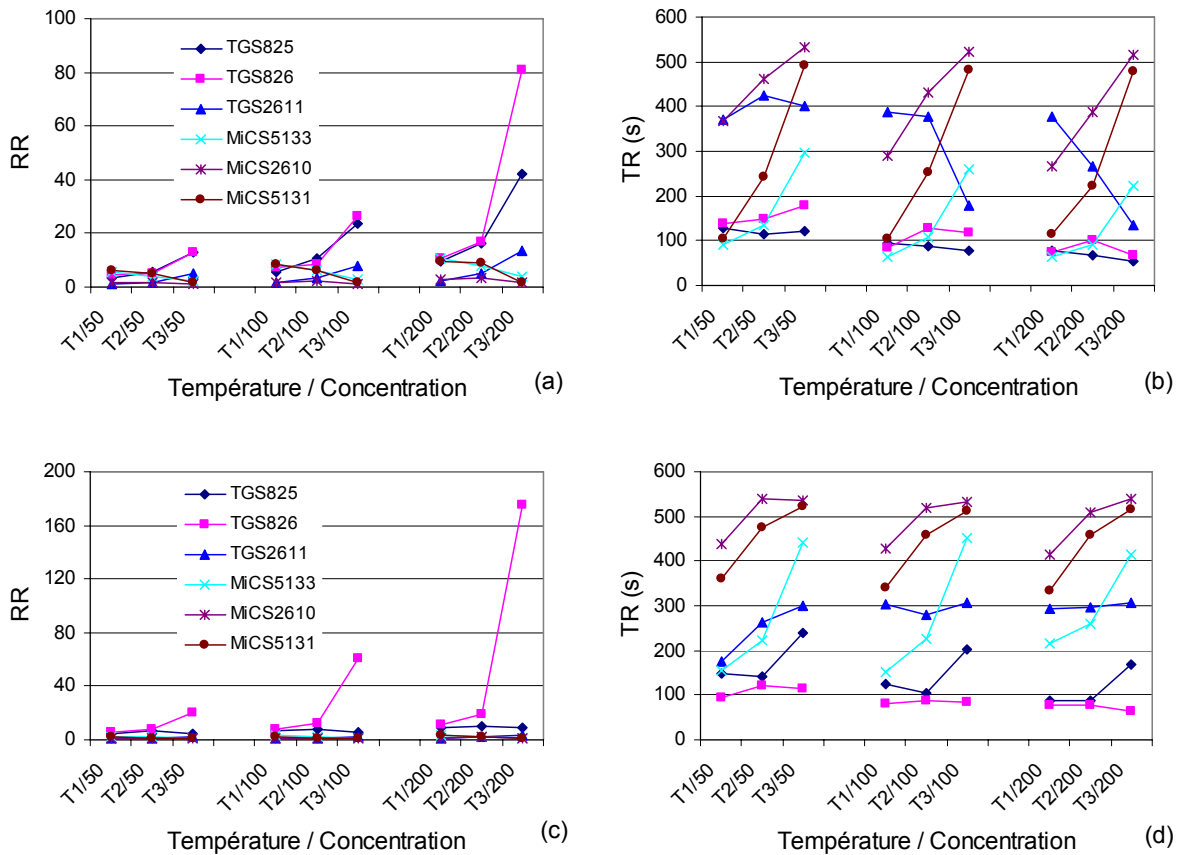


Figure 4.32 : Valeurs de RR et de TR pour trois concentrations de : (a, b) H₂S et (c, d) C₂H₂

Chaque matrice de données correspondant à un gaz pur est constituée de 9 lignes (3 concentrations × 3 températures) et de 6 colonnes (6 capteurs). La classification par PCA des trois concentrations de chaque gaz est présentée aux figures 4.33, 4.34 et 4.35. Les trois concentrations de chaque gaz sont bien regroupées dans trois zones distinctes dans le plan PC1-PC2 en utilisant les valeurs de RR (figures 4.33a, 4.34a et 4.35a). Les résultats sont similaires pour les valeurs de TR avec, néanmoins, un léger recouvrement de deux zones (figures 4.33b, 4.34b et 4.35b). Contrairement à la classification des gaz, la classification des concentrations est légèrement meilleure avec le paramètre RR.

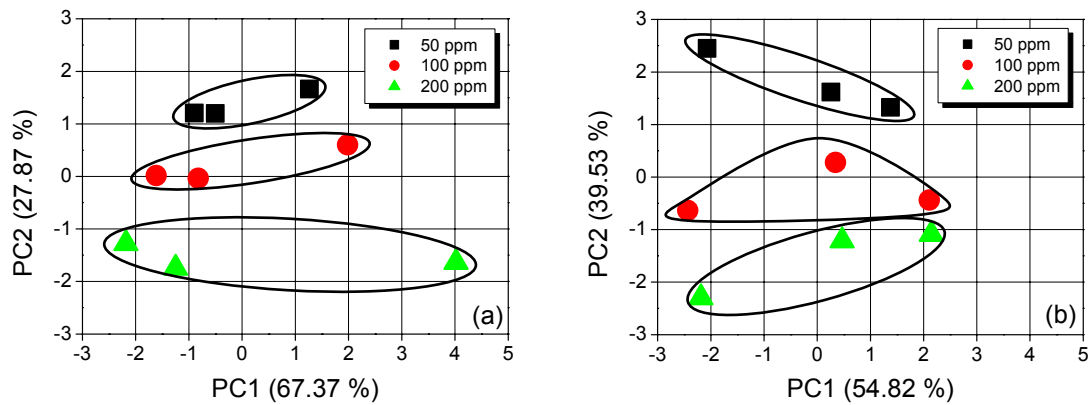


Figure 4.33 : Classification des trois concentrations de H₂S avec les valeurs de : (a) RR et (b) TR

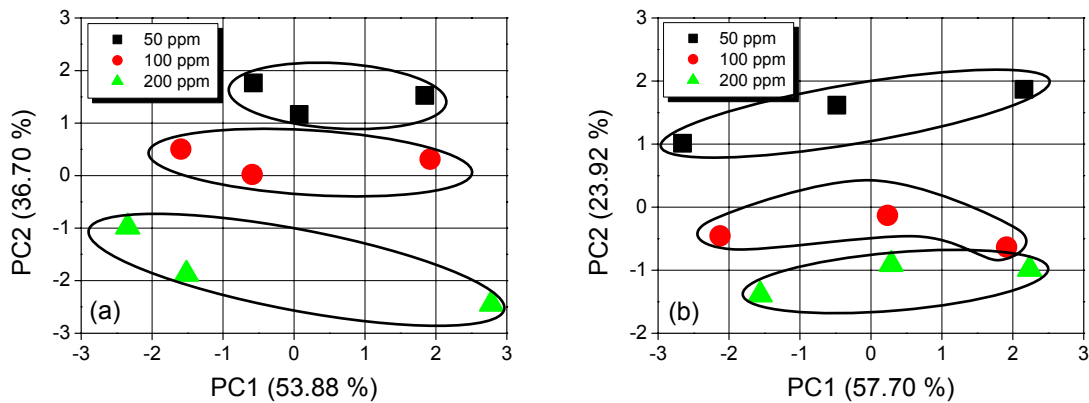


Figure 4.34 : Classification des trois concentrations de C₂H₂ avec les valeurs de : (a) RR et (b) TR

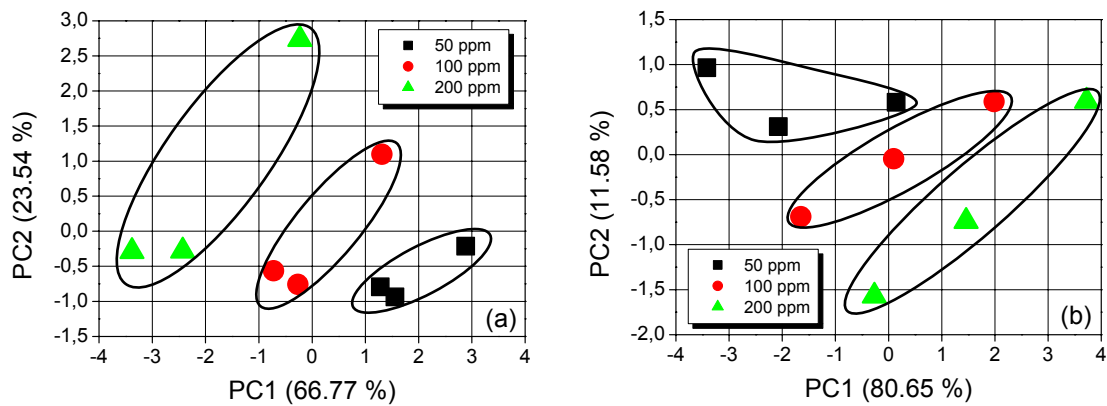


Figure 4.35 : Classification des trois concentrations de NH₃ avec les valeurs de : (a) RR et (b) TR

Nous essayons ensuite de classer ensemble les trois concentrations des trois gaz de test. Chaque matrice, avec les valeurs de RR ou de TR, est constituée de 27 lignes (3 gaz × 3 concentrations × 3 températures) et de 6 colonnes (6 capteurs). Les groupes de concentrations

de gaz se recouvrent dans le plan PC1-PC2 : la classification est impossible dans ce plan. Par contre, nous pouvons distinguer quelques groupes dans un espace à trois dimensions PC1-PC2-PC3. Les figures 4.36 et 4.37 montrent les résultats de classification des gaz en utilisant respectivement les valeurs de RR et de TR. En utilisant les valeurs de RR, nous pouvons regrouper les données en neuf groupes (figure 4.36). Chaque groupe correspond à une concentration d'un gaz. La classification est insuffisante en utilisant les valeurs de TR (figure 4.37).

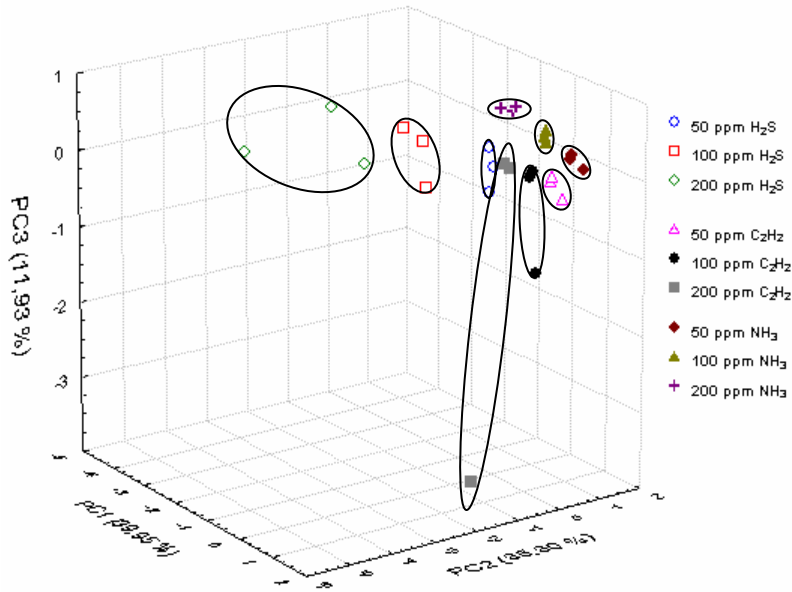


Figure 4.36 : Classification des gaz (3 gaz \times 3 concentrations) avec les valeurs de RR (matrice de six capteurs)

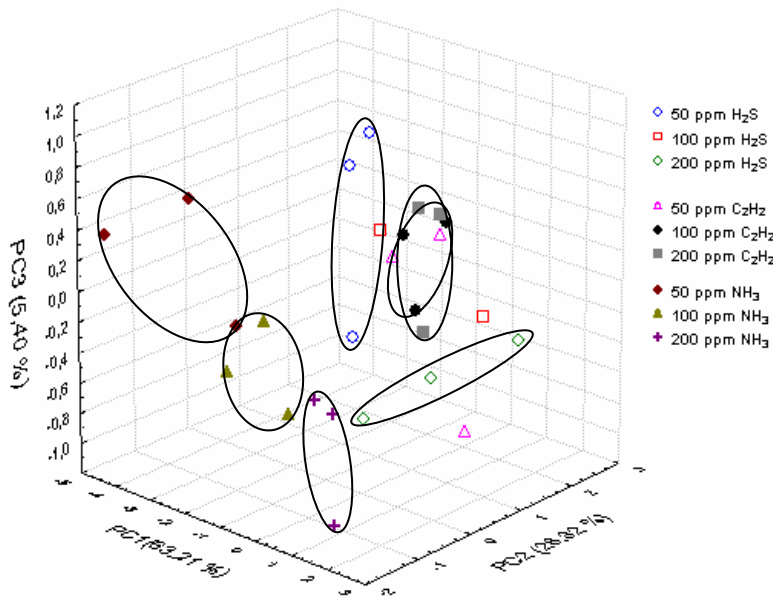


Figure 4.37 : Classification des gaz (3 gaz \times 3 concentrations) avec les valeurs de TR (matrice de six capteurs)

5. Etude quantitative d'un mélange de gaz

Dans cette étude, nous présentons les résultats de quantification des mélanges de CO et de NO. La procédure de test ainsi que la matrice de capteurs sont les mêmes que dans l'étude précédente. L'ensemble des mélanges de CO et de NO utilisés pour l'apprentissage et la prédiction est illustré par la figure 4.38. Le jeu de données pour construire le modèle de prédiction est constitué de 48 mélanges différents de CO et de NO. La concentration de chaque gaz varie de 0 ppm à 150 ppm par pas de 25 ppm. Le jeu de données pour la prédiction est constitué par les données de 11 mélanges. Ces dernières données sont recueillies un mois après celles utilisées pour l'apprentissage.

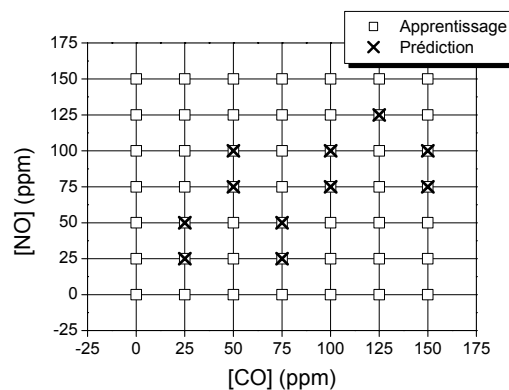


Figure 4.38 : Mélanges de CO et de NO utilisés pour l'apprentissage et la prédiction

5.1. Etude de la réponse des capteurs

La figure 4.39 montre un exemple de réponse de six capteurs en présence d'un mélange de 150 ppm de CO et de 25 ppm de NO. Les capteurs présentent des réponses quasi-stables (obtention du palier) pendant les 10 minutes d'exposition aux gaz.

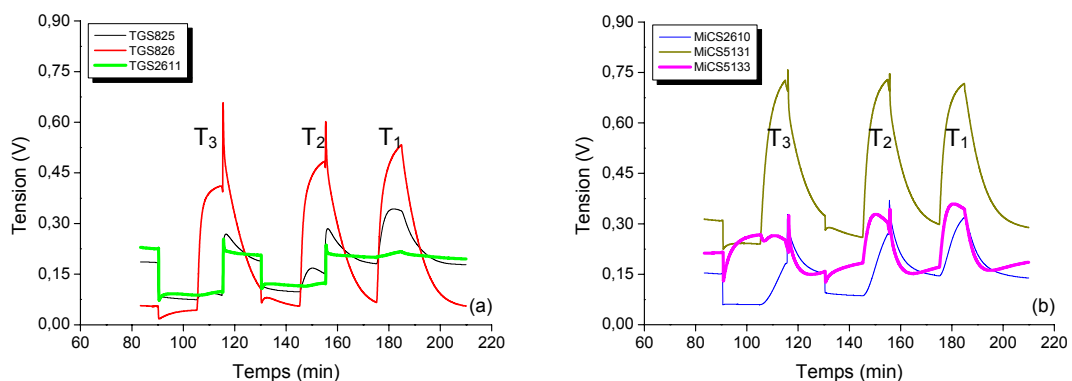


Figure 4.39 : Réponses des capteurs : (a) Figaro et (b) MiCS en présence d'un mélange de 150 ppm de CO et de 25 ppm de NO

La variation de la résistance du capteur TGS825 et du capteur MiCS5133 en présence de CO pur est montrée à la figure 4.40. En présence de différentes concentrations de CO pur, la résistance du capteur diminue car CO est un gaz réducteur (équation 4.1).

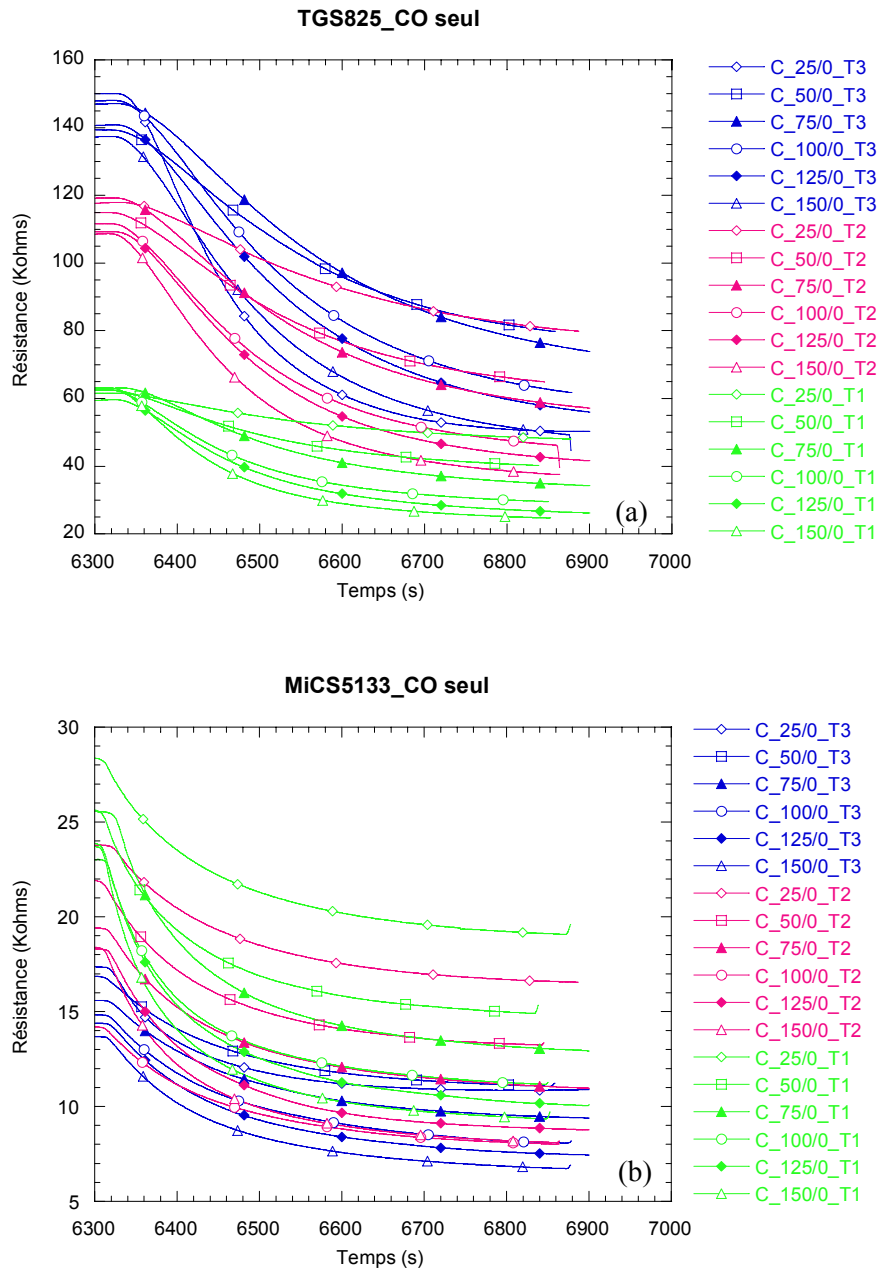
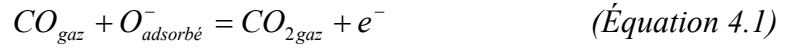


Figure 4.40 : Variation de la résistance du capteur : (a) TGS825 et (b) MiCS5131 en présence de différentes concentrations de CO pur

En présence de NO pur ou des mélanges de CO et NO, on observe une réponse en deux temps. La résistance de certains capteurs diminue d'abord, puis elle augmente plus ou moins selon le type de capteurs et la température de fonctionnement (figures 4.41 et 4.42).

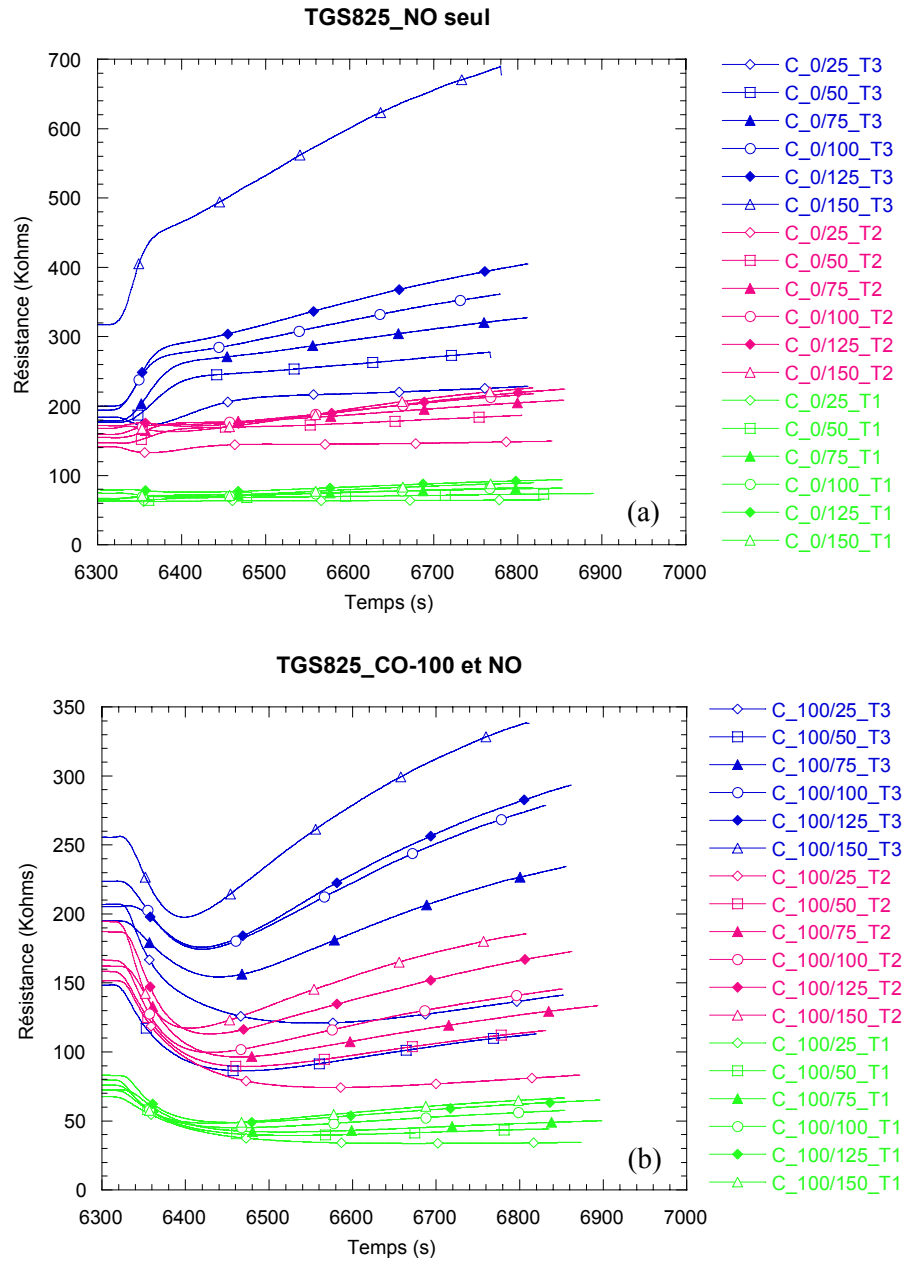


Figure 4.41 : Variation de la résistance du capteur TGS825 en présence de :
 (a) NO pur et (b) mélanges de CO et NO

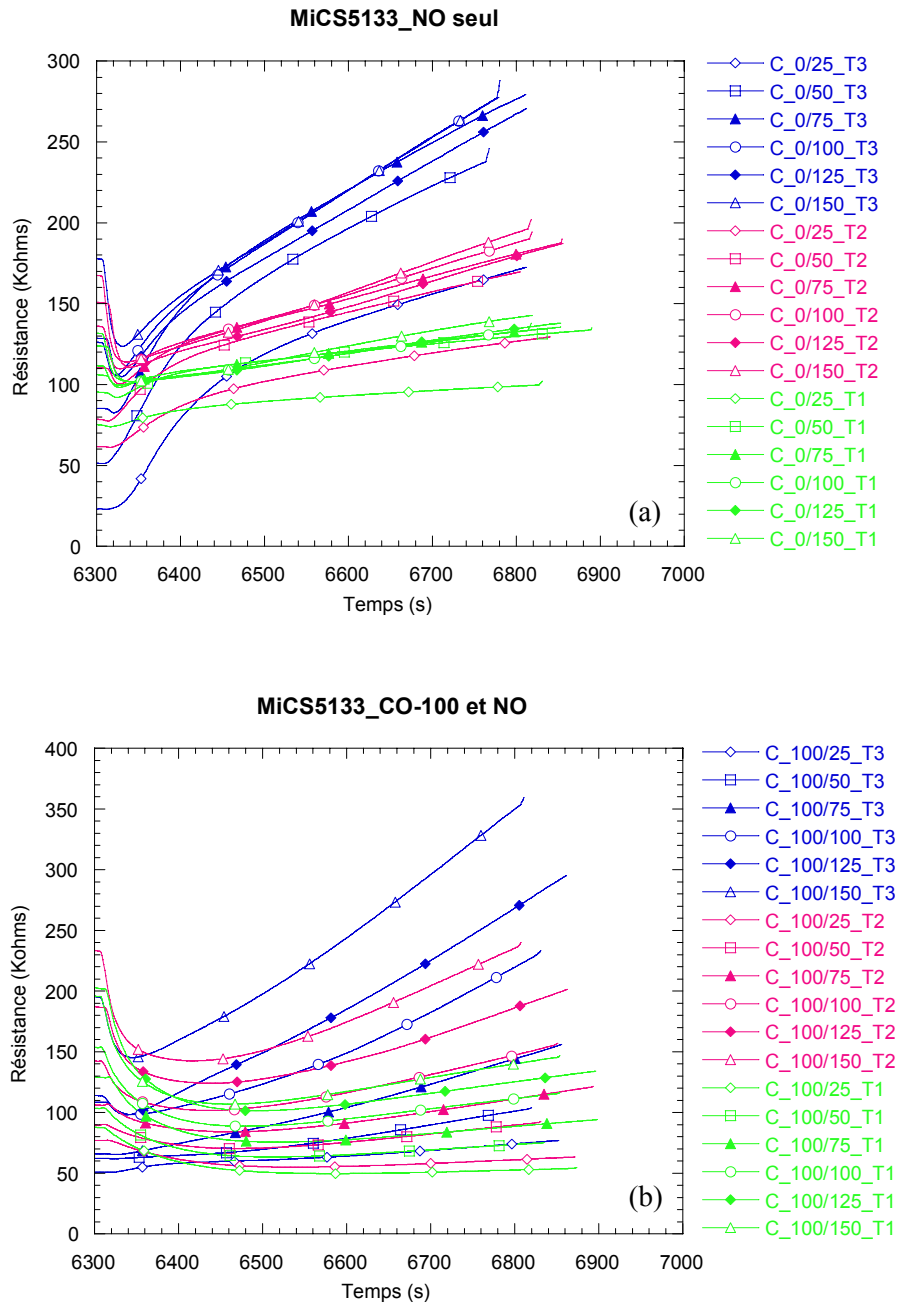
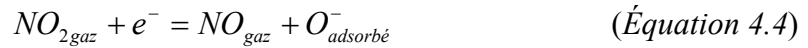
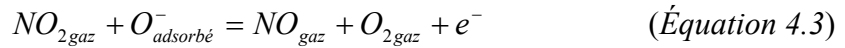


Figure 4.42 : Variation de la résistance du capteur MiCS5133 en présence de :
 (a) NO pur et (b) mélanges de CO et NO

La réponse des capteurs est montrée plus clairement pour une seule température T_3 en utilisant les valeurs de RR (figure 4.43). Le phénomène de réaction en présence de NO ou de mélanges CO/NO est complexe. La réaction globale des capteurs en présence de NO est celle d'une réponse correspondant à la présence d'un gaz oxydant, ce qui est justifié par la transformation du NO en NO_2 dans l'air (équation 4.2).



Cependant, selon la concentration et la température, les deux réactions suivantes peuvent se produire [33] :



Il y a donc une compétition entre une réduction (équation 4.3) et une oxydation (équation 4.4) à la surface de la couche sensible. Ce phénomène a été reporté dans d'autres travaux [33, 172] et les mécanismes de réaction restent encore difficiles à expliquer.

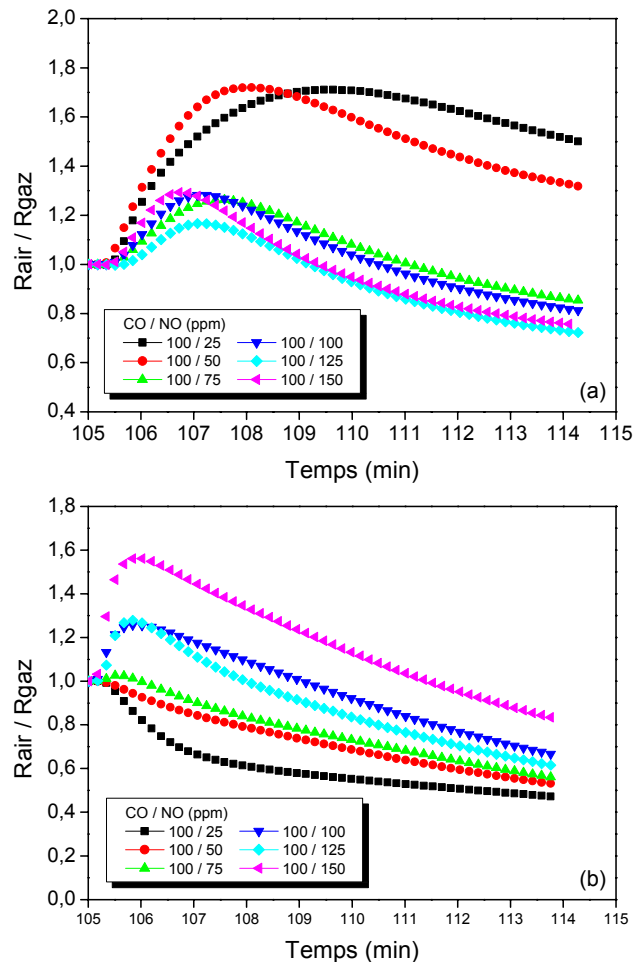


Figure 4.43 : Résistance normalisée du capteur : (a) TGS825 et (b) MiCS5133 à basse température (T_3) en présence de différents mélanges de CO et NO

5.2. Procédure d'analyse des données

On constate tout d'abord que la résistance des capteurs évolue de façon considérable sur la période d'un mois (figures 4.44a et 4.44b). Pour minimiser l'influence de cette variation sur la modélisation, il est judicieux d'utiliser les rapports de résistance $R_{\text{air}} / R_{\text{gaz}}$ (figures 4.45a et 4.45b).

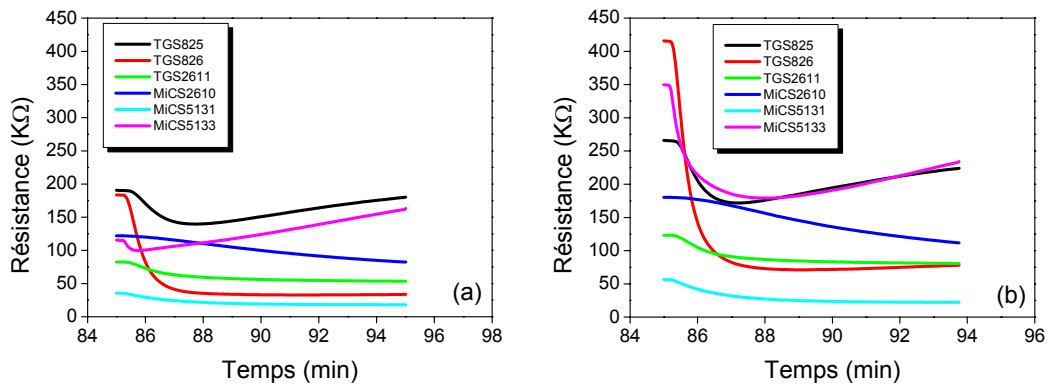


Figure 4.44 : Evolution de la résistance des capteurs à : (a) t = 0 et (b) t = 1 mois

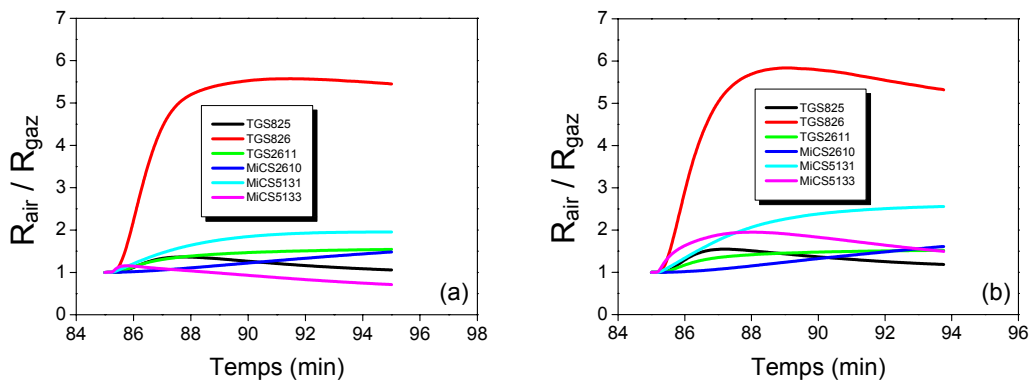


Figure 4.45 : Evolution de la valeur du rapport $R_{\text{ais}}/R_{\text{gaz}}$ à : (a) t = 0 et (b) t = 1 mois

De plus, étant donné l'allure des courbes de réponse des capteurs en présence des mélanges de gaz (figures 4.40-4.43), la caractérisation d'une réponse par une simple donnée est insuffisante, que ce soit avec le paramètre RR ou avec le paramètre TR. D'autre part, on ne peut non plus prendre en compte toute la courbe de réponse pendant 10 minutes : la base de données serait trop importante et on risquerait d'effectuer une sur-modélisation des réponses. Il est donc nécessaire d'effectuer un échantillonnage des courbes de réponse. La procédure d'échantillonnage est illustrée à la figure 4.46. On cherche à déterminer un nombre optimal de données pour la modélisation. Dans cette étude, nous avons testé un échantillonnage en prenant une donnée toutes les 2 minutes, puis toutes les minutes et enfin toutes les 30 secondes.

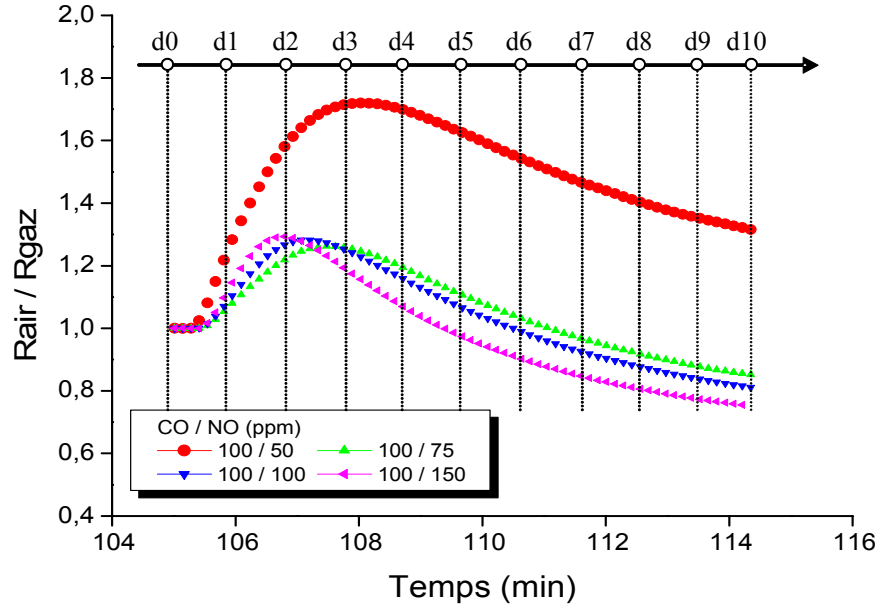


Figure 4.46 : Echantillonnage de la réponse des capteurs

Avant toute analyse, il est également important de faire une étude préliminaire dans le but de détecter d'éventuelles erreurs de mesure, qui se manifestent par des points aberrants, et de vérifier la pertinence de chaque capteur de la matrice. Pour ce faire, nous utilisons l'analyse en composantes principales. La figure 4.47 présente les résultats d'analyse. Les données utilisées sont les valeurs des résistances des capteurs mesurées toutes les minutes. Le nuage de points de mesure est bien regroupé, montrant qu'il n'y a pas de points aberrants (figure 4.47a). Les six capteurs de la matrice sont bien répartis sur le cercle de corrélation. Ils sont donc nécessaires (figure 4.47b).

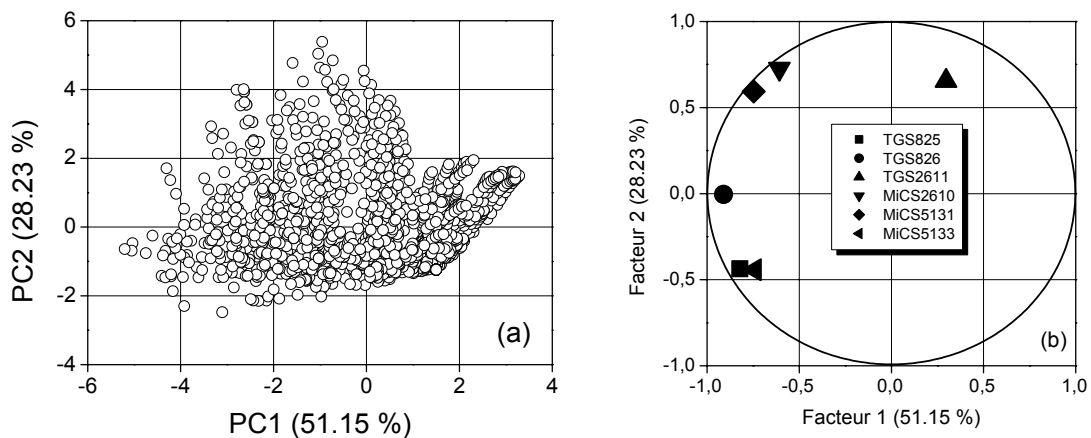


Figure 4.47 : Détection de points aberrants et pertinence des capteurs de la matrice

Le module **IPS** (Intelligent Problems Solver) du logiciel Statistica est utilisé pour effectuer l'apprentissage et la prédiction. La première partie de cette étude a porté sur le choix du réseau en prenant en compte les résultats d'apprentissage et de prédiction, ainsi que la complexité du réseau. Deux cents réseaux de différentes structures (Linéaire, RBF, MLP, PNN et GRNN) ont été testés. Les meilleurs réseaux sont choisis en fonction de la valeur de la racine carrée de la moyenne des carrés des erreurs de prédiction (RMSEP). Ce paramètre, qui traduit la qualité de l'apprentissage et de la prédiction du réseau, est calculé par la formule ci-dessous :

$$RMSEP = \sqrt{\frac{(c_i - c_r)^2}{n}} \quad (\text{Équation 4.5})$$

où c_i et c_r sont respectivement les concentrations calculée et réelle et n est le nombre d'observations. On utilise également le RMSEPr qui est la normalisation du RMSEP par la concentration utilisée la plus grande. Cette grandeur permet de comparer les erreurs entre elles quelles que soient les concentrations utilisées.

5.3. Quantification du mélange

5.3.1. Modélisation avec les données sans prétraitement

Dans un premier temps, nous utilisons les données issues de la première procédure d'échantillonnage (11 données) pour calculer les concentrations de CO et de NO. Les données de la première série de test, soit 48 mélanges de gaz, sont utilisées pour construire le modèle de prédiction. Les données de la deuxième série de test, soit 11 autres mélanges effectués un mois après la première série, sont utilisées pour la prédiction. Le tableau 4.6 présente les quatre meilleurs modèles de réseaux retenus.

Tableau 4.6 : Performance d'apprentissage des quatre modèles retenus

N°	Type de réseaux	Performance d'apprentissage	Erreur d'apprentissage
1	Linéaire 6 : 6-2 : 2	0,576288	0,192539
2	MLP 6 : 6-11-10-2 : 2	0,384656	0,13062
3	RBF 6 : 6-75-2 : 2	0,384070	0,008280
4	GRNN 6 : 6-792-3-2 : 2	0,335240	0,006912

Chaque réseau a une couche d'entrée, une couche de sortie et une ou plusieurs couches intermédiaires (sauf le réseau linéaire). La couche d'entrée possède six neurones qui reçoivent les données des six capteurs. La couche de sortie a deux neurones indiquant la valeur de la concentration de CO et de NO. Les performances d'apprentissage et de prédiction pour CO et NO de ces quatre modèles sont illustrées aux figures 4.48 et 4.49.

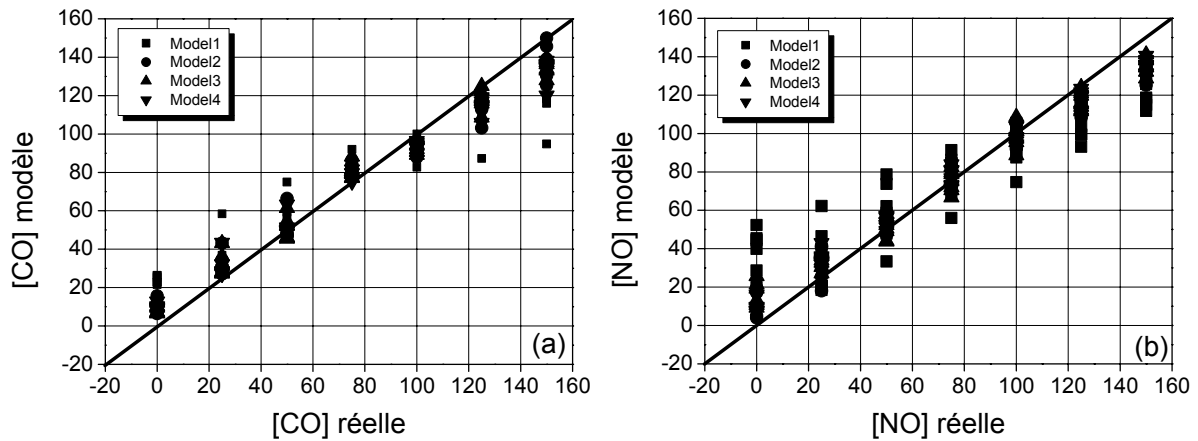


Figure 4.48 : Performance d'apprentissage des quatre modèles retenus pour : (a) CO et (b) NO

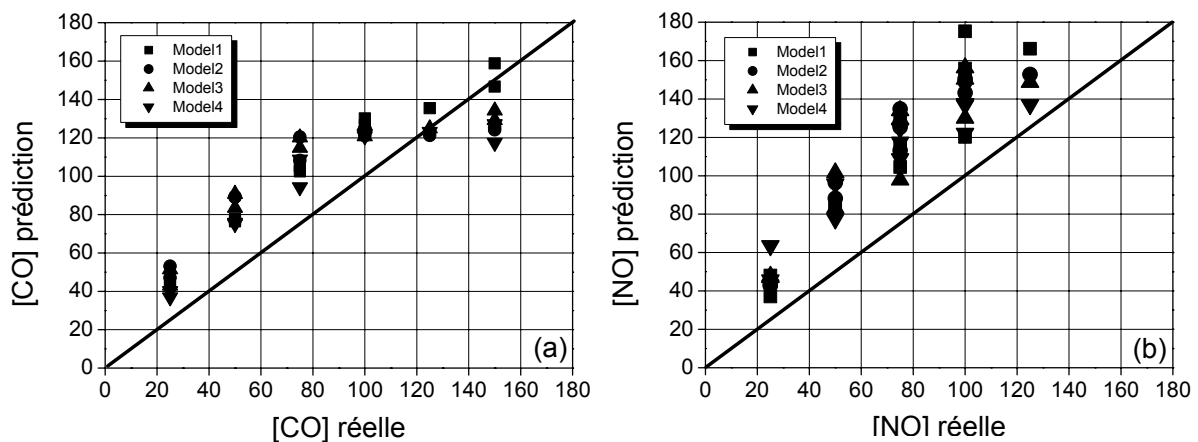


Figure 4.49 : Performance de prédiction des quatre modèles retenus pour : (a) CO et (b) NO

Les valeurs du RMSEP sont reportées à la figure 4.50. Même si les modèles d'apprentissage testés sont acceptables ($RMSEP \approx 5\%$), l'erreur de prédiction est importante. En effet, la valeur du RMSEP est de 15,1% pour CO et de 28,1% pour NO avec le meilleur modèle (GRNN) des quatre modèles retenus. La modélisation sans prétraitement ne permet pas d'obtenir des résultats satisfaisants.

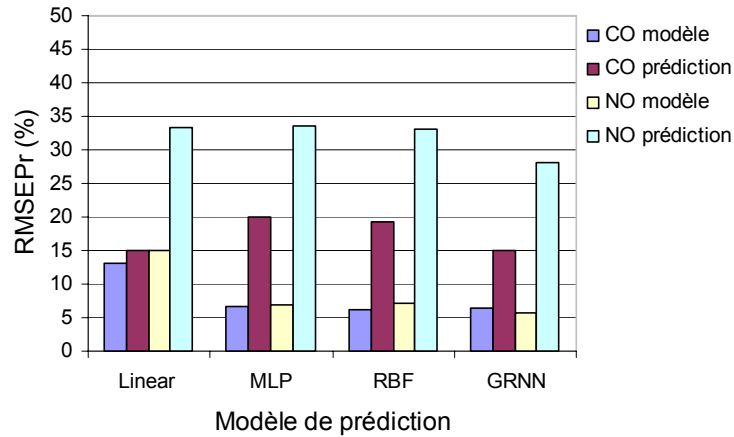


Figure 4.50 : Valeurs du RMSEP d'apprentissage et de prédiction pour CO et NO pour les quatre modèles retenus

5.3.2. Modélisation avec les données centrées et réduites

Afin d'améliorer la qualité de l'apprentissage et de la prédiction, les données sont d'abord centrées et réduites. Les procédures d'apprentissage et de prédiction ainsi que le choix des modèles de réseaux sont identiques à ceux du paragraphe précédent. Le tableau 4.7 présente les quatre meilleurs réseaux retenus. Les performances d'apprentissage et de prédiction pour CO et NO de ces quatre modèles sont montrées aux figures 4.51 et 4.52.

Tableau 4.7 : Performance d'apprentissage des quatre modèles retenus (données centrées et réduites)

N°	Type de réseaux	Performance d'apprentissage	Erreur d'apprentissage
1	Linéaire 6 : 6-2 : 2	0,570319	0,192048
2	MLP 6 : 6-11-10-2 : 2	0,375559	0,125369
3	RBF 6 : 6-99-2 : 2	0,372399	0,008523
4	GRNN 6 : 6-792-3-2 : 2	0,327163	0,006716

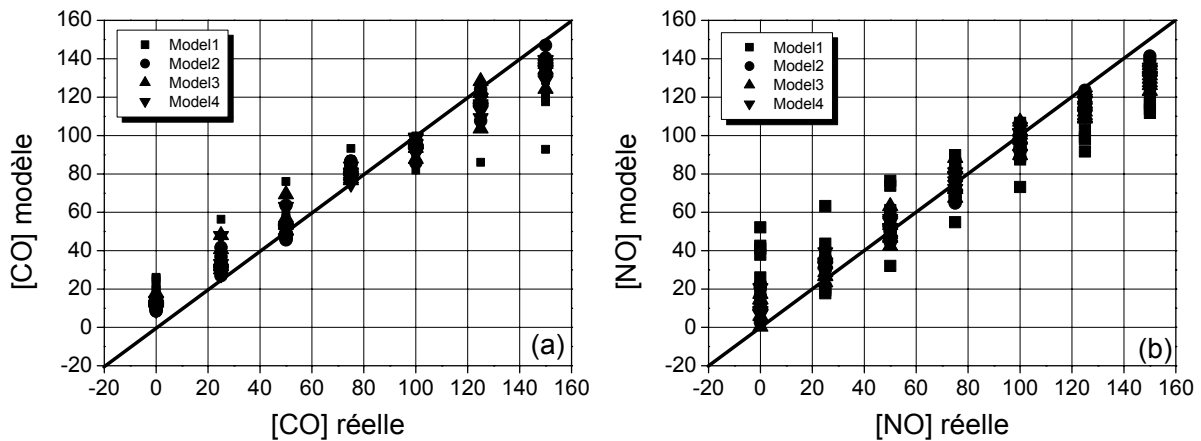


Figure 4.51 : Performance d'apprentissage des quatre modèles retenus pour : (a) CO et de (b) NO en utilisant les données centrées et réduites

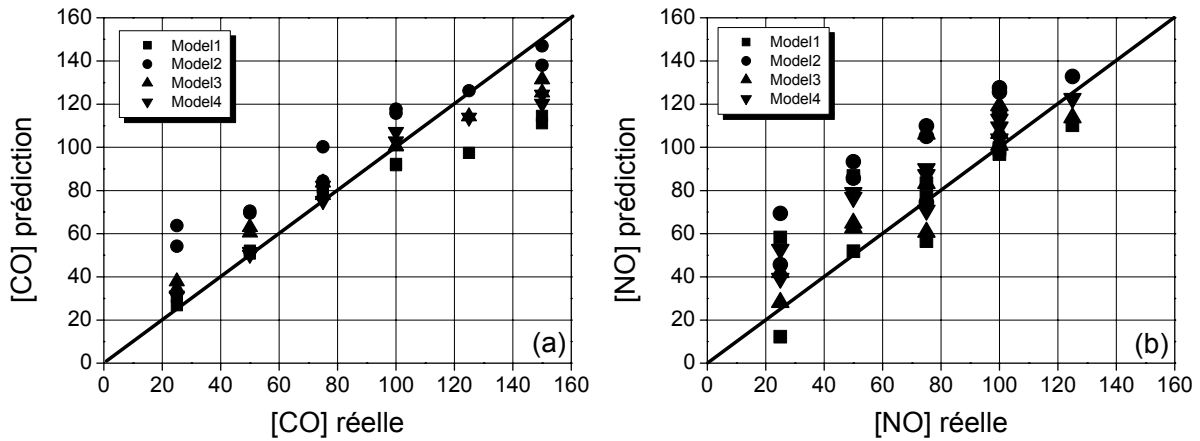


Figure 4.52 : Performance de prédiction des quatre modèles retenus pour : (a) CO et (b) NO en utilisant les données centrées et réduites

Les modèles d'apprentissage et de prédiction ainsi que les résultats de prédiction de CO et de NO en utilisant les données brutes et les données centrées et réduites sont reportés à la figure 4.53. L'erreur d'apprentissage reste quasiment identique avec ou sans prétraitement des données. Par contre, la qualité de prédiction est améliorée en utilisant les données centrées et réduites (figures 4.53c et 4.53d).

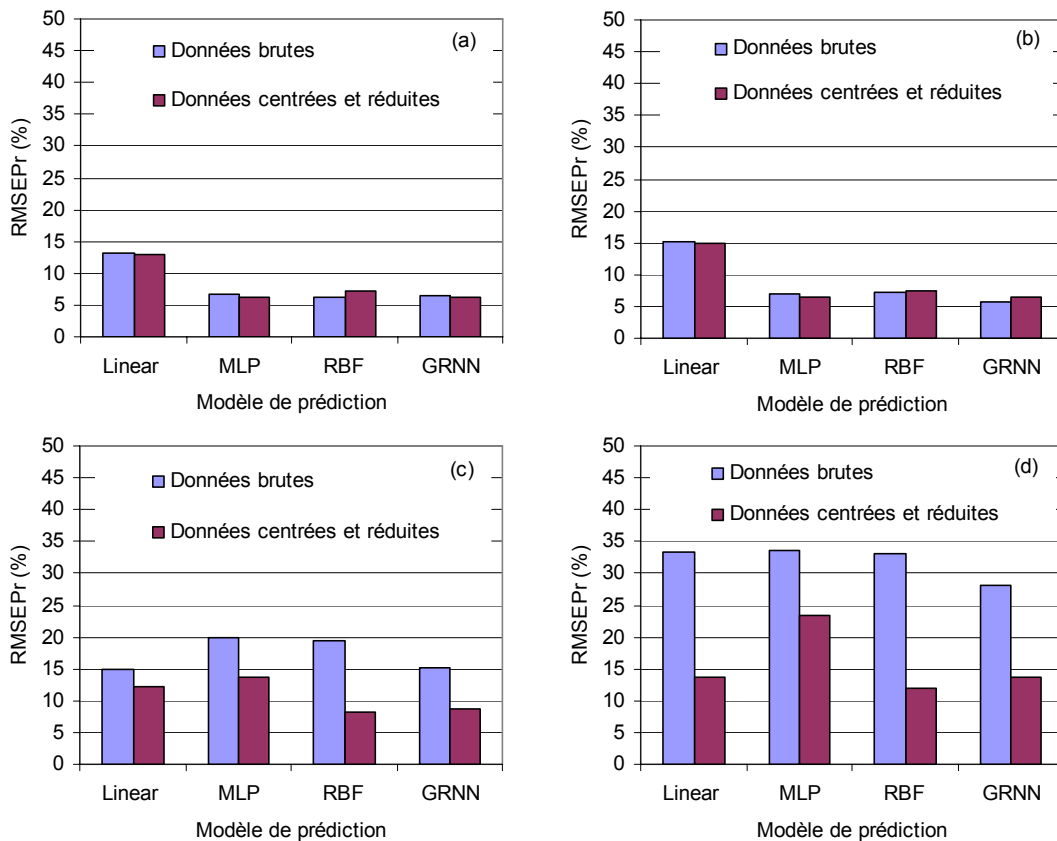


Figure 4.53 : Comparaison des résultats de modélisation entre les données brutes et les données centrées et réduites : (a, b) apprentissage et (c, d) prédiction de CO et de NO

La figure 4.54 montre les meilleurs résultats d'apprentissage et de prédiction avec un réseau RBF : 6-99-2. La valeur du RMSEP est respectivement de 8,3 % et de 11,9 % pour CO et pour NO.

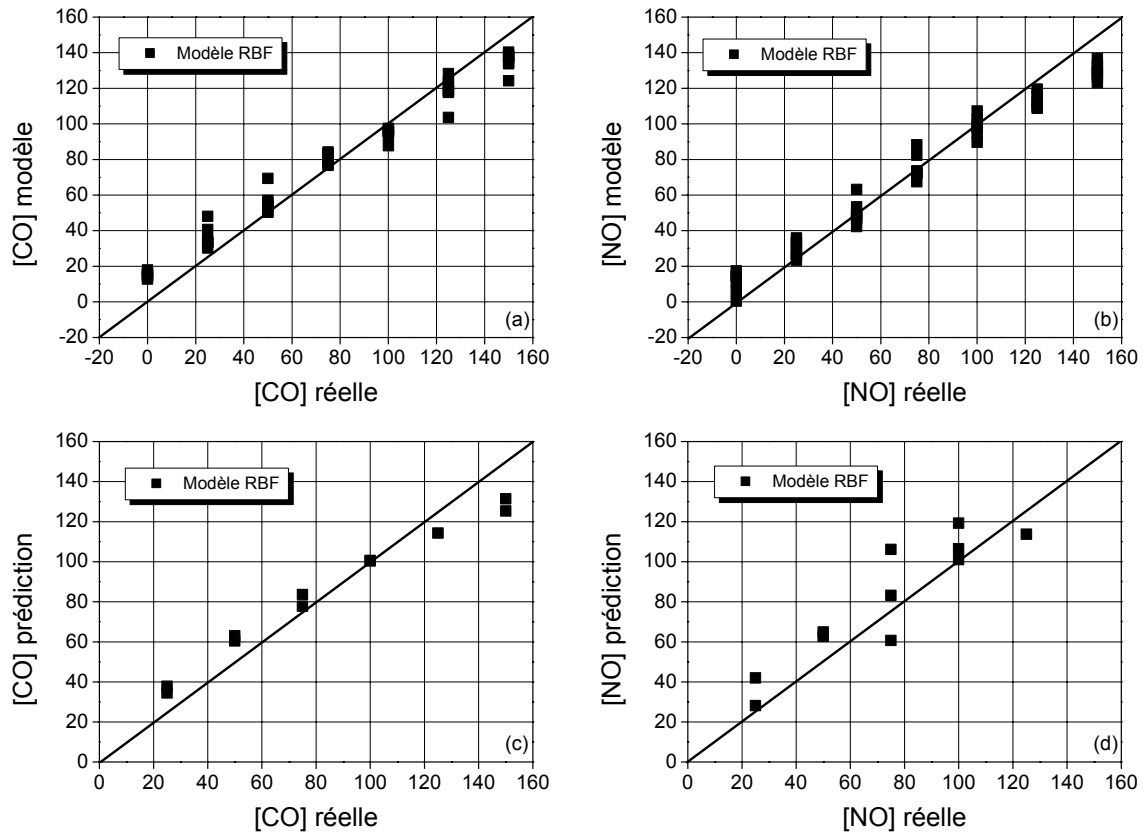


Figure 4.54 : Résultats d'analyse de CO et de NO avec un modèle RBF en utilisant les données centrées et réduites : (a, b) apprentissage et (c, d) prédiction

5.4. Etude en fonction du nombre de températures

Les analyses présentées au paragraphe 5.3 ont été effectuées avec trois températures de fonctionnement des capteurs. Nous allons maintenant rechercher un nombre optimal de températures pour la quantification de ces deux gaz. Autrement dit : est-il nécessaire d'utiliser trois températures ? Pour ce faire, nous effectuons la procédure d'apprentissage et de prédiction définie au paragraphe 5.2 pour toutes les combinaisons de températures possibles, y compris celles correspondant à une température unique. Les données sont centrées et réduites. Les résultats de prédiction pour toutes les combinaisons de températures sont présentés dans le tableau 4.8 (valeurs du RMSEP) et à la figure 4.55 (valeur du RMSEPr). Pour chaque combinaison, nous avons reporté les résultats du meilleur modèle.

Tableau 4.8 : Valeurs du RMSEP pour la quantification de CO et NO avec sept combinaisons de températures

	T ₃	T ₂	T ₁	T ₁ -T ₂	T ₂ -T ₃	T ₁ -T ₃	T ₁ -T ₂ -T ₃
RMSEP (CO)	18,55	11,97	10,3	10,8	12,24	13,7	12,4
RMSEP (NO)	16,66	20,9	26,7	20,6	18,75	15,6	14,9

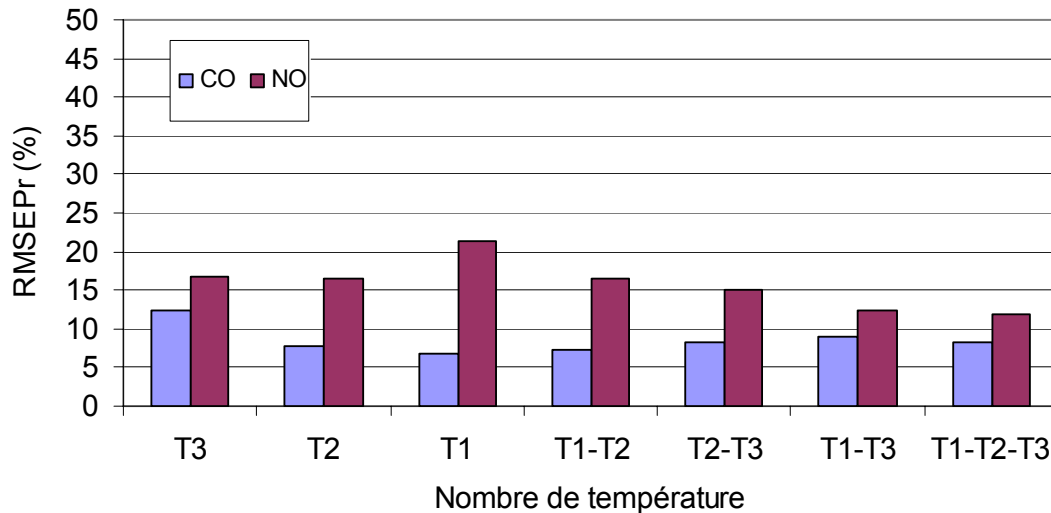


Figure 4.55 : Performance de prédiction de CO et de NO en fonction des combinaisons de température

La quantification de CO s'avère meilleure que celle de NO. On obtient une erreur de prédiction acceptable (erreur maximale de 12,4 %) même avec une seule température. Cependant, la quantification de NO est insuffisante avec une seule température (erreur maximale de 26,7 % pour T₁). Avec deux températures, la qualité de prédiction de NO est améliorée. Dans tous les cas, les erreurs de prédiction de NO peuvent être dues à la complexité des mécanismes de réaction entre NO/NO₂ et la couche sensible des capteurs, comme nous l'avons vu au paragraphe 5.1. Les données de deux températures (T₁-T₃) permettent d'obtenir un résultat de prédiction comparable à celui obtenu avec les données comprenant trois températures. Cela s'explique par le fait que les capteurs répondent mieux à NO à basse température (300°C) et mieux à CO à température élevée (500°C), d'où l'intérêt de faire fonctionner les capteurs avec au moins deux températures de valeur éloignée l'une de l'autre. En effet, la figure 4.55 montre bien que les résultats de prédiction sont meilleurs avec la combinaison T₁-T₃ qu'avec celles constituées par des températures plus proches (T₁-T₂ et T₂-T₃).

5.5. Etude en fonction de l'échantillonnage

Les analyses présentées aux paragraphes 5.3 et 5.4 ont été faites avec un échantillonnage de 11 données par courbe (une donnée par minute). Il faut vérifier que ces 11 données sont suffisantes pour caractériser chaque réponse d'un capteur pour une combinaison température - mélange de gaz. Si on prend plus de données, on risque de sur-modéliser les courbes. Par contre, avec moins de données, le risque de sous-modélisation est évident. Pour trouver le nombre optimal de données qu'il faut prélever de chaque courbe de réponse, nous effectuons deux autres échantillonnages : une donnée toutes les 2 minutes, puis une donnée toutes les 30 secondes (cf. §.5.2). Chaque courbe de réponse est donc caractérisée par 5 données ou 21 données. Nous effectuons la même procédure d'apprentissage et de prédiction de CO et NO que celle présentée au paragraphe 5.2. Les données sont centrées et réduites. La figure 4.56 présente les valeurs du RMSEPr de CO et de NO pour les trois échantillonnages. Pour chaque échantillonnage, on a reporté les résultats du modèle de réseau le plus performant.

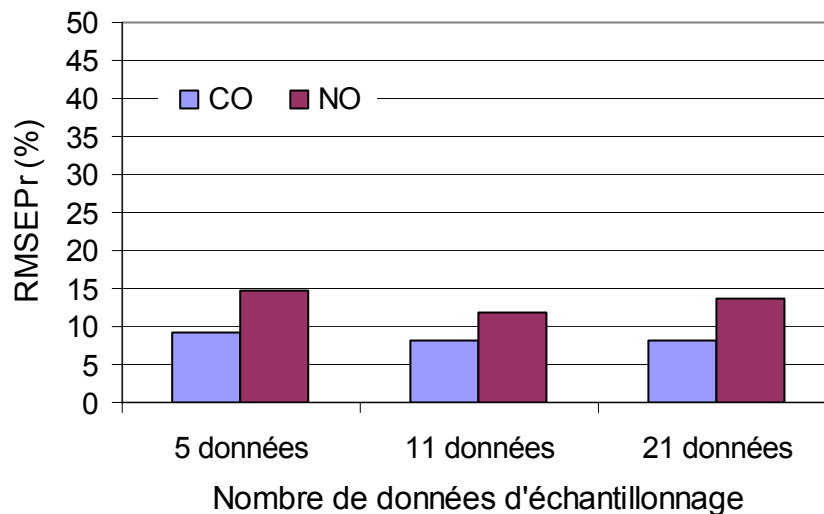


Figure 4.56 : Valeurs du RMSEPr de CO et de NO en fonction de l'échantillonnage

Les résultats obtenus montrent que l'échantillonnage avec 11 données par courbe de réponse (une donnée par minute) permet d'obtenir le meilleur résultat de quantification de CO et de NO. La quantification de NO est insuffisante avec 5 ou avec 21 données par courbe. Ce résultat est expliqué par l'influence du nombre de données sur la modélisation : sous-modélisation avec 5 données et sur-modélisation avec 21 données.

5.6. Classification des gaz

Les données issues de l'échantillonnage de 11 données par courbe de réponse sont utilisées pour la classification de gaz. Le premier jeu de données, constitué de 48 mélanges de gaz, est utilisé pour construire le modèle. Le deuxième jeu, constitué de 11 autres mélanges recueillis un mois après les premiers, sert à valider le modèle (identification des gaz).

La figure 4.57 présente la classification des groupes de gaz par PCA. Il est impossible de distinguer, par cette méthode linéaire, les gaz purs des mélanges de gaz. De même, la tentative de classer les gaz en fonction de leur composition en concentrations (48 groupes correspondant aux 48 mélanges de gaz) en utilisant les réseaux de neurones ne donne aucun résultat. Les modèles de classification sont mauvais : le pourcentage de groupes de gaz classés avec succès est de l'ordre de 10 %.

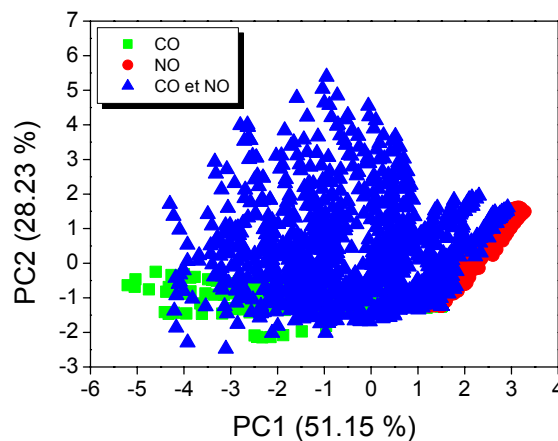


Figure 4.57 : Classification des gaz par PCA

Nous essayons alors de simplifier les groupes de gaz en fonction de la concentration dans les mélanges. Nous divisons les 48 mélanges en 5 groupes contenant : 6 observations pour CO pur, 6 observations pour NO pur, 6 observations dans lesquelles les concentrations de CO et de NO sont identiques ($[CO] = [NO]$), 15 observations dans lesquelles il y a plus de NO que de CO ($[CO] < [NO]$) et 15 observations dans lesquelles il y a plus de CO que de NO ($[CO] > [NO]$). Le jeu de données pour la validation contient trois groupes : 3 observations avec $[CO] = [NO]$, 4 observations avec $[CO] < [NO]$ et 4 observations avec $[CO] > [NO]$. Les résultats de classification et d'identification sont montrés respectivement aux figures 4.58a et 4.58b. Le modèle de classification est acceptable, avec néanmoins 70 % seulement de cas de

$[CO] < [NO]$ classés (figure 4.58a). La validation est mauvaise pour le groupe correspondant à $[CO] = [NO]$.

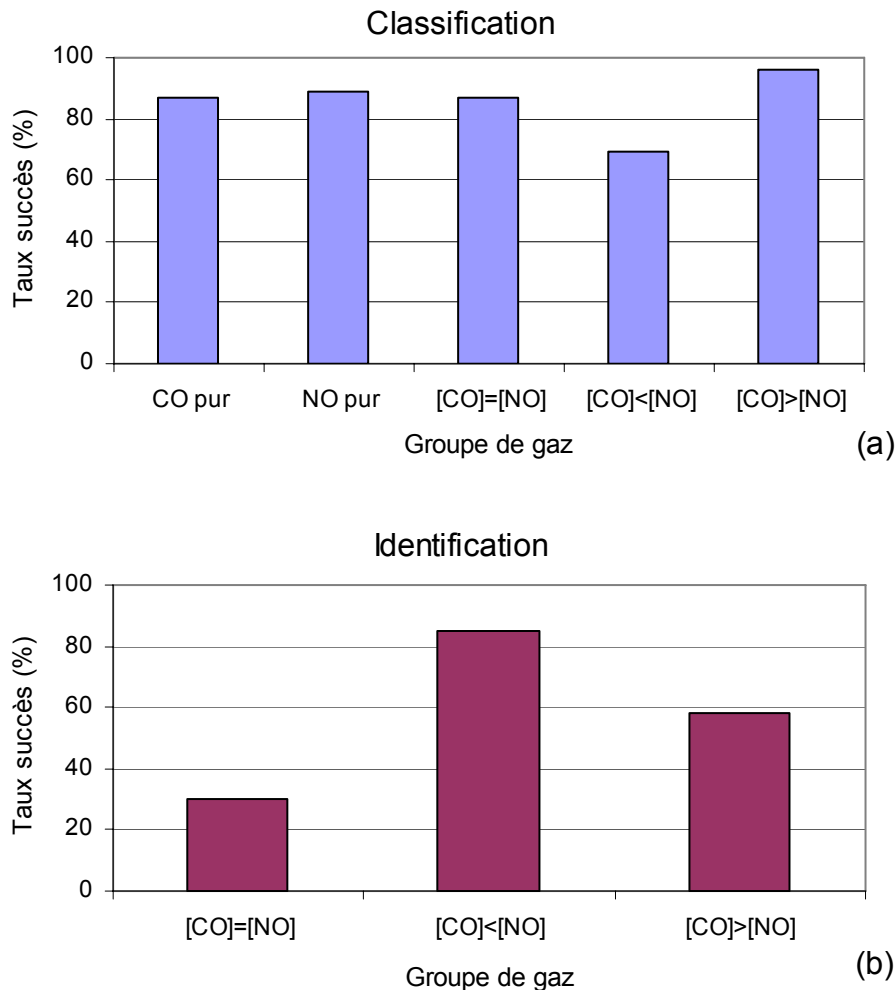


Figure 4.58 : Classification et identification des groupes de gaz par réseaux de neurones artificiels

6. Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre qu'en choisissant de façon adéquate les températures de fonctionnement des capteurs, nous pouvons améliorer considérablement la sélectivité de la matrice. Par l'association de capteurs de sélectivité médiocre, nous avons pu classer et identifier avec succès les cinq gaz de test (NH_3 , H_2S , CO , NO et C_2H_2). Nous avons montré que la réponse transitoire d'un capteur est plus liée à la nature du gaz que celle du

régime permanent. Nous avons également montré qu'un modèle de classification construit avec quatre gaz purs ne présente pas d'interférence avec un cinquième gaz inconnu. De plus, notre système permet de classer de différentes concentrations de gaz purs et de quantifier de différentes concentrations du mélange CO/NO avec une erreur de prédiction acceptable (8,3% pour CO et 11,9% pour NO). Pour ce faire, un échantillonnage des données a été réalisé pour prendre en compte la complexité des réactions des mélanges de CO/NO avec la couche sensible du capteur.

Nous avons comparé les résultats obtenus par l'analyse en composantes principales et par les réseaux de neurones. La visualisation des résultats est différente dans les deux cas, et le choix d'une méthode par rapport à l'autre dépend de l'utilisation visée. Cependant, le modèle d'identification créé à l'aide des réseaux de neurones artificiels permet d'obtenir de meilleurs résultats que l'analyse en composantes principales. Ceci est expliqué par le fait que les réseaux de neurones permettent de prendre en compte le caractère non linéaire des réponses des capteurs MOX en fonction de la concentration des gaz et de la température de fonctionnement des capteurs.

Cette méthode nécessite un temps de mesure relativement long (pratiquement 1h30) à cause des changements de température des capteurs et de la nécessité de retourner à la ligne de base entre chaque température, ainsi que de la durée de la réponse prise en compte (10 minutes). Dans le chapitre suivant, nous présenterons les résultats d'une autre méthode, basée sur la modulation thermique des capteurs, qui permet de réduire le temps de mesure.

CHAPITRE V

Analyse des gaz par modulation thermique

1. Introduction

Les résultats des analyses présentés au chapitre IV montrent que nous pouvons améliorer la sélectivité de la matrice de capteurs en utilisant les capteurs avec trois températures différentes. Néanmoins, cette méthode nécessite un temps de mesure relativement long, ce qui rend difficile l'analyse des gaz en temps réel. Depuis une dizaine d'années, des travaux ont montré l'efficacité de la modulation de la tension de chauffage des capteurs [62-74]. Cette méthode permet de réduire le temps de mesure et d'améliorer la sélectivité du système.

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrivons le mode opératoire utilisé. Ensuite, nous présenterons les résultats de classification et d'identification des gaz purs et des mélanges. L'étude de la stabilité du système dans le temps sera présentée dans cette partie. Enfin, nous présenterons les résultats de quantification du mélange de CO et de NO.

2. Modulation thermique

Nous utilisons une matrice de quatre capteurs (TGS2611, MiCS2610, MiCS5131 et MiCS5133). Ces capteurs ont été choisis car ils ont une structure intégrée : la couche sensible et la résistance de chauffage sont l'une sur l'autre, juste séparées par une couche mince isolante. Cette structure permet aux capteurs d'avoir une faible inertie thermique, de sorte que la variation de la température de la couche sensible suive rapidement la variation de la tension de chauffage. C'est pour cette raison que nous avons écarté les capteurs Figaro TGS825 et TGS826, qui n'ont pas une structure intégrée. Le tableau 5.1 montre les caractéristiques des quatre capteurs utilisés.

Tableau 5.1 : Données techniques des quatre capteurs utilisés

Capteur	TGS2611	MiCS2610	MiCS5131	MiCS5133
Résistance de chauffage	59 Ω	69 Ω (60- 80)	100 \pm 10 Ω	100 \pm 10 Ω
Courant chauffage	56 \pm 5 mA	35 \pm 5 mA	32 mA	32 mA
Puissance	280 \pm 25 mW	80 mW (66-96)	102mW (85-120)	102mW (85-120)
V _{min} (200°C)	3 V	1,2 V	1,95 V	1,95 V
V _{max} (450°C)	5,2 V	2,45 V	3,2 V	3,2 V
Amplitude	2,2	1,25	1,25	1,25

La température des quatre capteurs est modulée entre 200°C et 450°C par un signal triangulaire de 40 secondes de période. Le profil de modulation de la température des capteurs est illustré à la figure 5.1. Les tensions de chauffage nécessaires pour couvrir cette gamme de températures sont déterminées à l'aide des caractéristiques température – tension de chauffage données par les constructeurs. Le circuit de chauffage est présenté au chapitre III (§.2.2.4) et en détail dans l'annexe 2.

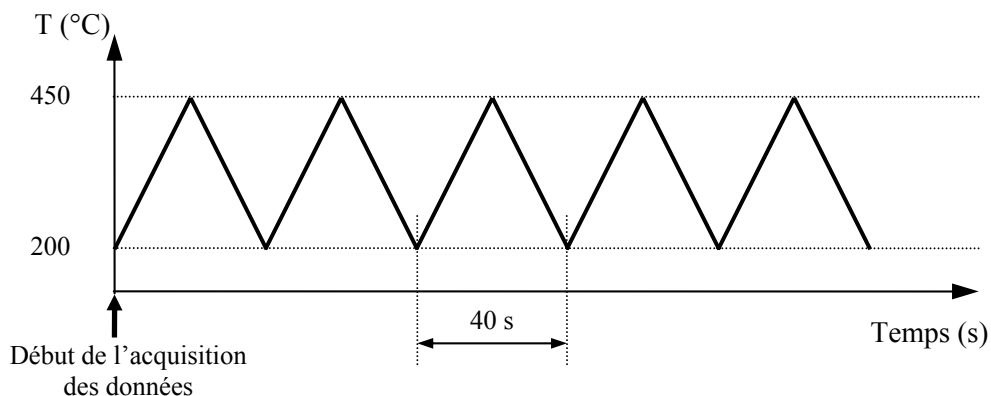


Figure 5.1 : Cycles de modulation thermique des capteurs

La procédure de test est la suivante : les capteurs sont exposés à l'air pendant 300 secondes, puis exposés au gaz pendant 10 cycles de modulation de température, soit 400 secondes. Ils sont exposés à l'air ambiant entre deux mesures. Les gaz de test sont CO, H₂S, NH₃, C₂H₂ et NO. La concentration de chaque gaz varie de 25 ppm à 100 ppm par pas de 25 ppm. La figure 5.2 présente un exemple de réponse de la matrice en présence de 25 ppm de H₂S. La tension V_{RL} est la tension mesurée aux bornes de la résistance R_L associée à chaque capteur (cf. chapitre III, figure 3.5). Après introduction du gaz, la réponse des capteurs TGS2611 et MiCS2610 reste inchangée, contrairement à celle des deux autres capteurs (MiCS5131 et MiCS5133). Cela est expliqué par le fait que ces deux capteurs sont très sensibles à H₂S alors que les deux autres (TGS2611 et MiCS2610) le sont moins, ce qui a été démontré au chapitre III (figure 3.17 et figure 3.20).

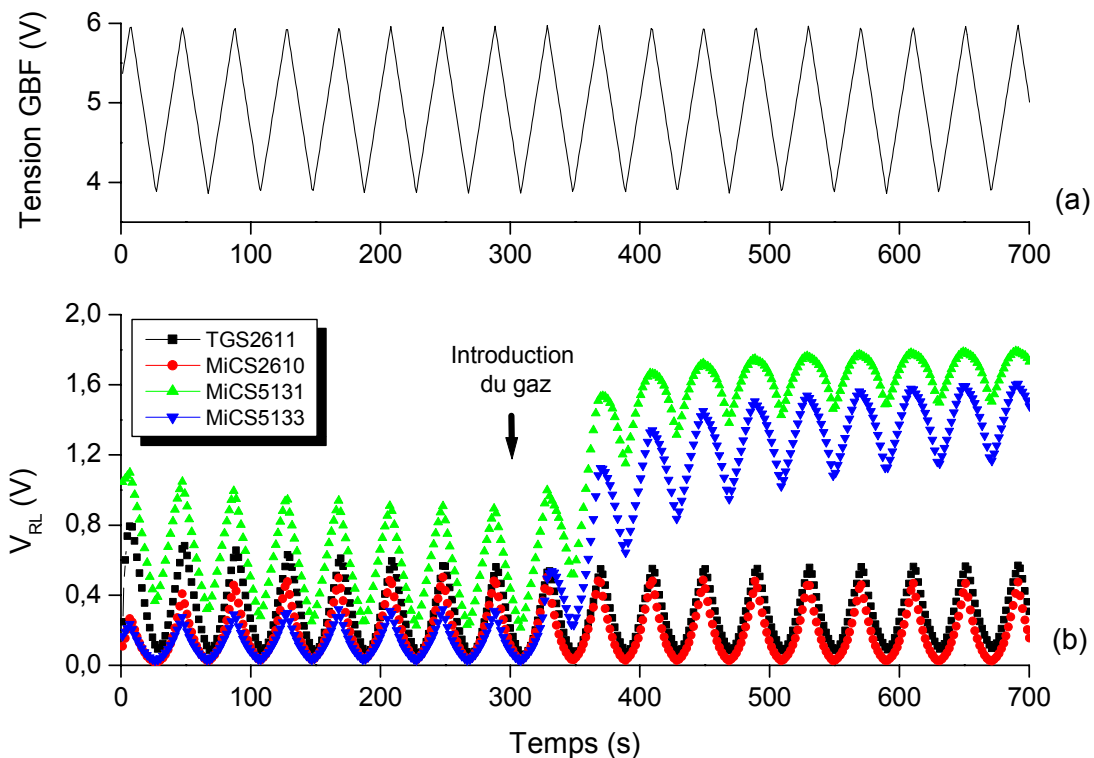


Figure 5.2 : Réponse de la matrice en présence de 25 ppm de H₂S : (a) tension de commande du chauffage des capteurs et (b) tensions V_{RL} mesurées

Pour mieux comprendre l'évolution des réponses des capteurs en fonction de la tension de chauffage, il est intéressant d'étudier la variation de la résistance du capteur en présence du gaz. La figure 5.3 présente les variations de la résistance du capteur MiCS5131 en présence des cinq gaz. La concentration de chaque gaz est de 50 ppm.

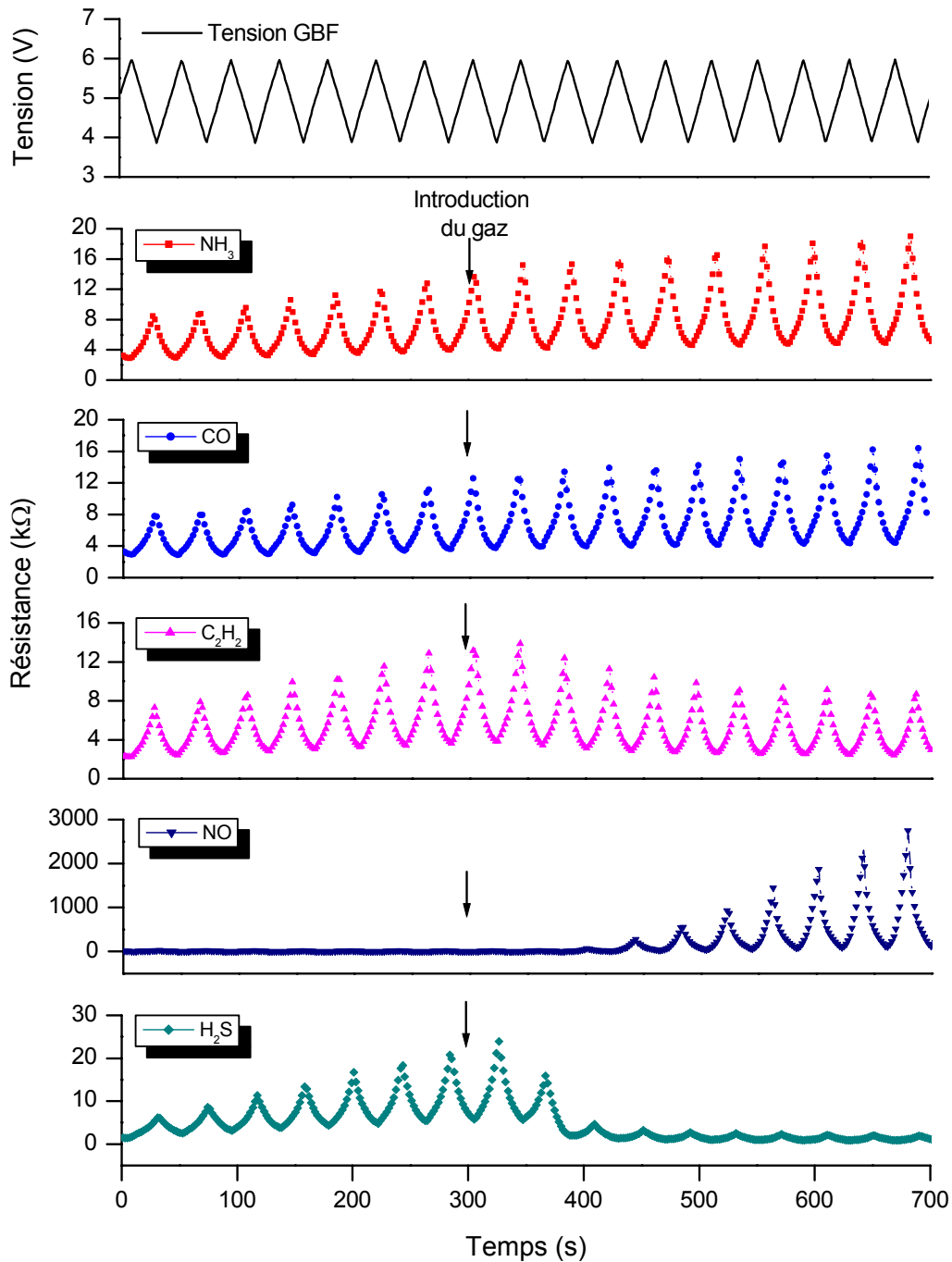


Figure 5.3 : Réponses du capteur MiCS5131 en présence de différents gaz

On observe pratiquement une opposition de phase normale entre le signal de chauffage et la réponse du capteur : aux hautes températures, la résistance du capteur est faible alors qu'elle est plus élevée aux basses températures. Cette figure montre également que les capteurs ont une réponse thermique rapide. De plus, la forme de la réponse du capteur est liée à la nature du gaz. En effet, la variation de la résistance du capteur est plus importante en présence de H_2S ou de NO , comme cela a déjà été mis en évidence lors de la caractérisation

des capteurs (cf. §.3.2 du chapitre III). Par contre, la réponse des capteurs suit régulièrement le signal de chauffage en présence des autres gaz réducteurs CO, NH₃ et C₂H₂. D'autre part, nous pouvons remarquer qu'après l'introduction du gaz, le capteur présente des réponses qui évoluent rapidement pendant les premiers cycles de modulation. Ces réponses sont bien distinctes pour chaque gaz vers le dixième cycle. Les autres capteurs présentent des réponses similaires.

La figure 5.4 montre les réponses du capteur TGS2611 pendant le dixième cycle de la modulation thermique en présence de différentes concentrations de CO et de NO. Le capteur présente des réponses distinctes à chaque concentration de gaz. Nous avons des réponses similaires avec les autres capteurs et les autres gaz.

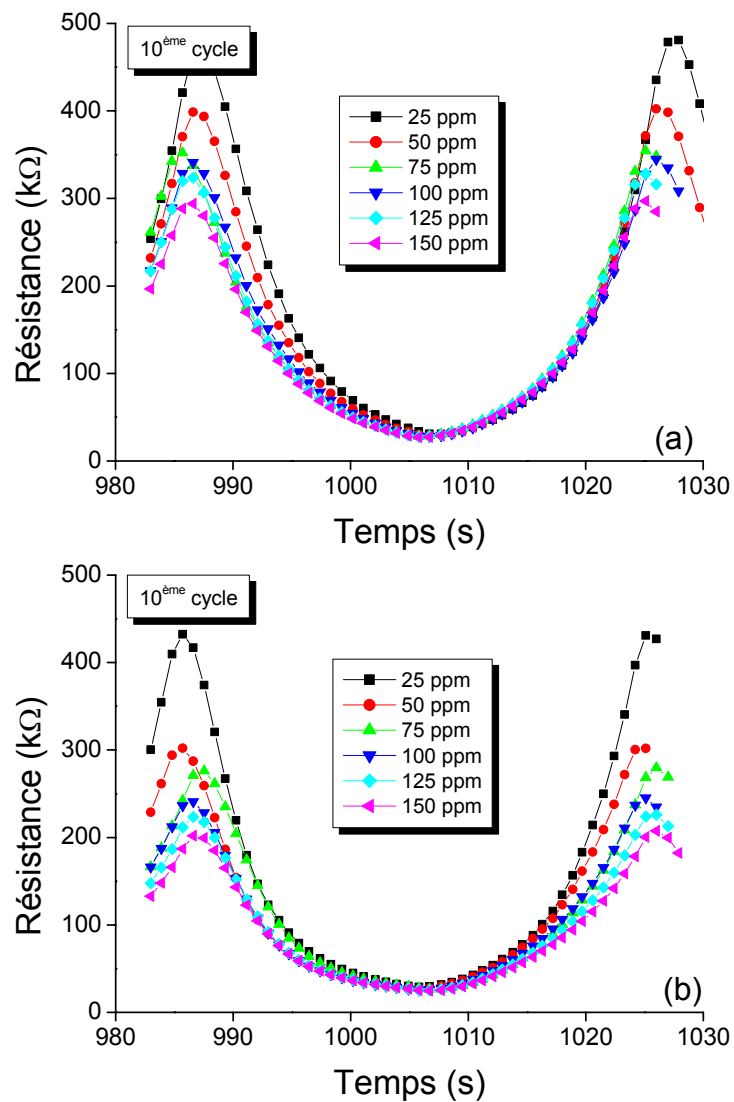


Figure 5.4 : Réponses du capteur TGS2611 au dixième cycle de modulation en présence de différentes concentrations de : (a) CO et (b) NO

3. Classification et identification des gaz

3.1. Performances de classification et d'identification des gaz purs

Les valeurs de la résistance des capteurs pendant le dixième cycle de modulation de température après l'introduction du gaz sont utilisées pour constituer les signatures de la matrice. Les cinq gaz de test sont NH_3 , CO , C_2H_2 , NO et H_2S , avec une concentration variant de 25 ppm à 100 ppm par pas de 25 ppm, soit quatre concentrations pour chaque gaz.

3.1.1. Classification de cinq gaz

Les figures 5.5 et 5.6 présentent les résultats de classification des cinq gaz par PCA. La figure 5.5 montre la projection des données dans le plan PC1-PC2 et la figure 5.6 reporte une représentation en 3D formé par les trois premières composantes principales. Sur ces deux figures, le NO est clairement séparé des autres gaz, alors que les quatre autres gaz réducteurs sont confondus. Ceci est expliqué par le fait que le NO s'oxyde rapidement en NO_2 qui est un gaz oxydant. La réponse des capteurs à NO_2 est donc très différente des réponses aux autres gaz (cf. §.5.1 du chapitre IV). Dans la représentation en 3D (figure 5.6), les trois premières composantes principales représentent quasiment 100 % de la variance totale des données de la matrice, ce qui montre que l'analyse effectuée restitue au mieux les informations contenues dans les signatures de la matrice. Malgré cela, la classification des gaz réducteurs est impossible.

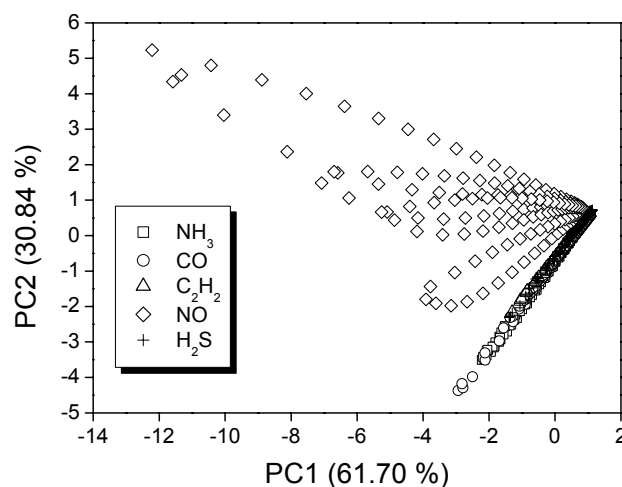


Figure 5.5 : Classification des cinq gaz par PCA dans le plan PC1-PC2

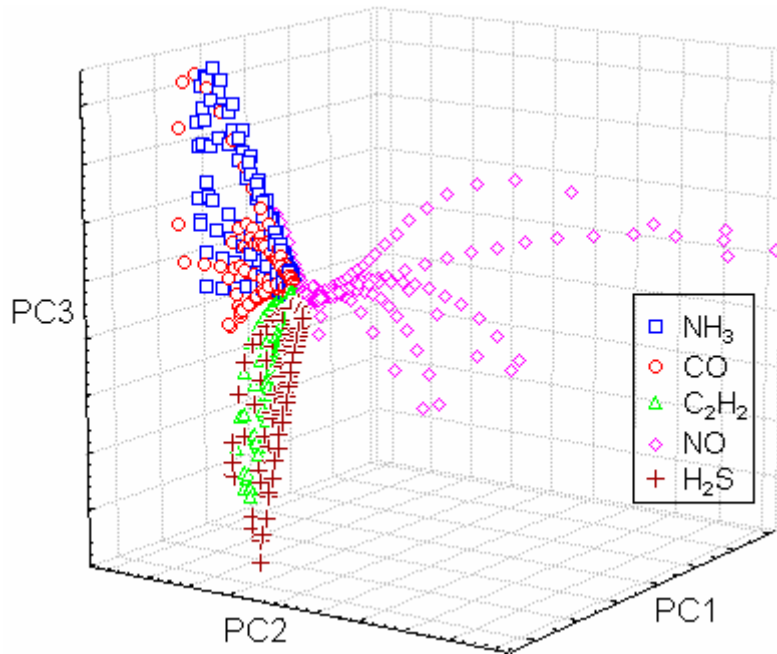


Figure 5.6 : Classification des cinq gaz par PCA dans l'espace PC1-PC2-PC3

Les réseaux de neurones artificiels sont utilisés pour améliorer la classification de ces cinq gaz. Le meilleur résultat de classification des gaz est obtenu avec un réseau RBF : 4-51-5. Les résultats de classification sont reportés dans le tableau 5.2. La classification des gaz est insuffisante car le taux de réussite varie de 50 % à 96 % selon le gaz, le maximum étant atteint pour la classification du NO.

Tableau 5.2 : Classification des cinq gaz par le réseau RBF : 4-51-5

Gaz	NH ₃	CO	C ₂ H ₂	NO	H ₂ S
Total	182	180	174	179	179
Correct	110	94	158	173	132
Correct (%)	60,43	52,22	90,80	96,65	73,74

3.1.2. Classification de quatre gaz

La classification de NO ne posant pas de problème dans l'étude précédente, les données correspondantes à ce gaz sont éliminées de la matrice de données. L'étude de classification des quatre autres gaz est effectuée de la même manière que précédemment. Le résultat de classification par PCA est montré à la figure 5.7. Cette figure montre que les deux

gaz réducteurs (C_2H_2 et H_2S) sont bien classés. Par contre, il apparaît un recouvrement des zones correspondant au NH_3 et au CO . En effet, les capteurs ont des réponses très similaires pour ces deux gaz (figure 5.3). De même, une représentation en 3D avec les trois premières composantes principales montre également le recouvrement entre CO et NH_3 (figure 5.8).

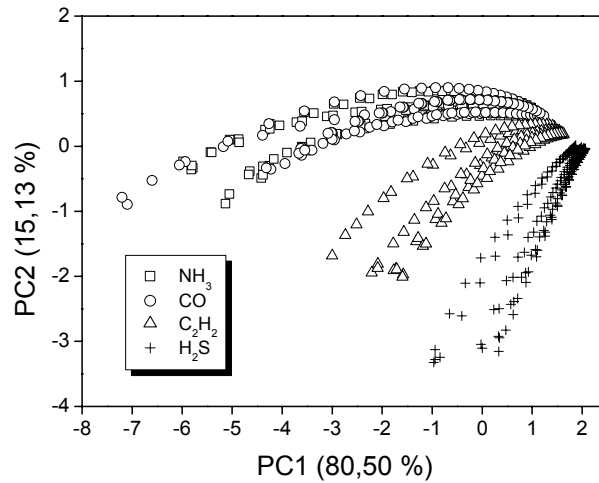


Figure 5.7 : Classification des quatre gaz par PCA dans le plan PC1-PC2

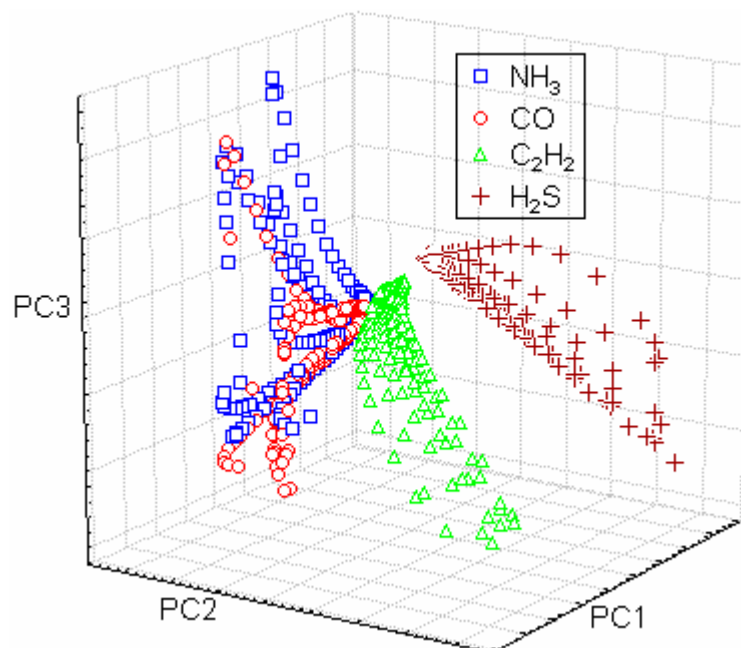


Figure 5.8 : Classification des quatre gaz par PCA dans l'espace PC1-PC2-PC3

Les résultats de classification effectués par les réseaux de neurones artificiels sont regroupés au tableau 5.3. Le meilleur résultat est obtenu avec un réseau RBF : 4-56-4. Nous obtenons également une classification parfaite de C_2H_2 et de H_2S (100 %). Cependant, la classification est insuffisante pour CO et pour NH_3 (de 60 % à 80 % de réussite seulement).

Tableau 5.3 : Classification des quatre gaz réducteurs par le réseau RBF : 4-56-4

Gaz	NH_3	CO	C_2H_2	H_2S
Total	182	180	174	179
Correct	115	143	174	179
Correct (%)	63,18	79,44	100	100

3.1.3. Classification de trois gaz

A partir des résultats présentés au paragraphe 3.1.2, nous effectuons la classification de deux groupes de trois gaz réducteurs : (CO , C_2H_2 , H_2S) et (NH_3 , C_2H_2 , H_2S) pour essayer de résoudre la difficulté à discriminer NH_3 et CO . La classification de ces deux groupes de gaz par PCA est présentée à la figure 5.9. Les trois gaz sont bien classés dans les deux groupes. Les deux premières composantes principales représentent plus de 90 % de la variance totale de la matrice, ce qui signifie que le plan PC1-PC2 est suffisamment représentatif. Nous concluons donc que cette méthode permet de classer trois gaz réducteurs sous différentes concentrations (de 25 ppm à 100 ppm).

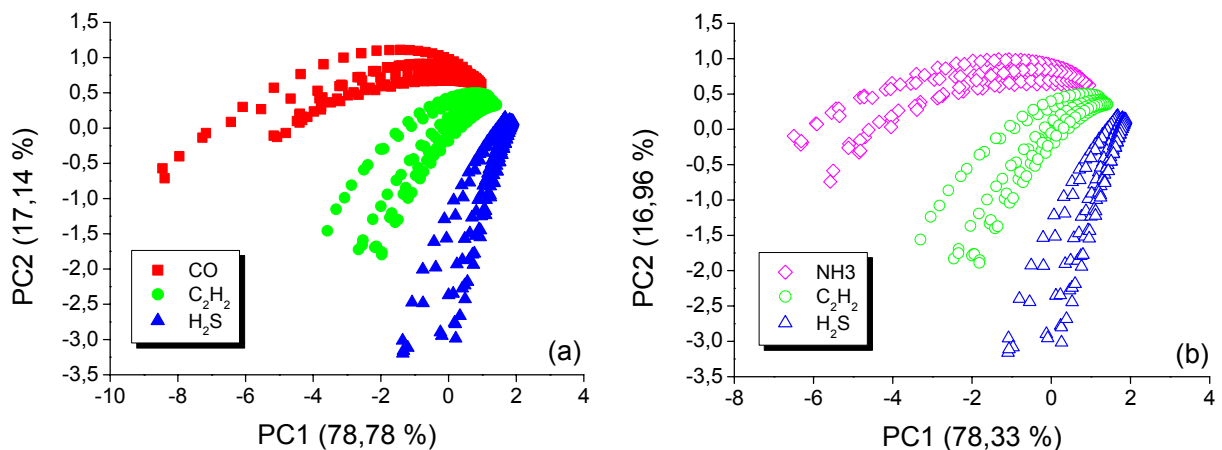


Figure 5.9 : Classification de trois gaz réducteurs par PCA :
(a) CO , C_2H_2 , H_2S et (b) NH_3 , C_2H_2 , H_2S

3.2. Influence de la plage de température des capteurs

La figure 5.10a présente la classification des trois gaz (CO , C_2H_2 , H_2S) avec une température variant de 200°C à 450°C pour chaque capteur. La concentration des gaz est toujours de 25 ppm à 100 ppm par pas de 25 ppm. Nous observons que les données correspondant aux températures comprises entre 200°C et 300°C sont dispersées. Ces données ne semblent donc pas nécessaires pour la classification et sont retirées de la matrice de données. La figure 5.10b montre que la nouvelle classification des trois gaz avec les températures comprises entre 300°C et 450°C est plus performante. Pour la suite, nous utilisons une modulation thermique de 300°C à 450°C avec une fréquence de 25 mHz. La figure 5.11 reporte les données correspondant à cette nouvelle plage de températures. La performance de classification des trois gaz du système est la même dans les deux cas (figure 5.10b et figure 5.11), ce qui confirme que seules les températures les plus élevées, de 300°C à 450°C , sont utiles pour la classification.

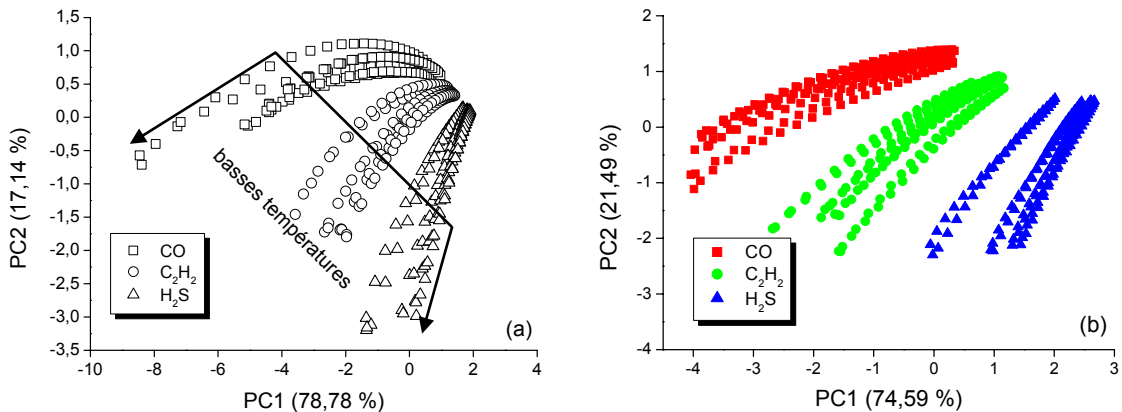


Figure 5.10 : Classification des trois gaz avec : (a) une modulation thermique de 200°C à 450°C et (b) les températures comprises entre 300°C et 450°C

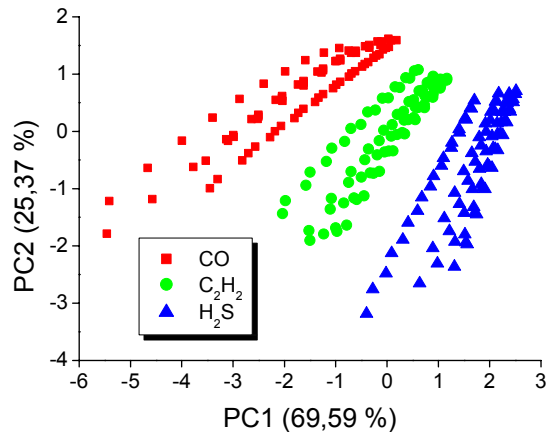


Figure 5.11 : Classification des trois gaz avec une modulation thermique de 300°C à 450°C

3.3. Identification des gaz

Les résultats de l'étude précédente permettent d'établir un modèle visuel d'identification des trois gaz CO, C₂H₂ et H₂S. Pour identifier un gaz, nous exposons les capteurs à un de ces trois gaz et les données correspondantes sont ajoutées à la matrice de données initiale. La concentration du gaz inconnu varie de 25 ppm à 100 ppm par pas de 25 ppm et la température de chauffage de chaque capteur varie de 300°C à 450°C. Cette expérience d'identification est réalisée un mois après l'établissement du modèle de classification. La figure 5.12a rappelle le modèle de classification obtenue par l'étude précédente et les figures 5.12b, 5.12c et 5.12d montrent les résultats d'identification. La figure 5.12b présente l'identification du CO. Les nouvelles données de ce gaz se trouvent exactement dans la zone du modèle de classification attribuée au CO. Nous obtenons des résultats d'identification identiques pour C₂H₂ (figure 5.12c) et pour H₂S (figure 5.12d). Les trois gaz sont donc parfaitement identifiés par PCA, quelle que soit leur concentration.

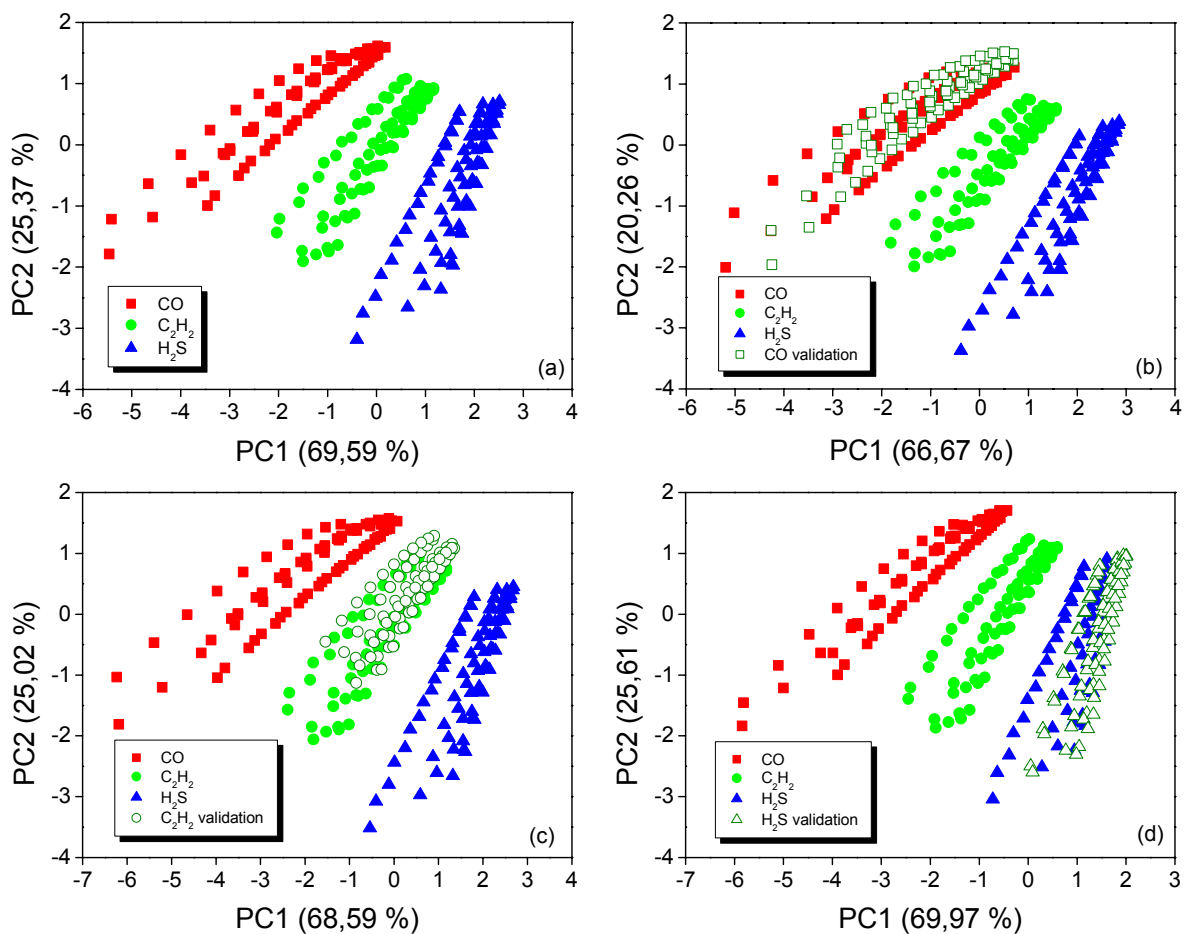


Figure 5.12 : (a) Modèle de classification
Identification de : (b) CO, (c) C₂H₂ et (d) H₂S

Nous avons également utilisé les réseaux de neurones artificiels dans le but d'obtenir un code implantable dans un système portable. Le réseau de neurones utilisé est composé de trois couches avec quatre neurones d'entrées qui reçoivent la valeur des résistances des capteurs directement issues de la mesure (sans prétraitement). Les trois neurones de sorties indiquent la présence (valeur 1) ou l'absence (valeur 0) des trois gaz à détecter. Le nombre de neurones de la couche intermédiaire est choisi pour obtenir le réseau ayant la plus faible erreur d'apprentissage. La figure 5.13 présente la structure du réseau utilisé et les résultats d'identification des trois gaz. Les trois gaz sont parfaitement identifiés par le réseau MLP : 4-45-3. Seul le neurone de sortie correspondant au gaz présent est activé, les deux autres sorties étant à 0.

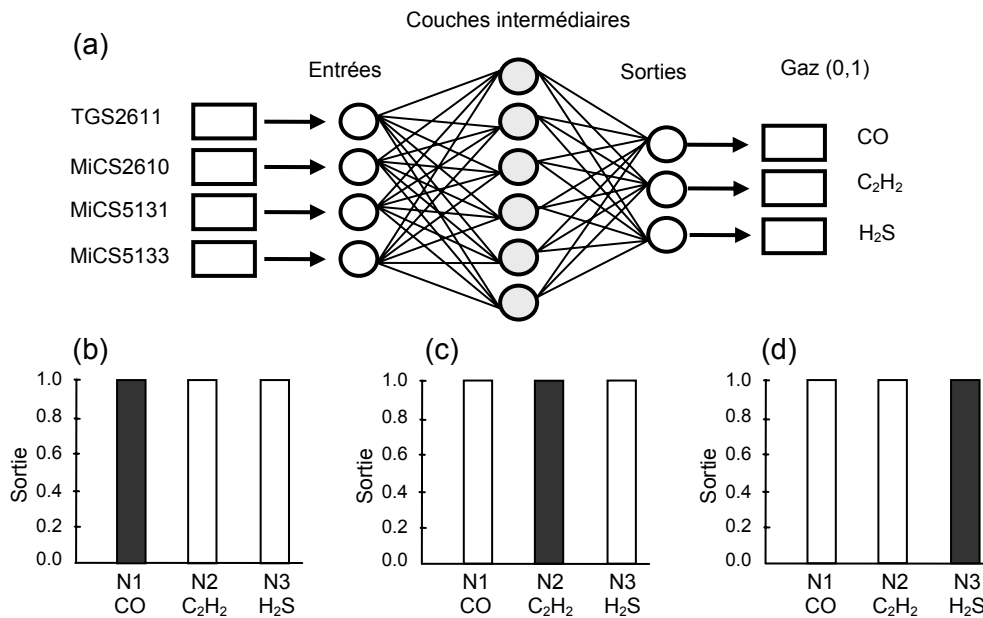


Figure 5.13 : (a) structure du réseau utilisée
Identification de : (b) CO, (c) C₂H₂ et (d) H₂S

3.4. Etude de la stabilité à long terme du système

Pour prendre en compte le problème de dérive dans le temps des capteurs, nous effectuons une mesure par mois sur une période de six mois. Les conditions de test sont les mêmes que précédemment. La plage de température des capteurs varie de 300°C à 450°C, avec une fréquence de 25 mHz. L'évolution des données traitées par PCA dans le cas de l'identification du CO est présentée à la figure 5.14. Les données des trois premiers mois sont

corrélées avec les données du modèle de classification, établi un mois plus tôt. A partir du quatrième mois, la dispersion des données est très importante et l'identification du CO par PCA n'est plus possible. Les résultats d'identification des deux autres gaz sont montrés à la figure 5.15. Pour ces deux gaz, la dérive des capteurs dans le temps est encore plus grande. A partir du deuxième mois, il apparaît un recouvrement important entre différents groupes de gaz et l'identification n'est plus possible.

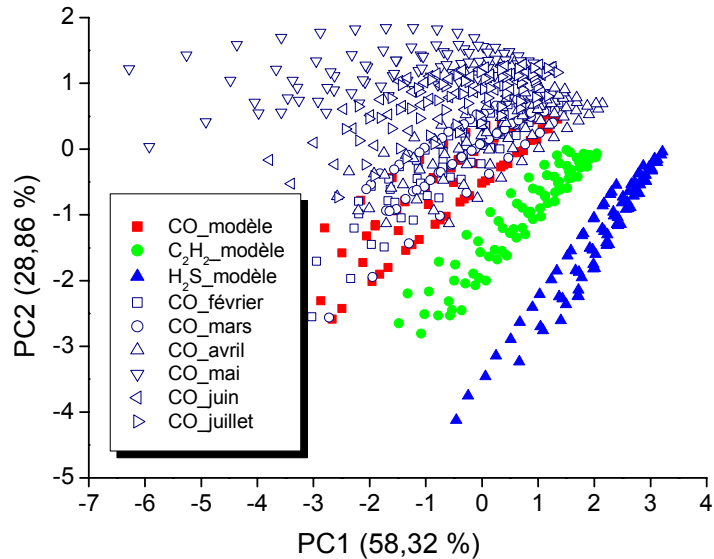


Figure 5.14 : Stabilité du système sur une période de six mois pour l'identification de CO

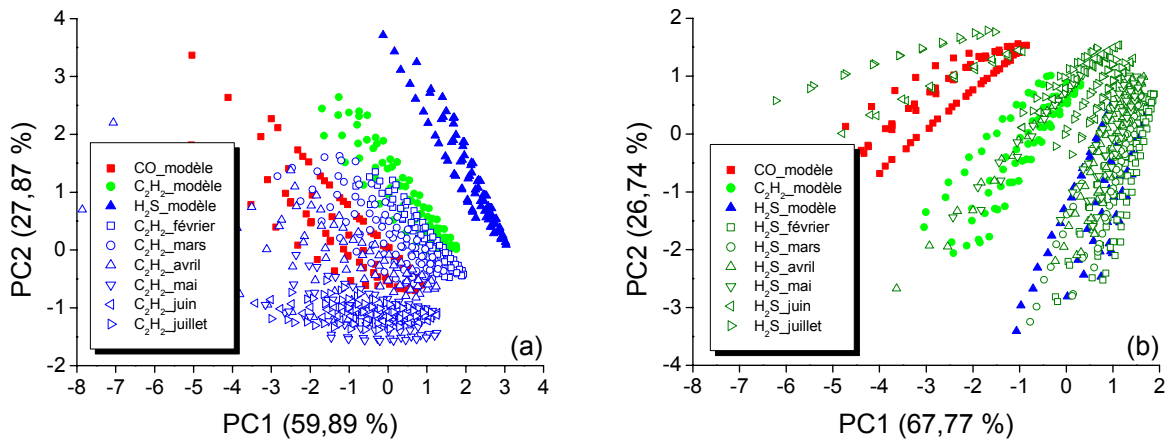


Figure 5.15 : Stabilité du système sur une période de six mois pour l'identification de : (a) C₂H₂ et (b) H₂S

Les données de cette étude sont également analysées à l'aide des réseaux de neurones. Les résultats d'identification, obtenus avec un réseau MLP : 4-56-3, sont présentés à la figure 5.16. La variation du taux de réussite traduit la dérive dans le temps et permet une meilleure évaluation de la performance d'identification du système qu'avec PCA. Pendant les trois premiers mois, l'identification des gaz est satisfaisante (néanmoins avec seulement 70% de réussite pour C_2H_2 au troisième mois). Nous remarquons également que l'identification de CO est sans ambiguïté sur toute la durée de l'étude. Par contre, à partir du quatrième mois, le système ne peut plus identifier correctement C_2H_2 et H_2S . Le système est donc capable d'identifier trois gaz purs pendant trois mois. Au-delà du troisième mois, un réétalonnage du système, c'est-à-dire une reconstruction du modèle de prédiction, doit obligatoirement être effectué.

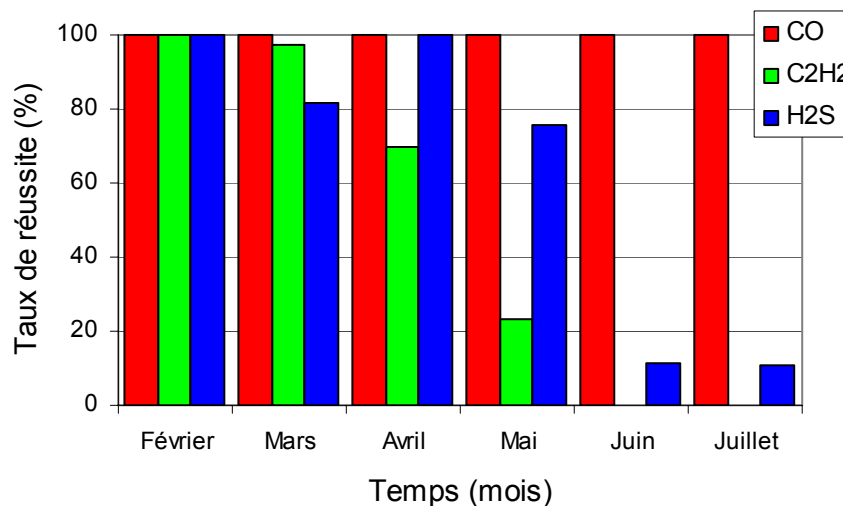


Figure 5.16 : Identification des trois gaz par le réseau MLP : 4-56-3 sur une période de six mois

3.5. Classification et identification des mélanges de gaz

3.5.1. Mélanges de CO et de NO

Nous effectuons 28 mélanges de CO et de NO de concentrations variant de 25 ppm à 100 ppm par pas de 25 ppm pour établir le modèle de classification et 16 autres mélanges, dans la même gamme de concentrations, pour valider le modèle. La figure 5.17 présente la réponse du capteur MiCS5131 pour les premier, deuxième et dixième cycles de modulation thermique en présence de différentes concentrations de CO ou de NO. Cette figure montre

qu'il faut attendre au moins jusqu'au dixième cycle de modulation pour avoir une réponse caractéristique au gaz. En effet, pendant le premier cycle, les réponses du capteur à CO et à NO sont confondues alors qu'à partir du dixième cycle, les réponses sont distinctes. Nous obtenons des réponses similaires avec les autres capteurs.

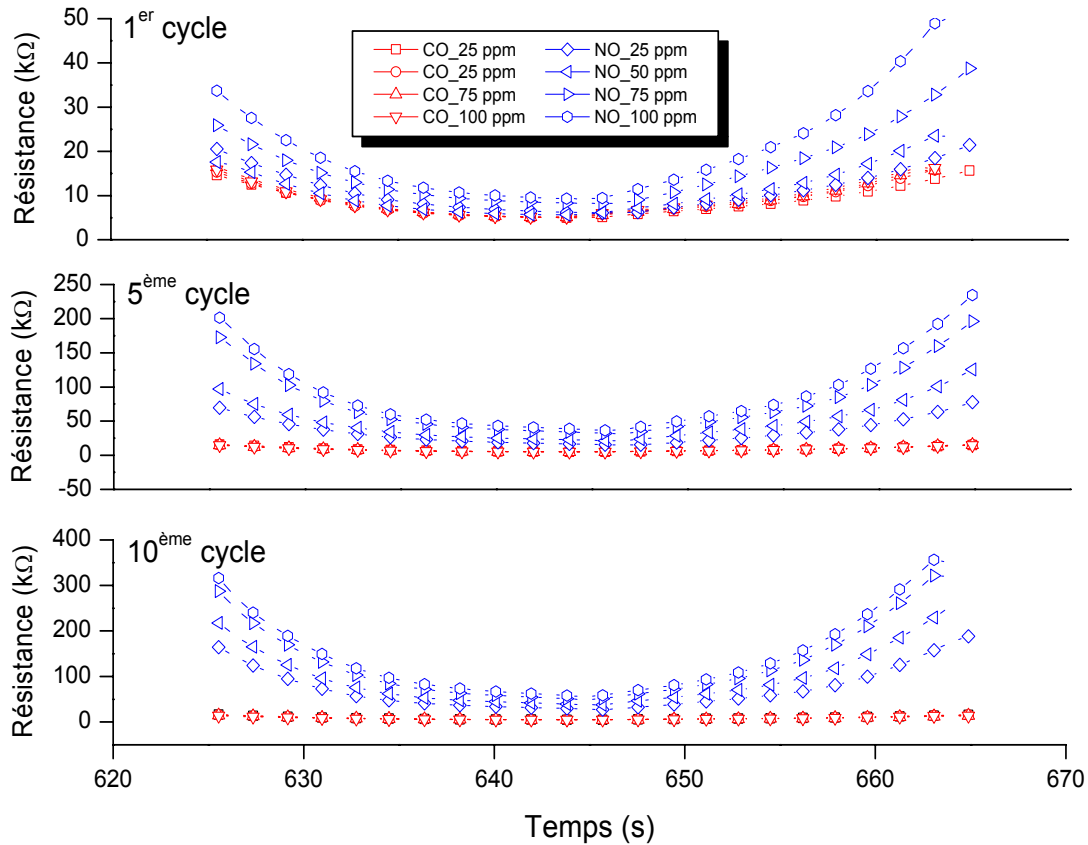


Figure 5.17 : Réponses du capteur MiCS5131 pour les différents cycles de modulation de température en présence de différentes concentrations de CO et de NO

Les valeurs de résistance des capteurs pendant le dixième cycle de modulation sont utilisées pour constituer les signatures de la matrice de capteurs. La classification des gaz par PCA est présentée à la figure 5.18. La projection des données sur le plan PC1-PC2, qui rend compte de 97 % de la variance totale, fait apparaître deux zones : une zone correspondant au CO pur et une autre regroupant le NO pur et les mélanges (figure 5.18a). Le plan PC1-PC3, représentant seulement 67 % de la variance totale, ne permet pas non plus de distinguer les groupes de gaz (figure 5.18b). La contribution des quatre capteurs à la classification est montrée sur la figure 5.19. Ces quatre capteurs sont répartis sur le cercle de corrélation, ce qui indique qu'il n'y a pas de redondance entre les capteurs.

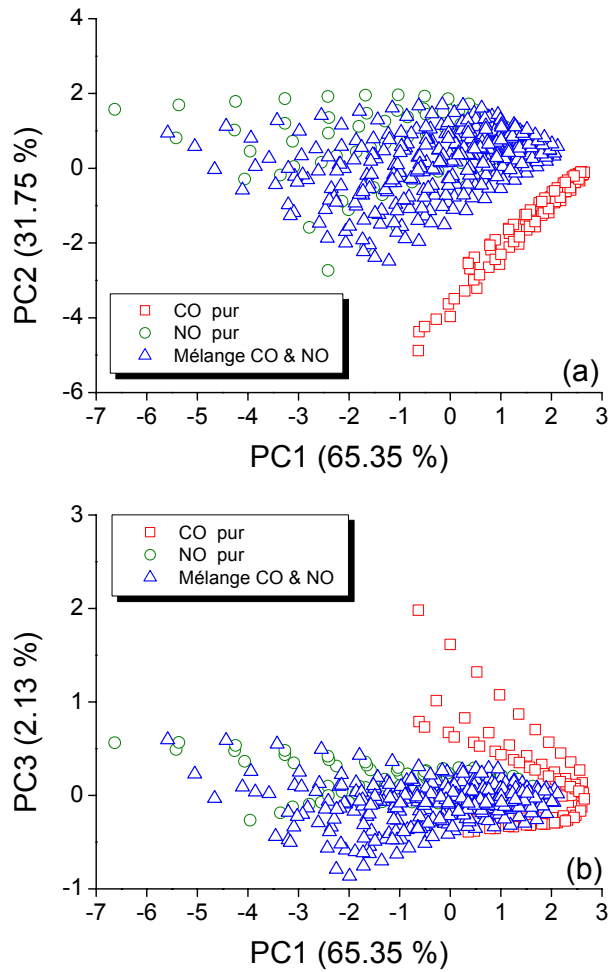


Figure 5.18 : Classification de CO, de NO et de leur mélanges par PCA :
 (a) plan PC1-PC2 et (b) plan PC1-PC3

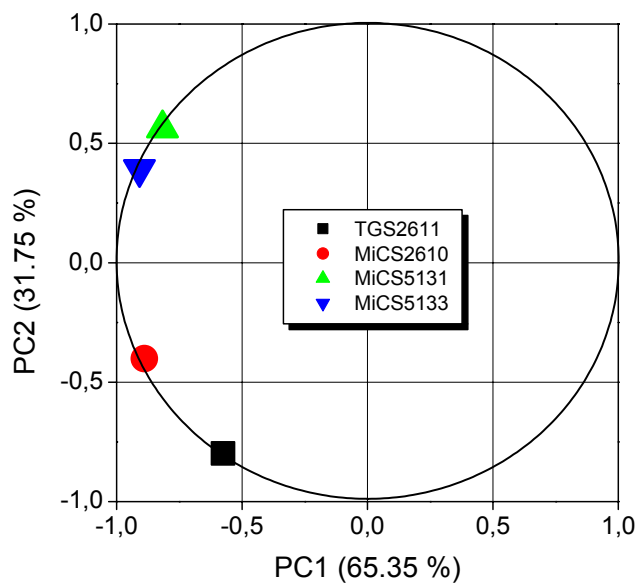


Figure 5.19 : Pertinence des capteurs dans le plan PC1-PC2

La classification des mélanges de CO et de NO par PCA (figure 5.18) est impossible. De même qu'avec les réseaux de neurones artificiels, on n'aboutit pas à une meilleure classification. Nous essayons alors de simplifier le problème en divisant l'ensemble de données en cinq groupes : CO pur, NO pur, concentrations de CO et NO identiques ($[CO] = [NO]$), concentrations de CO inférieures à celles de NO ($[CO] < [NO]$) et concentrations de CO supérieures à celles de NO ($[CO] > [NO]$). Les données utilisées successivement en entrées du réseau sont soit les données brutes, c'est-à-dire la valeur de la résistance des capteurs, soit les données centrées et réduites, soit les coordonnées des composantes principales issues d'une analyse préliminaire par PCA. Les 28 mélanges de CO et NO, y compris les gaz purs, sont utilisés pour l'apprentissage et les 16 autres (seulement des mélanges de gaz) sont utilisés pour la prédiction. Les procédures d'apprentissage et de prédiction utilisées sont les mêmes que celles décrites au chapitre IV (cf. §.3.5). Les résultats de classification et d'identification correspondant aux trois types de données sont reportés aux figures 5.20, 5.21 et 5.22.

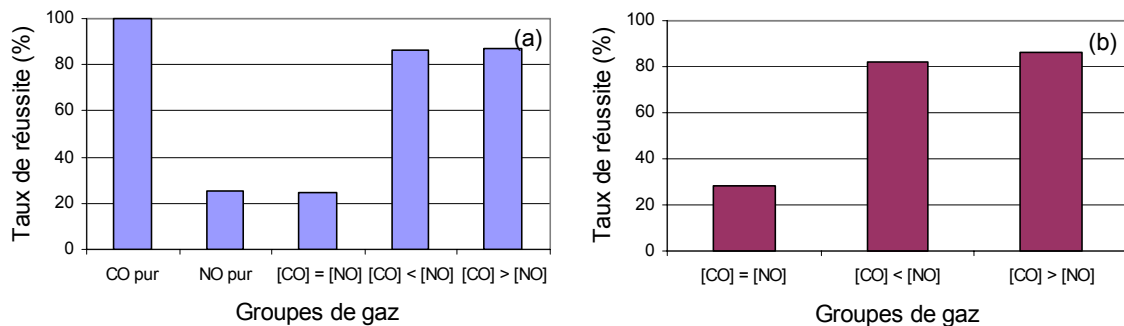


Figure 5.20 : Classification et identification des groupes de gaz par ANN en utilisant les données brutes : (a) classification et (b) identification

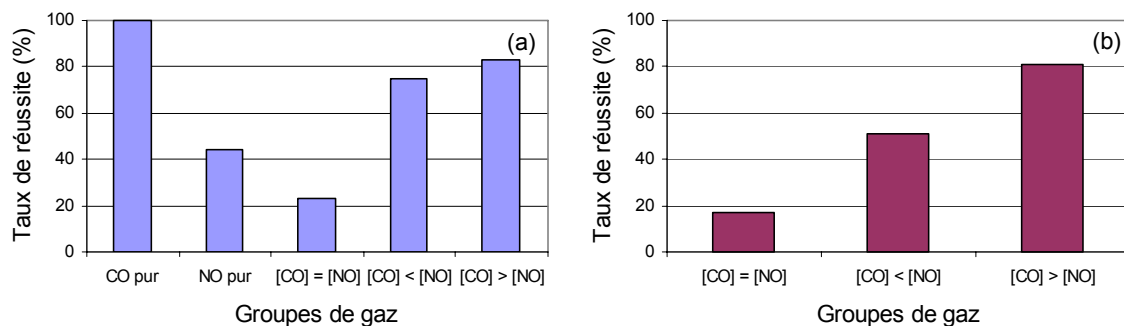


Figure 5.21 : Classification et identification des groupes de gaz par ANN en utilisant les données centrées et réduites : (a) classification et (b) identification

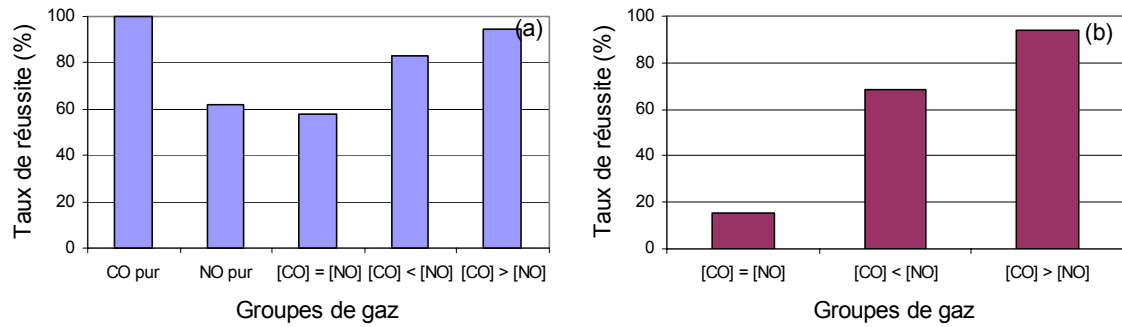


Figure 5.22 : Classification et identification des groupes de gaz par ANN en utilisant les coordonnées des composantes principales : (a) classification et (b) identification

Quel que soit le type de données, la classification et l'identification des groupes de gaz ne sont pas suffisantes. Seuls les deux groupes ($[CO] < [NO]$) et ($[CO] > [NO]$) sont relativement bien classés et identifiés. Une légère amélioration est obtenue pour le groupe ($[CO] > [NO]$) avec les coordonnées des composantes principales (figure 5.22). Bien que parfois utilisées pour améliorer les performances de certains systèmes [146,153], les prétraitements de données n'ont pas d'effet ni sur la classification, ni sur l'identification des groupes de gaz dans ce problème de classification.

3.5.2. Mélanges de CO et de H_2S

De la même manière, une étude des mélanges de CO et de H_2S dans la même gamme de concentrations a été effectuée. La figure 5.23 montre la classification des gaz par PCA. Les gaz purs sont bien classifiés mais nous ne pouvons pas distinguer les différents mélanges, et cela dans les deux plans PC1-PC2 (figure 5.23a) et PC1-PC3 (figure 5.23b).

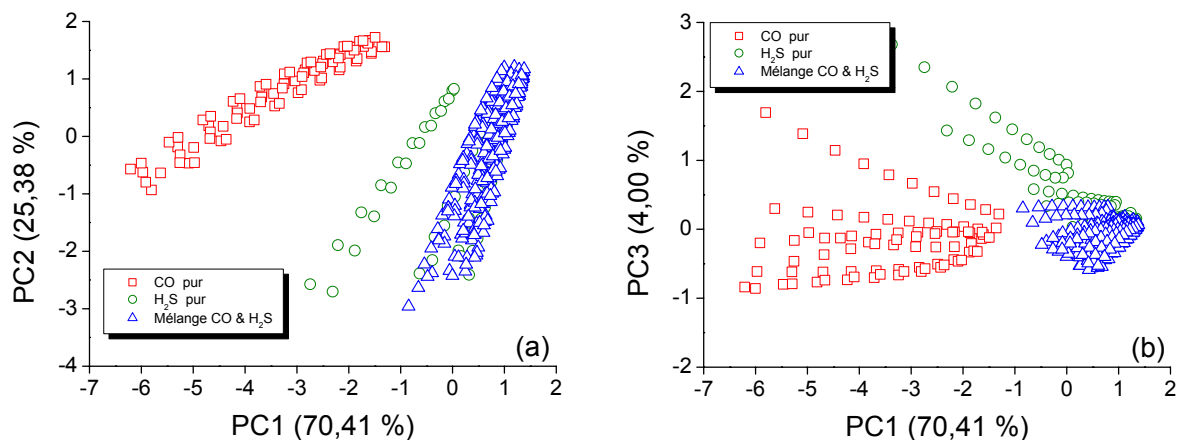


Figure 5.23 : Classification de CO, H_2S et de leur mélanges par PCA : (a) plan PC1-PC2 et (b) plan PC1-PC3

De la même manière qu’au paragraphe 3.5.1, une étude simplifiée de classification des gaz a été réalisée avec les réseaux de neurones. L’ensemble de données est divisé en cinq groupes : CO pur, H₂S pur, concentrations de CO et H₂S identiques ([CO] = [H₂S]), concentrations de CO inférieures à celles de H₂S ([CO] < [H₂S]) et concentrations de CO supérieures à celles de H₂S ([CO] > [H₂S]). Les données successivement utilisées en entrées du réseau de neurones sont, comme précédemment, de trois types : données brutes, données centrées et réduites ou coordonnées des composantes principales issues d’un prétraitement par PCA. Les figures 5.24, 5.25 et 5.26 montrent respectivement les résultats de classification et d’identification des groupes de gaz en utilisant ces trois types de données. La classification et l’identification des groupes de gaz sont insuffisantes. Seul le groupe de CO pur est bien classé et identifié. Dans ce cas également, les prétraitements de données n’ont pas d’effet considérable sur la classification et sur l’identification des groupes de gaz.

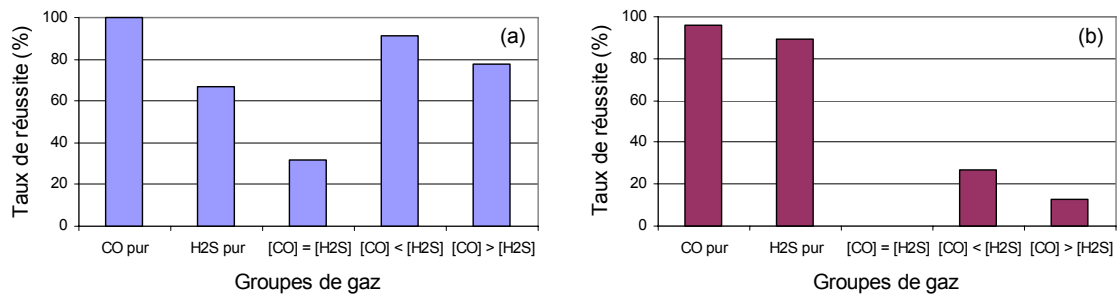


Figure 5.24 : Classification et identification des groupes de gaz par ANN en utilisant les données brutes : (a) classification et (b) identification

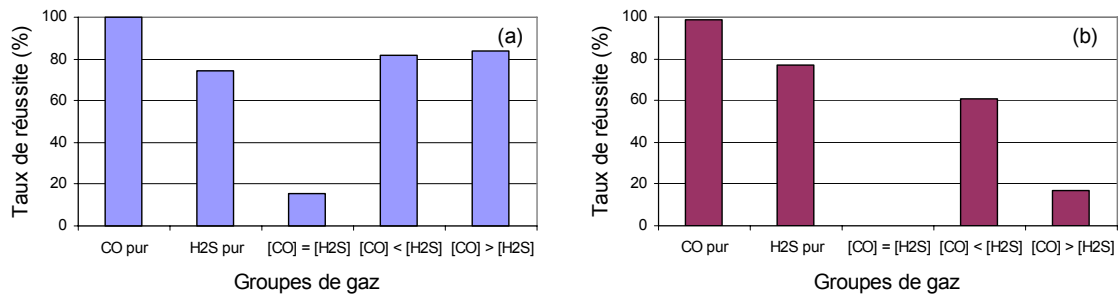


Figure 5.25 : Classification et identification des groupes de gaz par ANN en utilisant les données centrées et réduites : (a) classification et (b) identification

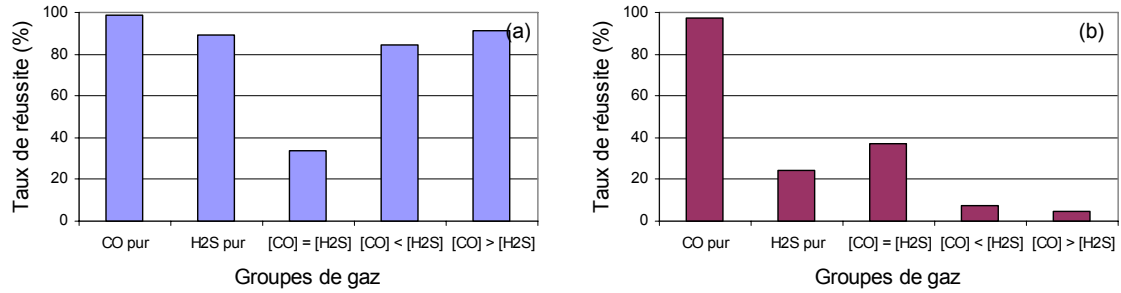


Figure 5.26 : Classification et identification des groupes de gaz par ANN en utilisant les coordonnées des composantes principales : (a) classification et (b) identification

4. Etude quantitative d'un mélange de gaz

Dans cette partie, le système est utilisé pour quantifier les différentes concentrations de mélanges de CO et de NO. Les concentrations de CO et de NO varient de 0 ppm à 100 ppm par pas de 25 ppm. Les valeurs de résistance des capteurs pendant le dixième cycle de modulation de la température sont utilisées pour constituer la signature de la matrice de capteurs. La figure 5.27 présente les réponses des capteurs TGS2611 et MiCS2610 en présence de CO pur, de NO pur et de quelques mélanges de ces deux gaz.

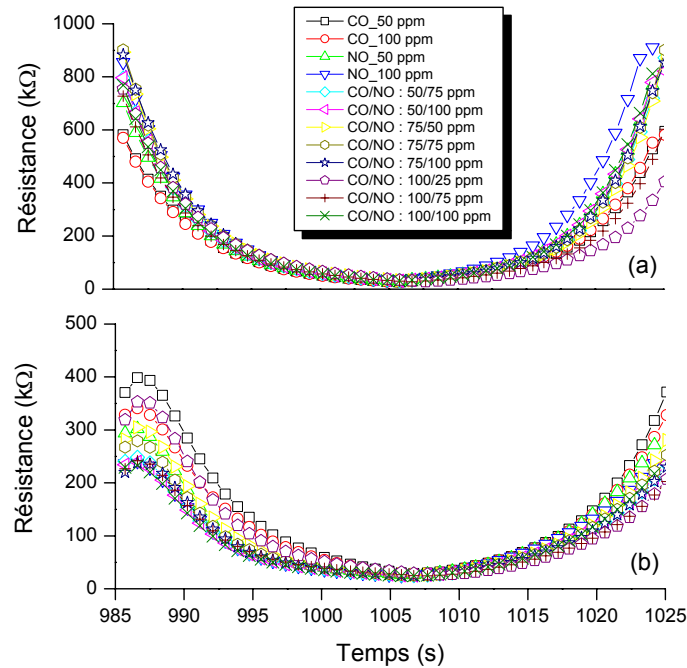


Figure 5.27 : Réponses des capteurs en présence de différentes concentrations de CO et de NO : (a) MiCS2610 et (b) TGS2611

Le premier jeu de données pour construire le modèle de prédiction (apprentissage) contient 24 mélanges de CO et de NO. Le jeu de données de prédiction contient 16 mélanges de CO et de NO. La figure 5.28 présente la répartition des données entre l'apprentissage et la prédiction. On utilise trois types de données : les données brutes, les données centrées et réduites et les coordonnées des composantes principales obtenues avec un prétraitement par PCA. Les résultats d'apprentissage et de prédiction sont reportés à la figure 5.29.

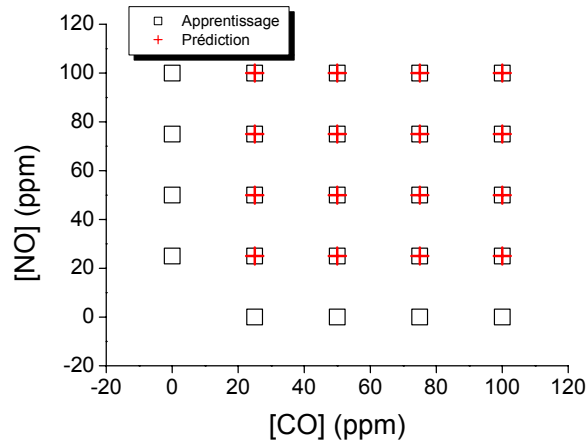


Figure 5.28 : Premier jeu de données pour l'apprentissage et la prédiction

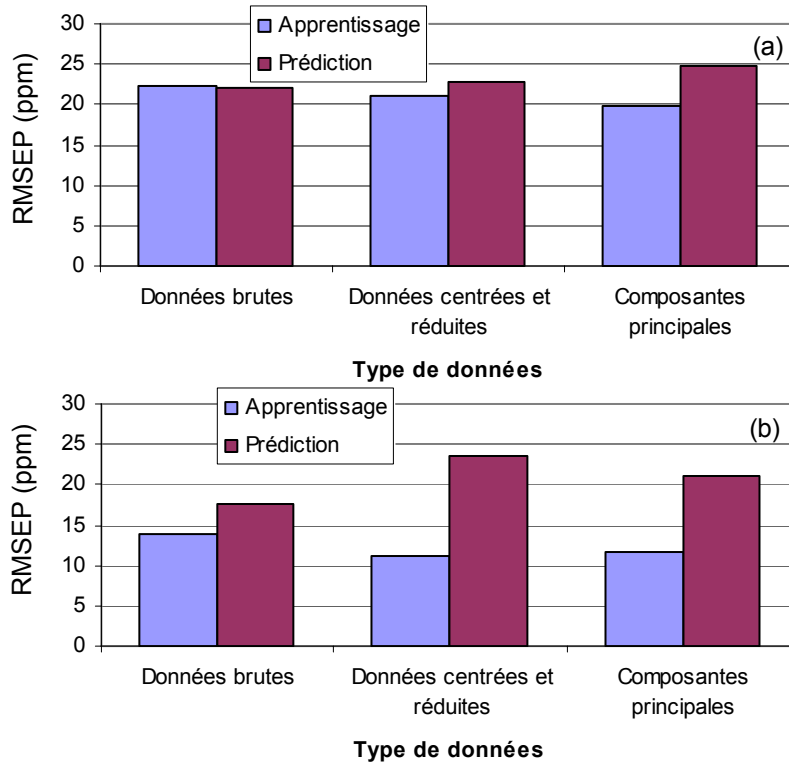


Figure 5.29 : Valeurs du RMSEP en fonction des trois types de données pour : (a) CO et (b) NO

Les plus faibles erreurs de prédiction pour CO et NO sont obtenues avec les données brutes, c'est-à-dire avec les valeurs de résistance des capteurs. La figure 5.30 présente les valeurs du RMSEP obtenues avec le réseau RBF : 4-30-2.

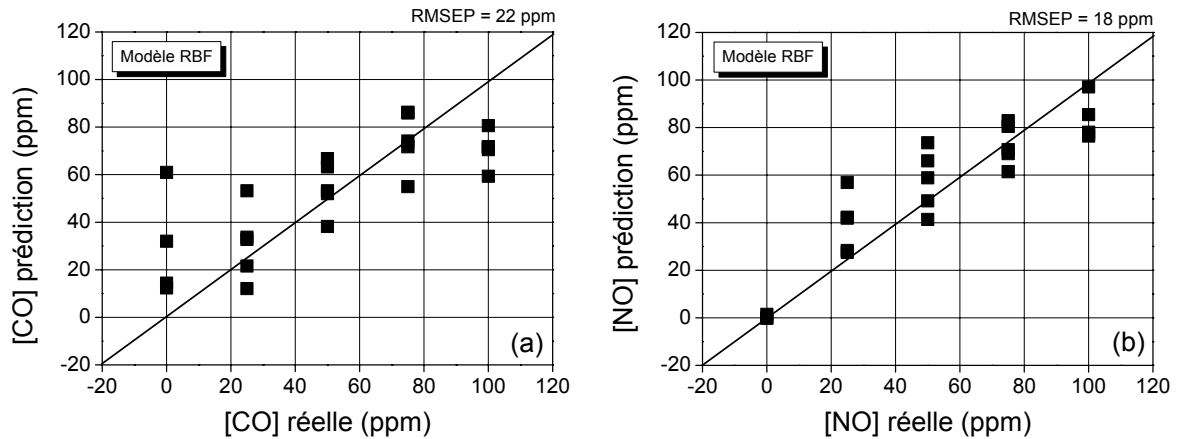


Figure 5.30 : Valeurs du RMSEP pour CO et NO en utilisant les données brutes et le réseau RBF : 4-30-2

Les valeurs de RMSEP sont respectivement de 22 ppm (22 %) et de 18 ppm (18 %) pour CO et pour NO. Les méthodes de prétraitement des données (données centrées et réduites ou coordonnées des composantes principales) n'améliorent pas la qualité de prédiction des gaz.

Dans le but d'affiner le modèle de prédiction, nous utilisons maintenant un nouveau jeu de données d'apprentissage correspondant à 35 mélanges de CO et de NO. Le jeu de données de prédiction est le même que dans la première étude (16 mélanges de CO et de NO). La figure 5.31 présente ces deux jeux de données d'apprentissage et de prédiction.

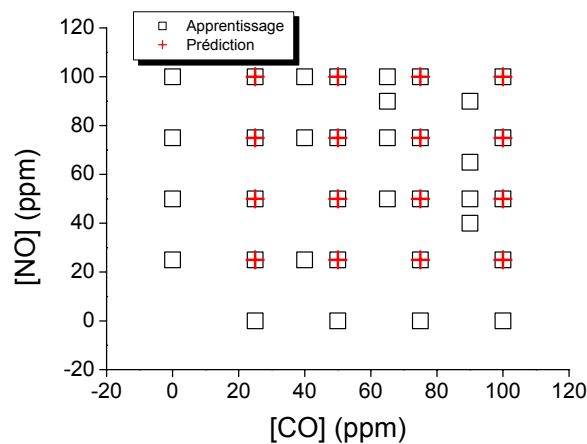


Figure 5.31 : Deuxième jeu de données pour l'apprentissage et la prédiction

De la même manière que précédemment, nous effectuons les études d'apprentissage et de prédiction avec les trois types de données cités plus haut. Les résultats d'apprentissage et de prédiction de CO et de NO sont présentés à la figure 5.32. Comme précédemment, on obtient les meilleurs résultats d'apprentissage et de prédiction en utilisant les données brutes (valeurs des résistances) et le réseau RBF : 4-64-2. Les valeurs du RMSEP pour CO et pour NO sont présentées à la figure 5.33.

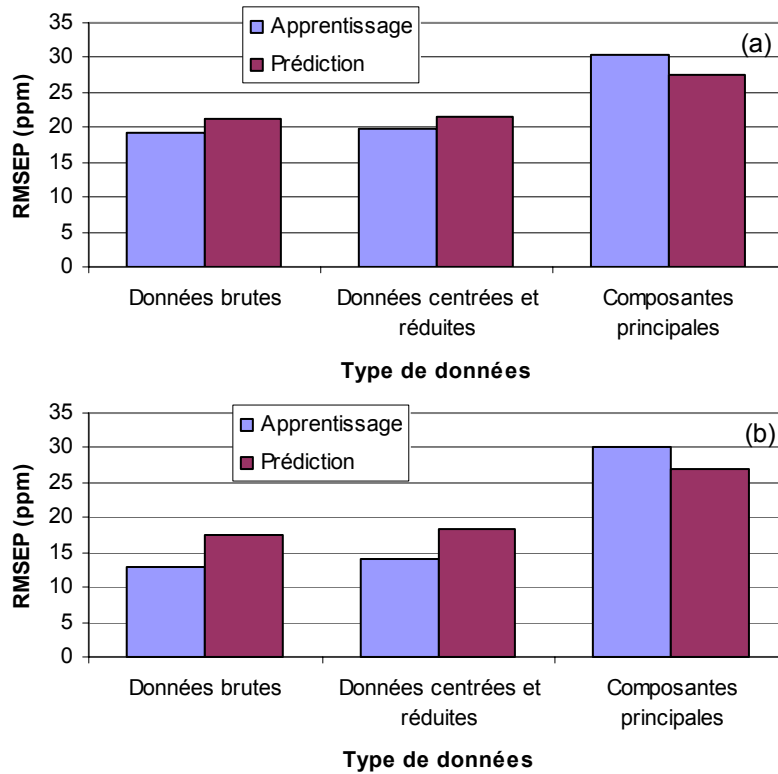


Figure 5.32 : Valeurs du RMSEP en fonction des trois types de données pour : (a) CO et (b) NO

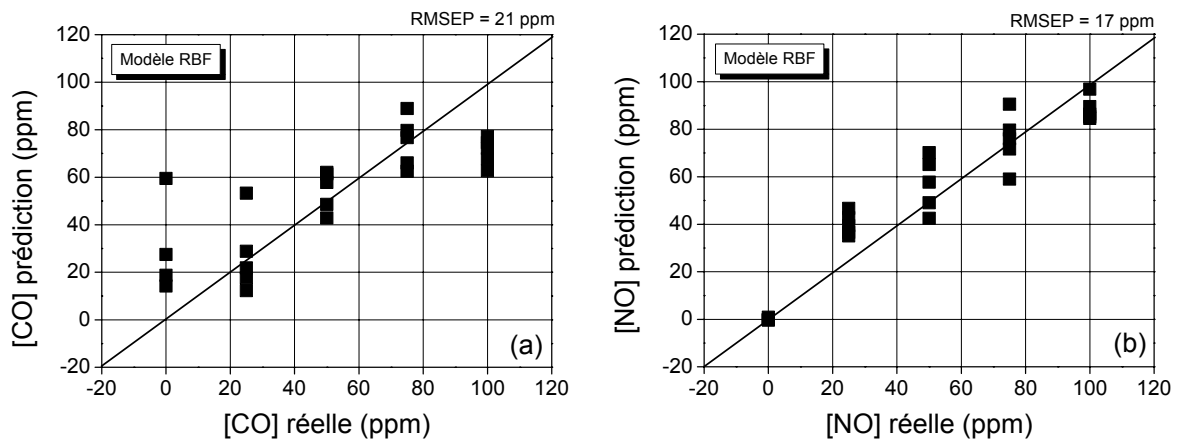


Figure 5.33 : Valeurs du RMSEP pour CO et NO en utilisant les données brutes et le réseau RBF : 4-64-2

Les valeurs du RMSEP sont légèrement améliorées par rapport au premier jeu de donnée (figure 5.30). Nous avons obtenu des valeurs du RMSEP de 21 ppm (21 %) pour CO et de 17 ppm (17 %) pour NO, respectivement. De même, les méthodes de prétraitement de données n'améliorent pas la précision de prédiction des gaz.

5. Conclusion

L'analyse des gaz avec une modulation thermique des capteurs a été utilisée dans ce chapitre. La température de chauffage de chaque capteur est modulée entre 200°C et 450°C avec un signal triangulaire de 40 secondes de période. Le système a été utilisé pour classer, identifier et quantifier différents gaz, purs ou en mélange. Il permet de classer et d'identifier trois gaz réducteurs purs (CO, C₂H₂, H₂S) avec une concentration variant de 25 ppm à 100 ppm. Notre système ne nécessite pas de méthodes de prétraitement de données. Nous avons également montré que seules les températures élevées (de 300°C à 450°C) étaient utiles pour la classification et l'identification des gaz. Cependant, il est impossible de classer plus de trois gaz ou des mélanges de gaz. La quantification des mélanges de CO et NO est insuffisante et présente une erreur de prédiction importante (environ 20 %). Cette méthode ne permet pas de prendre en compte la complexité des cinétiques de réaction de NO/NO₂, contrairement à la méthode développée au chapitre précédent. Par contre, elle permet de réduire considérablement le temps de mesure par rapport à la première méthode, présentée au chapitre IV.

DEVELOPPEMENT EN COURS

Nos travaux en cours consistent à mettre en œuvre un prototype de détecteur de gaz portable. Le prototype est présenté à la figure ci-dessous. Il est constitué de deux éléments principaux.

- Une tête de détection qui comprend une matrice de quatre capteurs (TGS2611, MiCS2610, MiCS5131 et MiCS5133) et une micropompe à membrane permettant de prélever un échantillon de gaz à analyser.
- Une carte électronique (Microsens) qui assure le chauffage, la polarisation, l'acquisition et le multiplexage des signaux des capteurs. Cette carte est reliée à un PC.

Ce système permet d'utiliser les procédures d'analyse développées aux chapitres précédents. Les appareils Keithley (multimètre et multiplexeur) utilisés dans le premier banc de mesure sont remplacés par une carte de la société Microsens. Cette carte a été développée pour les capteurs de gaz. Elle permet de tester jusqu'à six capteurs. Un jeu de résistance de lecture permet d'adapter les différentes gammes de résistance des capteurs. Chaque capteur est chauffé individuellement. On peut choisir trois signaux de chauffage : paliers, triangulaire

ou rectangulaire. La fréquence d'acquisition des données est réglable de 0,1 Hz et 100 Hz. Un logiciel, fourni avec la carte, permet de gérer les différents paramètres de mesure à partir du PC. Toutes les données nécessaires telles que les tensions de polarisation, de chauffage de chaque capteur et de la sortie de chaque capteur sont enregistrées dans un fichier du format texte. La conductivité et la résistance du capteur sont calculées et enregistrées dans le fichier.

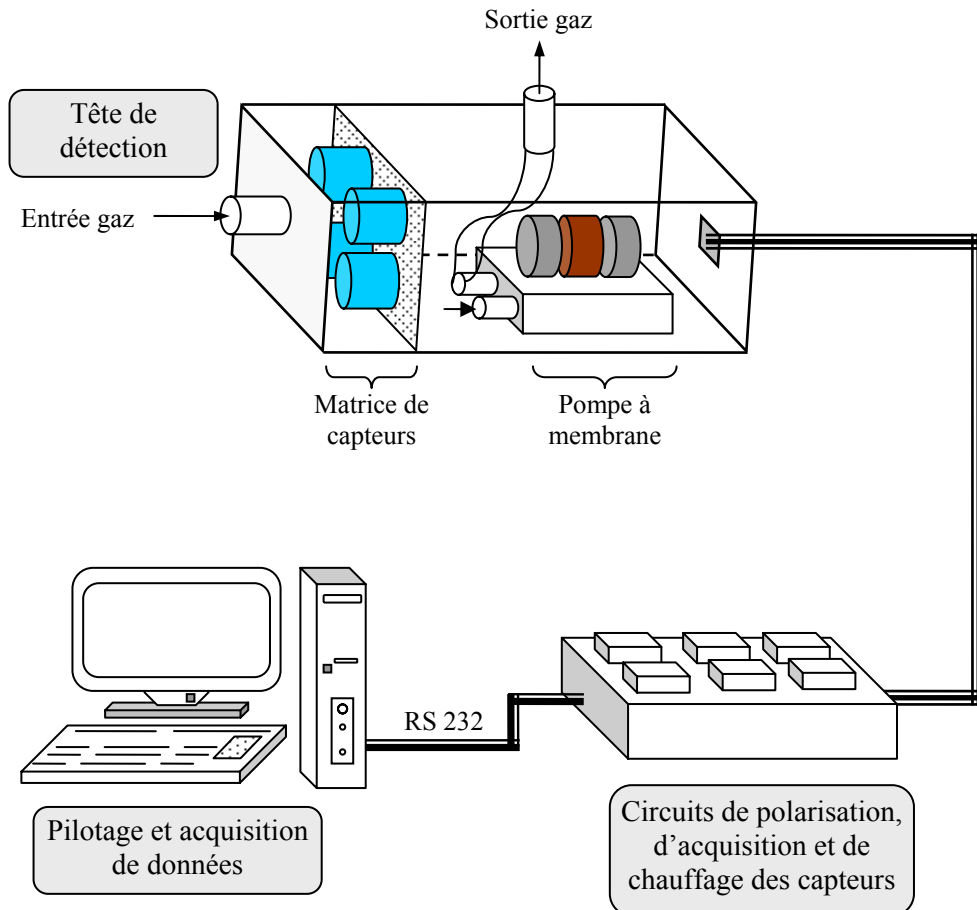


Figure D1 : Prototype de détecteur de gaz portable

Dans un premier temps, les procédures de classification et de quantification des gaz, en mode isotherme et par modulation thermique, seront validées sur ce nouveau système. Dans un deuxième temps, d'autres signaux de modulation de température (forme et fréquence) seront testés.

CONCLUSION GENERALE

La faible sélectivité des capteurs à base d'oxyde métallique constitue la limitation majeure au développement de leur utilisation. Dans un premier temps, après avoir mis en évidence la cause de ce manque de sélectivité, nous avons présenté l'ensemble des méthodes étudiées depuis une vingtaine d'années pour y remédier. La majorité d'entre elles ne permet d'obtenir qu'une sélectivité partielle, c'est-à-dire que l'on détecte un gaz de façon préférentielle par rapport à un autre ou, parfois, à une autre famille de gaz. La difficulté est encore accrue quand il s'agit d'analyser simultanément plusieurs gaz ou de détecter la présence d'un gaz dans un milieu susceptible de contenir plusieurs gaz. Il apparaît clairement qu'une telle tâche ne peut pas être assurée par un seul capteur, mais par une association de plusieurs capteurs. On a alors un système multicapteur dont le grand nombre de données fournies nécessite des méthodes d'analyse multivariable. Un tel dispositif est également appelé *nez électronique*.

Ce travail de thèse avait pour objectif l'étude d'un dispositif multicapteur utilisant des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique (capteur MOX) disponibles dans le commerce. L'objectif visé a été la détection de gaz présents dans différents secteurs industriels ou ayant un impact sur l'environnement (ammoniac, hydrogène sulfuré, monoxyde de carbone,

monoxyde d'azote et acétylène). Pour ce faire, un banc de test comprenant une matrice de six capteurs a été conçu. Le travail expérimental a comporté deux approches distinctes, correspondant à deux procédures de chauffage des capteurs et d'acquisitions des données. Dans les deux cas, les données ont été analysées successivement par deux méthodes classiques d'analyse multivariable : l'analyse en composantes principales (PCA) et les réseaux de neurones artificiels (ANN).

La première procédure a consisté à choisir trois températures optimales pour chaque capteur dans le but d'obtenir des signatures, fournies par la matrice de six capteurs, les plus distinctes possibles pour chaque gaz. De plus, pour caractériser la réponse des capteurs, nous avons également utilisé deux paramètres extraits de la réponse des capteurs. Le premier paramètre caractérise le régime permanent (le palier de la réponse) atteint après un certain temps d'exposition au gaz. C'est le paramètre habituellement utilisé. Le deuxième paramètre étudié est le temps de réponse du capteur. Il rend compte de la réponse transitoire du capteur. Notre étude a été également divisée entre une approche qualitative, portant sur la classification et l'identification des gaz purs ou en mélange binaire, et une approche quantitative. Nous avons obtenu une classification parfaite des cinq gaz de test (C_2H_2 , NH_3 , H_2S , CO et NO avec une concentration de chaque gaz de 100 ppm). Nous avons également montré que la réponse transitoire d'un capteur est plus liée à la nature du gaz que le régime permanent, ce dernier étant plus en relation avec la concentration du gaz. De ce fait, les résultats de classification et d'identification des gaz sont meilleurs en utilisant le temps de réponse des capteurs qu'en utilisant le rapport de résistances. L'étude quantitative a porté sur la détermination des concentrations de CO et de NO en mélange. De différentes configurations de réseaux de neurones ont été testées. Les meilleurs résultats ont conduit à une erreur de prédiction (RMSEPr) relativement faible, respectivement de 8,3 % et de 11,9 % pour CO et pour NO . Cependant, cette méthode nécessite un temps de mesure relativement long car nous devons attendre une réponse stable des capteurs.

La deuxième procédure fait intervenir la modulation thermique des capteurs : la température de chauffage de chaque capteur d'une matrice de quatre capteurs est modulée par un signal triangulaire de 40 secondes de période. Cette méthode permet de réduire fortement le temps de mesure par rapport à la précédente. Le système peut classer et identifier parfaitement trois gaz réducteurs (CO , C_2H_2 , H_2S) avec des concentrations variant de 25 ppm à 100 ppm. Cependant, la quantification de CO et de NO est moins bonne qu'avec la première

procédure. Les valeurs de RMSEPr sont respectivement de 20 % et de 17 % pour CO et pour NO. L'étude de la stabilité dans le temps montre que le système ne nécessite pas de recalibrage sur une période de trois mois.

En ce qui concerne les méthodes d'analyse des données, il ressort de notre étude que l'utilisation des réseaux de neurones artificiels est préférable à l'analyse en composantes principales car ils permettent de prendre en compte la nonlinéarité des réponses des capteurs. De plus, nous pouvons obtenir un code exécutable, facilement implantable dans un composant programmable en vue de réaliser un système portable. La méthode d'analyse en composantes principales présente cependant des avantages. Elle permet, d'une part, d'avoir une classification visuelle des gaz et, d'autre part, de sélectionner les capteurs de la matrice les plus pertinents pour l'application visée.

En conclusion, nous avons montré que l'amélioration de la sélectivité des capteurs MOX par une approche multicapteur est possible. En effet, l'association de capteurs commerciaux de sélectivité médiocre, de procédures de chauffage spécifiques et de méthodes de traitement de données appropriées a permis de classer et identifier les différents gaz.

Pour poursuivre ce travail, des études supplémentaires portant sur la forme et la fréquence du signal de modulation de température peuvent conduire à une meilleure cinétique de réponse des capteurs et améliorer la sélectivité du système. Par ailleurs, l'humidité a une influence importante sur la réponse du capteur et devra être prise en compte. D'autre part, cette première étude sera utilisée avec les multicapteurs en cours de développement au laboratoire.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] N. Taguchi

Japanese Patent Application No. 45-38200, **1962**

[2] J. Willet

Gas chromatography, Editor David Kealey, ACOL, London **1987**

[3] E. Hoffman and J. Charrette, V. Stroobant

Spectrométrie de masse, Editions Dunod **1999**

[4] F. Rouessac and A. Rouessac

Analyse chimique, Editions Dunod **2004**

[5] P. Krebs and A. Grisel

A low power integrated catalytic gas sensor

Sensors and Actuators B 13 (**1993**) 155-158

[6] Centre SPIN

Analyse de gaz, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne

[7] I. Zdanevitch

Veille technologique : Capteurs de gaz, Rapport INERIS, Décembre **2000**

[8] B. Courtois

La détection des gaz et vapeurs dans l'atmosphère des locaux de travail

Rapport N° 894, INRS décembre **2002**

- [9] **J.W. Gardner**
Microsensors: Principles and Applications
John Wiley & Sons. 1994
- [10] **Y. Xu, C. Lu, K. Chen, L. Nie and S. Yao**
A novel bulk acoustic wave sensor for dissolved ammonia
Analytica Chimica Acta 325 (1996) 65-71
- [11] **M.J. Vellekoop**
Acoustic wave sensors and their technology
Ultrasonics 36 (1998) 7-14
- [12] **M. Fleischer, E. Simon, E. Rumpel, H. Ulmer, M. Harbeck, M. Wandel, C. Fietzek, U. Weimar and H. Meixner**
Detection of volatile compounds correlated to human diseases through breath analysis with chemical sensors
Sensors and Actuators B (83) (2002) 245-249
- [13] **T. Hamacher, J. Niess, P. Schulze, D. Diekmann and P. Boeker**
Online measurement of odorous gases close to the odour threshold with a QMB sensor system with an integrated preconcentration unit
Sensors and Actuators B 95 (2003) 39-45
- [14] **M. Penza, E. Milella and V. I. Anisimkin**
Monitoring of NH₃ gas by LB polypyrrole-based SAW sensor
Sensors and Actuators B 47 (1998), 218-224
- [15] **E. Milella and M. Penza**
SAW gas detection using Langmuir–Blodgett polypyrrole films
Thin Solid Films 327-329 (1998), 694-697
- [16] **K. Dobos, W. Mokwa, Y. Zhang, H.G. Dura and G. Zimmer**
New method for achieving very high sensitivities of MOSFET gas sensors
Sensors and Actuators B1 (1990) 25-30
- [17] **S.K. Andrew, L.I. Popova, V.K. Gueorguiev, T.E. Ivanov and G. Beshkov**
Gas-sensitive of SnO₂ layers treated by rapid thermal annealing process
Materials Science and Engineering B 83 (2001) 223-226
- [18] **A.M. Gue**
Microcapteurs chimiques réalisés en technologie intégrée
Les capteurs chimiques, Edition spéciale du club CMC2, 1996
- [19] **J.S. Do and R.Y. Shieh**
Electrochemical nitrogen dioxide gas sensor based on solid polymeric electrolyte
Sensors and Actuators B 37 (1996) 19-26
- [20] **R.F. Taylor and J.S. Shultz**
Handbook of Chemical and Biological Sensors, IOP Publishing Ltd 1996

- [21] **J.W. Gardner and P.N. Barlett**
Electronic Noses: Principles and Applications, Oxford university press, **1999**
- [22] **P. Ivanov, E. Llobet, X. Vilanova, J. Brezmes, J. Hubalek and X. Correig**
Development of high sensitivity ethanol gas sensors based on Pt-doped SnO₂ surfaces
Sensors and Actuators B 99 (2004) 201-206
- [23] **X. Kong and Y. Li**
High sensitivity of CuO modified SnO₂ nanoribbons to H₂S at room temperature
Sensors and Actuators B 105 (2005) 449-453
- [24] **Y. Ozaki, S. Suzuki, M. Morimitsu and M. Matsunaga**
Enhanced long-term stability of SnO₂-based CO gas sensors modified by sulphuric acid treatment
Sensors and Actuators B 62 (2000) 220-225
- [25] **J. Hu, F. Zhu, J. Zhang and H. Gong**
A room temperature indium tin oxide/quartz crystal microbalance gas sensor for nitric oxide
Sensors and Actuators B 93 (2003) 175-180
- [26] **M. Bendahan, P. Lauque, J.L. Seguin, K. Aguir and P. Knauth**
Development of an ammonia gas sensor
Sensors and Actuators B 95 (2003) 170-176
- [27] **N. Izu, W. Shin, I. Matsubara and N. Murayama**
The effects of the particle size and crystallite size on the response time for resistive oxygen gas sensor using oxide thick film
Sensors and Actuators B 94 (2003) 222-227
- [28] **M. Fleischer and H. Meixner**
Fast gas sensors based on metal oxides which are stable at high temperatures
Sensors and Actuators B 43 (1997) 1-10
- [29] **H. Meixner and U. Lampe**
Metal oxide sensors
Sensors and Actuators B 33 (1996) 198-202
- [30] **MiCS**
Microchemical Systems SA, Switzerland, www.microchemical.com
- [31] **C. Lemire**
Elaboration et caractérisation de films minces de WO₃ en vue de leur application comme capteur de gaz
Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille III, **2001**
- [32] **R. Lalauze**
Interaction gaz-solide
Les capteurs chimiques, Edition spéciale du club CMC2, **1996**, 28-38

- [33] **B. Ruhland, Th. Becker, G. Mülleur**
Gas-kinetic interactions of nitrous oxides with SnO₂ surfaces
Sensors and Actuators B 50 (1998) 85-94
- [34] **C. Pijolat**
Capteurs de gaz inorganiques, ENSM Saint Etienne
Ecole thématique Capteurs chimiques et Biocapteurs, Carry le Rouet 2003
- [35] **J. Orts, E. Llobet, X. Vilanova, J. Bremes and X. Correig**
Selective methane detection under varying moisture conditions using static and dynamic sensor signals
Sensors and Actuators B 60 (1999) 106-117
- [36] **N.J. Choi, C.H. Shim, K.D. Song, D.S. Lee, J.S. Huh and D.D. Lee**
Classification of workplace gas using temperature modulation of two SnO₂ sensing films on substrate
Sensors and Actuators B 86 (2002) 251-258
- [37] **A.P. Lee and B.J. Reedy**
Temperature modulation in semiconductor gas sensing
Sensors and Actuators B 60 (1999) 35-42
- [38] **B.K. Dable, K.S. Booksh, R. Cavicchi and S. Semancik**
Calibration of microhotplate conductometric gas sensors by non-linear multivariate regression methods
Sensors and Actuators B 101 (2004) 284-294
- [39] **O.V. Safonova, G. Delabouglise, B. Chenevier, A.M. Gaskov and M. Labeau**
CO and NO₂ gas sensitivity of nanocrystalline tin dioxide thin films doped with Pd, Ru and Rh
Materials Science and Engineering C 21 (2002) 105-111
- [40] **A. Salehi**
Selectivity enhancement of indium-doped SnO₂ gas sensors
Thin Solids Films 416 (2002) 260-263
- [41] **M. Gaidi, B. Chenevier and M. Labeau**
Electrical properties evolution under reducing gaseous mixtures (H₂, H₂S, CO) of SnO₂ thin films doped with Pd/Pt aggregates and used as polluting gas sensors
Sensors and Actuators B 62 (2000) 43-48
- [42] **Z. Tianshu, P. Hing, Y. Li and Z. Jiancheng**
Selective detection of ethanol vapour and hydrogen using Cd-doped SnO₂-based sensors
Sensors and Actuators B 60 (1999) 208-215
- [43] **G. Tournier, C. Pijolat, R. Lalauze and B. Patissier**
Selective detection of CO and CH₄ with gas sensors using SnO₂ doped with palladium
Sensors and Actuators B 26-27 (1995) 24-28

- [44] **R.S. Niranjana, S.R. Sainkar, K. Vijayamohanana and I.S. Mulla**
Ruthenium: tin oxide film as a highly selective hydrocarbon sensor
Sensors and Actuators B 82 (2002) 82-88
- [45] **J.H. Yu and G.M. Choi**
Selective CO gas detection of CuO- and ZnO-doped SnO₂ gas sensor
Sensors and Actuators B 75 (2001) 56-61
- [46] **F. Pourfayaz, A. Khodadadi, Y. Mortazavi and S.S. Mahajezadeh**
CeO₂ doped SnO₂ sensor selective to ethanol in presence of CO, LPG and CH₄
Sensors and Actuators B 108 (2005), 172-176
- [47] **M. Fleischer, S. Kornely, T. Weh, J. Frank and H. Meixner**
Selective gas detection with high-temperature operated metal oxides using catalytic filters
Sensors and Actuators B 69 (2000) 205-210
- [48] **O. Hugon, M. Sauvan, P. Benech, C. Pijolat and F. Lefebvre**
Gas separation with a zeolite filter, application to the selectivity enhancement of chemical sensors
Sensors and Actuators B 67 (2000) 235-243
- [49] **A. Katsuki and K. Fukui**
H₂ selective gas sensor based on SnO₂
Sensors and Actuators B 52 (1998) 30-37
- [50] **M. Fleischer and H. Meixner**
Selectivity in high-temperature operated semiconductor gas-sensors
Sensors and Actuators B 52 (1998) 179-187
- [51] **G. Tournier and C. Pijolat**
Selective filter for SnO₂-based gas sensor: application to hydrogen traces detection
Sensors and Actuators B 106 (2005) 553-562
- [52] **P. Montméat, C. Pijolat, G. Tournier and J.P. Viricelle**
The influence of a platinum membrane on the sensing properties of a tin dioxide thin film
Sensors and Actuators B 84 (2002) 148-159
- [53] **A. Cirera, A. Cabot, A. Cornet and J.R. Morante**
CO-CH₄ selectivity enhancement by in situ Pd-catalysed microwave SnO₂ nanoparticles for gas detectors using active filter
Sensors and Actuators B 78 (2001) 151-160
- [54] **J. Gallardo**
Tungsten oxide nanocrystalline powders for gas sensing applications, Thesis, University of Barcelona, 2003
- [55] **Y. Yamada, K. Yamashita and Y. Masuoka, Y. Seno**
Zn-Sn-Sb-O thin film sensor for ppm-level NO₂ detection
Sensors and Actuators B 77 (2001) 12-15

- [56] **D.P. Arnold, D. Manno, G. Micocci, A. Serra, A. Tepore and L. Valli**
Gas-sensing properties of porphyrin dimmer Langmuir-Blodgett films
Thin Solid Films 327-329 (1998) 341-344
- [57] **Y.D. Wang, X.H. Wu and Z.L. Zhou**
A new type of semiconductor gas sensor based on the n+n combined structure
Sensors and Actuators B 73 (2001) 216-220
- [58] **J. Schalwig, G. Müller, M. Eickhoff, O. Ambacher and M. Stutzmann**
Gas sensitive GaN/AlGaIn-heterostructures
Sensors and Actuators B 87 (2002) 425-430
- [59] **P. Lauque, M. Bendahan, J.L. Seguin, K.A. Ngo and P. Knauth**
Highly sensitive and selective room temperature NH₃ gas microsensor using an ionic conductor (CuBr) film
Analytica Chimica Acta 515 (2004) 279-284
- [60] **X. Huang, L. Wang, Y. Sun, F. Meng and J. Liu**
Quantitative analysis of pesticide residue based on the dynamic response of a single SnO₂ gas sensor
Sensors and Actuators B 99 (2004) 330-335
- [61] **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 oxide gas sensor array
Sensors and Actuators B 41 (1997) 13-21
- [62] **N. Bârsan and A. Tomescu**
The temperature dependence of the response of SnO₂-based gas sensing layers to O₂, CH₄ and CO
Sensors and Actuators B 26-27 (1995) 45-48
- [63] **C. Di Natale, F. Davide, G. Faglia and P. Nelli**
Study of the effect of the sensor operating temperature on SnO₂-based sensor-array performance
Sensors and Actuators B 23 (1995) 187-191
- [64] **T. Amamoto, T. Yamaguchi, Y. Matsuura and Y. Kajiyama**
Development of pulse-drive semiconductor gas sensor
Sensors and Actuators B 13-14 (1993) 587-588
- [65] **M. Schweizer-Berberich, M. Zdralek, U. Weimar, W. Göpel, T. Viard, D. Martinez, A. Seube and A. Peyre-Lavigne**
Pulsed mode of operation and artificial neural network evaluation for improving the CO selectivity of SnO₂ gas sensors
Sensors and Actuators B 65 (2000) 91-93

[66] Y. Kato, K. Yoshikawa and M. Kitora

Temperature-dependent dynamic response enables the qualification and quantification of gases by a single sensor

Sensors and Actuators B 40 (1997) 33-37

[67] H. Kohler, J. Röber, N. Link and I. Bouzid

New application of tin oxide gas sensors, I. Molecular identification by cycle variation of the working temperature and numerical analysis of the signals

Sensors and Actuators B 61 (1999) 163-169

[68] K. Kato, Y. Kato, K. Takamatsu, T. Udaka, T. Nakahara, Y. Matsuura and K. Yoshikawa

Toward the realization of an intelligent gas sensing system utilizing a non-linear dynamic response

Sensors and Actuators B 71 (2000) 192-196

[69] A. Ortega, S. Marco, A. Perera, T. Šundić, A. Pardo and J. Samitier

An intelligent detector based on temperature modulation of a gas sensor with a digital signal processor

Sensors and Actuators B 78 (2001) 32-39

[70] A. Fort, M. Gregorkiewitz, N. Machetti, S. Rocchi, B. Serrano, L. Tondi, N. Olivieri, V. Vignoli, G. Faglia and E. Comini

Selectivity enhancement of SnO₂ sensors by means of operating temperature modulation

Thin Solid Films 418 (2002) 2-8

[71] A. Gramm and A. Schütze

High performance solvent vapour identification with a two sensor array using temperature cycling and pattern classification

Sensors and Actuators B 95 (2003) 58-65

[72] S. Nakata and H. Okunishi

Characteristic responses of a semiconductor gas sensor depending on the frequency of a periodic temperature change

Applied Surface Science 240 (2005) 366-374

[73] A. Heilig, N. Bârsan, U. Weimar, M. Schwirzer-Berberich, J.W. Gardner and W. Göpel

Gas identification by modulating temperatures of SnO₂-based thick film sensors

Sensors and Actuators B 43 (1997) 45-51

[74] A. Heilig, N. Bârsan, U. Weimar and W. Göpel

Selectivity enhancement of SnO₂ gas sensors: simultaneous monitoring of resistances and temperatures

Sensors and Actuators B 58 (1999) 302-309

[75] P. Bruschi, F. Cacialli, A. Nannini and B. Neri

Gas and vapour effects on the resistance fluctuation spectra of conducting polymer thin-film resistors

Sensors and Actuators B 19 (1994) 421-425

- [76] **F. Tian, S.X. Yang and K. Dong**
Circuit and noise analysis of odorant gas sensors in an E-Nose
Sensors 5 (2005) 85-96
- [77] **L.B. Kish, R. Vajtai and C.G. Granqvist**
Extracting information from noise spectra of chemical sensors: single sensor electronic noses and tongues
Sensors and Actuators B 71 (2000) 55-59
- [78] **J.L. Solis, L.B. Kish, R. Vajtai, C.G. Granqvist, J. Olsson, J. Schnürer and V. Lantto**
Identifying natural and artificial odours through noise analysis with a sampling-and-hold electronic nose
Sensors and Actuators B 77 (2001) 312-315
- [79] **S. Gomri, J.L. Seguin and K. Aguir**
Modelling on oxygen chemisorption- induced noise in metallic oxide gas sensors, Sensors and Actuators B 107 (2005) 722-729
- [80] **J.W. Gardner**
Pattern recognition in the Warwick electronic nose,
8th International Congress of the European Chemoreception Research Organisation (1988),
p.9, Coventry, UK
- [81] **J.W. Gardner and P.N. Barlett**
A brief history of the electronic noses
Sensors and Actuators B 18-19 (1994) 211-220
- [82] **W. Göpel**
Chemical imaging: I. Concepts and visions for electronic and bioelectronic noses
Sensors and Actuators B 52 (1998) 125-142
- [83] **A. Turner and N. Magan**
Electronic noses and disease diagnostics
Nature Reviews Microbiology, 2 (2004), 1-7
- [84] **Y. Martín, J. Pavón, B. Cordero and C. Pinto**
Classification of vegetable oils by linear discriminant analysis of electronic nose data
Analytica Chimica Acta 384 (1999) 83-94
- [85] **Y. Martín, M. Oliveros, J. Pavón, C. Pinto and B. Cordero**
Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors and pattern recognition techniques: characterisation of vegetable oils
Analytica Chimica Acta 449 (2001) 69-80
- [86] **C. Di Natale, M. Zude-Sasse, A. Macagnano, R. Paolesse, B. Herold and A. D'Amico**
Outer product analysis of electronic nose and visible spectra: application to the measurement of peach fruit characteristics
Analytica Chimica Acta 459 (2002) 107-117

- [87] **H. Lidén, C. Mandenius, L. Gorton, N. Meinander, I. Lundström and F. Winqvist**
On-line monitoring of a cultivation using an electronic nose
 Analytica Chimica Acta 361 (1998) 223-231
- [88] **E. Kalman, A. Löfvendahl, F. Winqvist and I. Lundström**
Classification of complex gas mixtures from automotive leather using an electronic nose
 Analytica Chimica Acta 403 (2000) 31-38
- [89] **M. Morvan, T. Talou, A. Gaset and J.F. Beziau**
Electronic-nose systems for control quality applications in automotive industry
 Sensors and Actuators B 69 (2000) 384-388
- [90] **C. Di Natale ; A. Mantini, A. Macagnano, D. Antuzzi, R. Paolesse and A. D'Amico,**
Electronic nose analysis of urine samples containing blood
 Physiological Measurements 20 (1999) 377-384
- [91] **J.W. Gardner, H.W. Shin and E.L. Hines**
An electronic nose system to diagnose illness
 Sensors and Actuators B 70 (2000) 19-24
- [92] **R. Dutta, E.L. Hines, J.W. Gardner and P. Bollot**
Bacteria classification using Cyranose 320 electronic nose
 BioMedical Engineering Online 1 (2002) 1-7
- [93] **N. Perdreau**
Application des méthodes d'analyse multivariées à la détection quantitative de gaz par microcapteurs à base de dioxyde d'étain
 Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Saint Etienne, 2000
- [94] **M. Kamionka**
Développement des systèmes multicapteurs et multivariées pour la mesure en continu de polluants atmosphériques
 Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Saint Etienne, 2005
- [95] **P. Besse**
Data mining, II. Modélisation statique et apprentissage
 Publication du laboratoire de Statistiques et Probabilités, UMR- CNRS 5583
- [96] **M. Penza, G. Cassano and F. Tortorella**
Gas recognition by activated WO₃ thin-film sensors array
 Sensors and Actuators B 81 (2001) 115-121
- [97] **J.P. Crauser, Y. Harvatopoulos and P. Sarnin**
Guide pratique d'analyse des données
 Les éditions d'organisation, 1989
- [98] **J.M. Bouroche and G. Saporta**
L'analyse des données, Que sais-je ?
 Collection encyclopédique, 2002

[99] A. Morineau and T. Aluja-Banet

Analyse en composantes principales
Editions Cisia/ Ceresta, 1997

[100] W.R. Dillon and M. Goldstein

Multivariate Analysis: Methods and Applications
John Wiley & Sons, 1984

[101] G. Dreyfus, J.M. Martinez, M. Samuelides, M.B. Gordon, F. Badran, S. Thiria and L. Héroult

Réseaux de neurones : Méthodologies et Applications
Editions Eyrolles, 2002

[102] J. Héroult and C. Jutten

Réseaux neuronaux et traitement du signal
Traité des Nouvelles Technologies, Editions Hermès, 1994

[103] E. Davalo and P. Naïm

Des Réseaux de Neurones
Eyrolles, 2ème édition, 1993

[104] C.M. Bishop

Neural Networks for Pattern Recognition
Oxford University Press, 1995

[105] J.W. Gardner, E.L. Hines and H.C. Tang

Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern-recognition techniques. Part II. Artificial neural networks
Sensors and Actuators B 9 (1992) 9-15

[106] C. Di Natale, F. Davide, A. D'Amico, A. Hierlemann, J. Mitrovics, M. Schweizer, U. Weimar and W. Göpel

A composed neural network for the recognition of gas mixtures
Sensors and Actuators B 24- 25 (1995) 808-812

[107] M. Schweizer-Berberich, J. Göppert, A. Hierlemann, J. Mitrovics, U. Weimar, W. Rossenstiel and W. Göpel

Application of neural-network systems to the dynamic response of polymer-based sensor arrays
Sensors and Actuators B 26-27 (1995) 232-236

[108] D. Hodgins

The development of an electronic 'nose' for industrial and environmental applications
Sensors and Actuators B 26-27 (1995) 255-258

[109] G. Niebling and A. Schlachter

Qualitative and quantitative gas analysis with non-linear interdigital sensors arrays and artificial neural networks
Sensors and Actuators B 26-27 (1995) 289-292

- [110] **A. Hierlemann, U. Weimar, G. Kraus, M. Schweizer-Berberich and W. Göpel**
Polymer-based sensor arrays and multicomponent analysis for the detection of hazardous organic vapours in the environment
 Sensors and Actuators B 26-27 (1995) 126-134
- [111] **J. Getino, J. Gutiérrez, L. Arés, J.I. Robla, M.C. Horrillo, I. Sayago and J.A. Agapito**
Integrated sensor array for gas analysis in combustion atmospheres
 Sensors and Actuators B 33 (1996) 128-133
- [112] **S. Marco, A. Padro, F. Davide, C. Di Natale, A. D'Amico, A. Hierlemann, J. Mitrovics, M. Schweizer, U. Weimar and W. Göpel**
Different strategies for the identification of gas sensing systems
 Sensors and Actuators B 34 (1996) 213-223
- [113] **H. Endres, W. Göttler, R. Hartinger, S. Drost, W. Hellmich, G. Müller, Ch. Bosch-v. Braunmühl, A. Krenkow, C. Perego and G. Sberveglieri**
A thin-film SnO₂ sensor system for simultaneous detection of CO and NO₂ with neural signal evaluation
 Sensors and Actuators B 35-36 (1996) 353-357
- [114] **B. Yang, M.C. Carotta, C. Faglia, M. Ferroni, V. Guidi, G. Martinelli and G. Sberveglieri**
Quantification of H₂S and NO₂ using gas sensor arrays and an artificial neural network
 Sensors and Actuators B 43 (1997) 235-238
- [115] **G. Huyberechts, P. Szcówka, J. Roggen and B.W. Licznarski**
Simultaneous quantification of carbon monoxide and methane in humid air using a sensor array and artificial neural network
 Sensors and Actuators B 45 (1997) 123-130
- [116] **G. Barkó and J. Hlavay**
Application of an artificial neural network (ANN) and piezoelectric chemical sensor array for identification of volatile organic compounds
 Talanta 44 (1997) 2237-2245
- [117] **K.K. Shukla, R.R. Das and R. Dwivedi**
Adaptive resonance neural classifier for identification of gases/ odours using an integrated sensor array
 Sensors and Actuators B 50 (1998) 194-203
- [118] **M.A. Martín, J.P. Santos, H. Vásquez and J.A. Agapito**
Study of the interferences of NO₂ and CO in solid state commercial sensor
 Sensors and Actuators B 58 (1999) 469-473
- [119] **J. Getino, L. Arés, J.I. Robla, M.C. Horrillo, I. Sayago, M.J. Fernández, J. Rodrigo and J. Gutiérrez**
Environmental applications of gas sensor arrays: combustion atmospheres and contaminated soils
 Sensors and Actuators B 59 (1999) 249-254

- [120] **T. Eklöv and I. Lundström**
Gas mixture analysis using a distributed chemical sensor system
Sensors and Actuators B 57 (1999) 274-282
- [121] **A. Szczurek, P.M. Szecówka and B.W. Licznarski**
Application of sensor array and neural networks for quantification of organic solvent vapours in air
Sensors and Actuators B 58 (1999) 427-432
- [122] **W.L. Xing and X.W. He**
Application of artificial neural networks on signal processing of piezoelectric
Sensors and Actuators B 66 (2000) 272-276
- [123] **H.K. Hong, C.H. Kwon, S.R. Kim, D.H. Yun, K. Lee and Y.K. Sung**
Portable electronic nose system with gas sensor array and artificial neural network
Sensors and Actuators B 66 (2000) 49-52
- [124] **C.H. Kwon, D.H. Yun, H.K. Hong, S.R. Kim, K. Lee, H.Y. Lim and K.H. Yoon**
Multi-layered thick-film gas sensor array for selective sensing by catalytic filtering technology,
Sensors and Actuators B 65 (2000) 327-330
- [125] **D. Sauter, U. Weimar, G. Noetzel, J. Mitrovics and W. Gopël**
Development of Modular Ozone Sensor System for application in practical use
Sensors and Actuators B 69 (2000) 1-9
- [126] **D.M. Wilson, K. Dunman, T. Roppel and R. Kalim**
Rank extraction in tin-oxide sensor arrays
Sensors and Actuators B 62 (2000) 199-210
- [127] **P. Siciliano**
Preparation, characterisation and applications of thin films for gas sensors prepared by cheap chemical method
Sensors and Actuators B 70 (2000) 153-164
- [128] **D.S. Lee, H.Y. Jung, J.W. Lim, M. Lee, S.W. Ban, J.S. Huh and D.D. Lee**
Explosive gas recognition system using thick film sensor array and neural network
Sensors and Actuators B 71 (2000) 90-98
- [129] **R. Menzel and J. Goschnick**
Gradient gas sensor microarrays for on-line process control- a new dynamic classification model for fast and reliable air quality assessment
Sensors and Actuators B 68 (2000) 115-122
- [130] **C. Di Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, A. Mantini, A. D'Amico, M. Ubigli, A. Legin, L. Lvova, A. Rudnitskaya and Y. Vlasov**
Application of a combined artificial olfaction and taste system to the quantification of relevant compounds in red wine
Sensors and Actuators B 69 (2000) 342-347

- [131] **A.C. Romain, J. Nicolas, V. Wiertz, J. Maternova and Ph. André**
Use of a simple tin oxide sensor array to identify five malodours collected in the filed, Sensors and Actuators B 62 (2000) 73-79
- [132] **M. Penza, G. Cassano, F. Tortorella and G. Zaccaria**
Classification of food, beverages and perfumes by WO₃ thin film sensors array and pattern recognition techniques
Sensors and Actuators B 73 (2001) 76-87
- [133] **R. Martín Negri and S. Reich**
Identification of pollutant gases and its concentrations with a multisensor array
Sensors and Actuators B 75 (2001) 172-178
- [134] **S. Capone, P. Siciliano, N. Bârsan, U. Weimar and L. Vasanelli**
Analysis of CO and CH₄ gas mixtures by using a micromachined sensor array
Sensors and Actuators B 78 (2001) 40-48
- [135] **B.S. Joo, N.J. Choi, Y.S. Lee, J.W. Lim, B.H. Kang and D.D. Lee**
Pattern recognition of gas sensor array using characteristics of impedance
Sensors and Actuators B 77 (2001) 209-214
- [136] **D.S. Lee, J.K. Jung, J.W. Lim, J.S. Huh and D.D. Lee**
Recognition of volatile organic compounds using SnO₂ sensor array and pattern recognition analysis
Sensors and Actuators B 77 (2001) 228-236
- [137] **M.A. Martín, J.P. Santos and J.A. Agapito**
Application of artificial neural networks to calculate the partial gas concentrations in a mixture
Sensors and Actuators B 77 (2001) 468-471
- [138] **B.T. Marquis and J.F. Vetelino**
A semiconducting metal oxide sensor array for the detection of NO_x and NH₃
Sensors and Actuators B 77 (2001) 100-110
- [139] **B.H. Kim, F.E. Kern, S. Raible and U. Weimar**
Multicomponent analysis and prediction with a cantilever array based gas sensor
Sensors and Actuators B 78 (2001) 12-18
- [140] **R. Polikar, R. Shinar, L. Upa and M.D. Porter**
Artificial intelligence methods for selection of an optimized sensor array for identification of volatile organic compounds
Sensors and Actuators B 80 (2001) 243-254
- [141] **M.N. Abbas, G.A. Moustafa and W. Gopel**
Multicomponent analysis of some environmentally important gases using semiconductor tin oxide sensors
Analytica Chimica Acta 431 (2001) 181-194

- [142] **M.L. Frank, M.D. Fulkerson, B.R. Patton and P.K. Dutta**
TiO₂-based sensor arrays modelled with nonlinear regression analysis for simultaneous determining CO and O₂ concentrations at high temperatures
Sensors and Actuators B 87 (2002) 471-479
- [143] **D.S. Lee, Y.T. Kim, J.S. Huh and D.D. Lee**
Fabrication and characteristics of SnO₂ gas sensor array for volatile organic compounds recognition
Thin Solid Films 416 (2002) 271-278
- [144] **D.S. Lee, J.S. Huh and D.D. Lee**
Classifying combustible gases using micro-gas sensor array
Sensors and Actuators B 93 (2003) 1-6
- [145] **A. K. Srivastava**
Detection of volatile organic compounds (VOCs) using SnO₂ gas-sensor array and artificial neural network
Sensors and Actuators B 96 (2003) 24-37
- [146] **A. Branca, P. Simonian, M. Ferrante, E. Novas and R. Negri**
Electronic nose based discrimination of a perfumery compound in a fragrance
Sensors and Actuators B 92 (2003) 222-227
- [147] **A. Tomchenko, G. Harmer, B. Marquis and J. Allen**
Semiconducting metal oxide sensor array for the selective detection of combustion gases
Sensors and Actuators B 93 (2003) 126-134
- [148] **G. Müller, A. Friedberger, P. Kreisl, S. Ahlers, O. Schulz and T. Becker**
A MEMS toolkit for metal-oxide-based gas sensing systems
Thin Solid Films 436 (2003) 34-45
- [149] **Y. Korenman and A. Kalach**
Application of multi-sensor system for determination of nitroethane in the air
Sensors and Actuators B 88 (2003) 334-336
- [150] **A. M. Taurino, C. Distante and P. Siciliano**
Quantitative and qualitative analysis of VOCs mixtures by means of a microsensors array and different evaluation methods
Sensors and Actuators B 93 (2003) 117-125
- [151] **M. Penza and G. Cassano**
Application of principal component analysis and artificial neural networks to recognize the individual VOCs of methanol/2-propanol in a binary mixture by SAW multi-sensor array
Sensors and Actuators B 89 (2003) 269-284
- [152] **K.D. Mitzner, J. Sternhagen and D.W. Galipeau**
Development of a micromachined hazardous gas sensor array
Sensors and Actuators B 93 (2003) 92-99

- [153] **M. Aleixandre, I. Sayago, M.C. Horrillo, M.J. Fernández and L. Arés**
Analysis of neural networks and analysis of feature selection with genetic algorithm to discriminate among pollutant gas
Sensors and Actuators B 103 (2004) 122-128
- [154] **C. Delpha, M. Lumbreras and M. Siadat**
Discrimination and identification of a refrigerant gas in a humidity controlled atmosphere containing or not carbon dioxide: application to the electronic nose
Sensors and Actuators B 98 (2004) 46-53
- [155] **S. Zampolli, I. Elmi, F. Ahmed, M. Passini, G.C. Cardinali, S. Nicoletti and L. Dori**
An electronic nose based on solid state sensor arrays for low-cost indoor air quality monitoring applications
Sensors and Actuators B 101 (2004) 39-46
- [156] **O. Helli, M. Siadat and M. Lumbreras**
Quantitative and qualitative identification of H_2S/NO_2 gaseous components in different reference atmospheres using a metal oxide sensor array
Sensors and Actuators B 103 (2004) 403-408
- [157] **P. Ciosek, Z. Brzózka and W. Wróblewski**
Classification of beverages using a reduced sensor array
Sensors and Actuators B 103 (2004) 76-83
- [158] **A. Szczurek and M. Maciejewska**
Recognition of benzene, toluene and xylene using TGS array integrated with linear and non-linear classifier
Talanta 64 (2004) 609-617
- [159] **J. Goschnick, I. Koroncz, M. Frietsch and I. Kiselev**
Water pollution recognition with the electronic nose KAMINA
Sensors and Actuators B 106 (2005) 182-186
- [160] **M. García, M. Aleixandre, J. Gutiérrez and M.C. Horrillo**
Electronic nose for wine discrimination
Sensors and Actuators B 113 (2006), 911-916
- [161] **P. Ciosek and W. Wróblewski**
The analysis of sensor array data with various pattern recognition techniques
Sensors and Actuators B 114 (2006), 85-93
- [162] **Y.S. Kim, S.C. Ha, Y. Yang, Y.J. Kim, S.M. Cho, H. Yang and Y.T. Kim**
Portable electronic nose system based on the carbon black-polymer composite sensor array
Sensors and Actuators B 108 (2005), 285-291
- [163] **E.J. Wolfrum, R.M. Meglen, D. Peterson and J. Sluiter**
Metal oxide sensor arrays for the detection, differentiation, and quantification of volatile organic compounds at sub-parts-per-million concentration levels
Sensors and Actuators B 115 (2006), 322-329

[164] D. Gao, C. Mingming and Y. Ji

Simultaneous estimation of classes and concentrations of odours by an electronic nose using combinative and modular multilayer perceptrons

Sensors and Actuators B 107 (2005) 773-781

[165] A.K. Wanekaya, M. Uematsu, M. Breimer and O.A. Sadik

Multicomponent analysis of alcohol vapours using integrated gas chromatography with sensor arrays

Sensors and Actuators B 110 (2005) 41-48

[166] M. Pardo and G. Sberveglieri

Classification of electronic nose data with support vector machines

Sensors and Actuators B 107 (2005) 730-737

[167] M. Pardo, L.G. Kwong, G. Sberveglierie, K. Brubaker, J.F. Schneider, W.R. Penrose and J.R. Stetter

Data analysis for a hybrid sensor array

Sensors and Actuators B 106 (2005) 136-143

[168] H. Xie, Q. Yang, X. Sun, J. Yang and Y. Huang

Gas sensor arrays based on polymer-carbon black to detect organic vapours at low concentration

Sensors and Actuators B 113 (2006) 887-891

[169] Y.S. Kim

Microheater-integrated single gas sensor array chip fabricated on flexible polyimide substrate

Sensors and Actuators B 114 (2006) 410-417

[170] K.A. Ngo, P. Lauque and K. Aguir

Identification of toxic gases using steady state and transient response of gas sensor array

Sensors and Materials (2006), article sous presse

[171] Institut National de Recherche et de Sécurité

<http://www.inrs.fr>

[172] F. Parret

Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire

Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, 2006

Annexe 1 : Etat de l'art sur les multicapteurs

Le tableau ci-dessous présente les articles principalement publiés dans le journal « Sensors and Actuators B » pendant ces dix dernières années. Ils concernent l'utilisation d'une matrice de capteurs et de méthodes de traitement de données multivariées pour améliorer la sélectivité.

Réf	Année	Type de capteurs	Analyse multivariable	Application
[105]	1992	12 capteurs commerciaux SnO ₂	PCA, CA, ANN	Classification de 5 alcools et 3 bières
[106]	1995	6 capteurs piézo commerciaux	ANN- SOM	80% de classification des mélanges binaires de VOCs
[107]	1995	6 capteurs BAW	ANN récurrent	Classification de mélanges binaires de octane et toluène (150 à 800 ppm)
[108]	1995	12 capteurs polymères conducteurs	Non	Classification de différentes vapeurs (eau, éthanol, bière, vin, jus de fruit...)
[109]	1995	Plusieurs capteurs piézo	ANN MLP	Classification de méthanol et éthanol
[110]	1995	6 capteurs BAW	PLS et ANN	Classification de 4 VOCs simples, mélanges binaires et ternaires (100 à 1000 ppm)
[111]	1996	16 capteurs SnO ₂ pur, dopés Pd, Pt, Al	Non	Détection de 3 gaz purs : C ₆ H ₆ (100-300), SO ₂ (2-100 et NO _x (2-400), ppm
[112]	1996	6 capteurs piézoélectriques	7 méthodes dont 2 linéaires et 5 non linéaires	Classification et quantification des mélanges de toluène et octane (0-12000 ppm)
[113]	1996	2 éléments SnO ₂ dopés Au et In	ANN	Classification de mélanges binaire de CO et NO ₂
[114]	1997	3 éléments SnO ₂ , 1 pur, 2 dopés Pt, Pd	ANN- MLP	Quantification de mélange de H ₂ S et de NO ₂ (0-9 ppm).
[61]	1997	4 capteurs Figaro (2 TGS822, 813, 800)	PCA et ANN	Classification et quantification de 3 VOCs simples (éthanol, o-xylène, toluène)
[115]	1997	3 couches épaisses SnO ₂ pure et dopées Pt	ANN	Quantification de CO et CH ₄ en mélanges, erreur de prédiction 5 %
[116]	1997	4 capteurs piézoélectriques	PCA et ANN	Identification de mélanges de VOCs avec 80 % de succès
[117]	1998	4 couches épaisses SnO ₂ pure et dopées	ANN-ART	Identification de 4 VOCs (acétone, éthyle méthyle, carbone tetrachloride, xylène)
[87]	1998	EN: 10 MOSFET et 4 SnO ₂ et 1 détecteur IR	PCA et ANN	Quantification de C ₂ H ₅ OH avec une erreur de prédiction de 4,6 %
[118]	1999	12 capteurs commerciaux	ANN	Quantification de CO (0-9 ppm) et NO ₂ (0-106 ppb)
[119]	1999	16 couches épaisses SnO ₂ pure et dopées	PCA, CLS, ILS, PCR, PLS	Classification et quantification de 6 VOCs
[120]	1999	5 capteurs MOSFET	PCA et ANN	Classification et quantification de H ₂ (0-200 ppm) et éthanol (0- 400 ppm) en mélanges
[73]	1999	6 couches épaisses SnO ₂	ANN- BP	Classification et quantification de CO, CH ₄ , H ₂ et C ₂ H ₅ OH
[35]	1999	4 capteurs Figaro	PCA, ANN	Détection de méthane en présence de l'éthanol pour éviter des fausses alarmes
[121]	1999	6 capteurs Figaro (série TGS8xx)	ANN	Quantification de mélanges buthanol/ xylène et buthanol/ toluène
[122]	2000	7 capteurs piézo	ANN, PLS, SDA	Classification et quantification de 4 types de matériaux combustibles

[123]	2000	6 capteurs SnO ₂ , WO ₃ , ZnO, purs et dopés	PCA et ANN	Classification de 26 mélanges binaires CO (0-7,6%) et HC (0- 400 ppm)
[124]	2000	2 couches épaisses SnO ₂	Non	Détection sélective de C ₃ H ₈ en présence de CO, C ₂ H ₅ OH
[125]	2000	16 capteurs: 8 MOX, 8 électrochimique, piézo	PCA	Détection de O ₃ (100- 400 ppb) en présence de NO ₂ , SO ₂ et CO
[126]	2000	30 capteurs Figaro TGS2600, 2610 et 2620	PCA et ANN	Classification de 7 VOCs
[127]	2000	4 couches épaisses SnO ₂ pure et dopées	PCA	Classification de CO, NO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₅ OH, CH ₃ OH (10 ppm pour chaque gaz)
[128]	2000	9 couches épaisses de SnO ₂	PCA et ANN	Classification de gaz explosif (CH ₄ , C ₄ H ₁₀ , C ₃ H ₈)
[129]	2000	EN Kamina : 38 MOX	LDA	Classification des gaz de la pollution automobile
[91]	2000	6 capteurs MOX commerciaux	PCA, ANN, LVQ, ARTMAP	Contrôle de la qualité d'eau
[130]	2000	Nez (6 QMBs) et langue électroniques	ANN	Analyse du vin (classification de 11 composés dans le vin)
[131]	2000	12 capteurs Figaro	ANN	Quantification de NO et NO ₂ en mélanges
[132]	2001	4 couches WO ₃ dopées de Pd, Au, Bi et Sb	PCA et CA	Classification de : 6 huiles d'olive, 3 jus de fruit, 3 sauces de tomates et 7 parfums
[133]	2001	4 capteurs Figaro TGS2620, TGS8xx	PCA et ANN	Classification et quantification de 4 gaz purs : CO, ISBU, CH ₄ et EtOH
[134]	2001	8 couches épaisses SnO ₂	PCA et PCR	Classification et quantification de CO (0- 100 ppm) et CH ₄ (0- 4000 ppm) en mélanges
[135]	2001	4 couches épaisses SnO ₂ dopées	PCA et ANN	Classification et quantification de gaz purs : CO, CH ₄ et C ₄ H ₁₀
[136]	2001	10 couches épaisses de SnO ₂ dopées	PCA et ANN	Classification de 5 VOCs purs (0- 3000 ppm)
[137]	2001	12 capteurs commerciaux	ANN- MLP	Quantification de CO (0- 45 ppm) et NO ₂ (0-125 ppb) en mélanges binaires
[138]	2001	8 couches minces WO ₃ dopées Pt, Pd	PCA	Classification de NO _x et NH ₃
[139]	2001	2 matrices de 2 et 3 capteurs piézo	PCA et PLS	Classification et quantification de mélanges binaires et ternaires de VOCs
[96]	2001	4 couches minces de WO ₃ dopées	PCA	Classification de H ₂ S, SO ₂ , CH ₄ , NO et NO ₂
[85]	2001	EN (Alpha MOS): 6 capteurs MOX	KNN, LDA, QDA, SIMCA, ANN	Classification des huiles végétales avec plus de 80% de success
[140]	2001	12 capteurs QCM	PCA	Classification de 12 VOCs
[141]	2001	Matrice de 1 TGS812 et 1 SnO ₂ dopé AU/Pd/Pt	PCR et PLS	Quantification de CO/NO ₂ et NO ₂ /CH ₄
[142]	2002	2 capteurs TiO ₂ dopés CuO, La ₂ O ₃	Régression Kernel, SVM	Quantification de CO (250- 1000 ppm) et O ₂ (2- 10%) en mélanges
[143]	2002	10 couches épaisses de SnO ₂ dopées	ANN	Classification de 5 VOCs (4 concentrations pour chaque gaz)
[36]	2002	2 couches minces SnO ₂ pure et dopée de Pt	PCA	Classification de CO ₂ , C ₃ H ₈ et C ₄ H ₁₀
[144]	2003	4 couches minces SnO ₂ , pure et dopées Pt	PCA et ANN	Classification de 4 gaz purs (propane, butane, LPG et CO)
[145]	2003	4 couches épaisses SnO ₂ , 1 pure, 3 dopées	TCA et ANN	Classification de 7 VOCs (propane, méthanol, acétone, ketone, hexane, benzène et xylène)
[146]	2003	11 capteurs SnO ₂	PCA et ANN	Classification de parfums, vérification par GCMS
[147]	2003	5 couches épaisses : SnO ₂ , ZnO, WO ₃ , In ₂ O ₃ et CuO	PCA, SVC, ANN	Classification de 7 gaz toxiques (CH ₄ , CO, NO, NO ₂ , NH ₃ , SO ₂ et H ₂ S)

[148]	2003	Capteur MEMS: 2 éléments SnO ₂	PCA	Classification de NH ₃ , O ₃ et mélanges CO/NO ₂
[149]	2003	Plusieurs capteurs piézo	ANN	Quantification de nitroéthane
[150]	2003	5 couches minces de SnO ₂ , 1 pure, 4 dopées	PCA, ANN-MLP et ANN-RBF	Classification et quantification des VOCs (plus de 90% de classification)
[151]	2003	4 capteurs SAW	PCA et ANN	Classification de gaz purs et des mélanges binaires : CH ₃ OH et C ₃ H ₇ OH
[152]	2003	3 éléments SnO ₂ , WO ₃ , ZnO	Non	Classification de 4 gaz : NH ₃ , CH ₄ , H ₂ S et CO
[153]	2004	8 couches SnO ₂ pure et dopées Pt, TiO ₂	PCA, ANN (PNN, MLP, GA)	Classification de 4 gaz (NO ₂ , CO, toluène et octane)
[154]	2004	6 capteurs Figaro	PCA et DFA	Classification de gaz R134a et CO ₂ (200 à 1000 ppm)
[155]	2004	4 couches épaisses de SnO ₂ dopées	DFA, ANN	Classification et quantification de CO (5- 30 ppm) et NO ₂ (20- 200 ppb)
[156]	2004	6 capteurs Figaro (TGS800, 813, 822,	DFA	Classification de mélanges NO ₂ (1- 5 ppm) et H ₂ S (1- 11 ppm)
[157]	2004	Langue électronique : 16 éléments	PCA, ANN	Classification de différents types d'eau et de jus de fruit
[38]	2004	4 capteurs TiO ₂ , SnO ₂ dopés Au, Ni	PLS, PCR, ACE, PP	Classification et quantification de H ₂ (0- 150 ppm) et méthanol (0- 150 ppm)
[158]	2004	6 capteurs Figaro	PCA, LDF, ANN (RBF)	Classification de 3 VOCs (benzène, toluène, xylène), concentrations de 3- 73 ppm
[159]	2005	EN Kamina : 38 MOX	LDA	Contrôle de la pollution de l'eau
[160]	2005	16 couches SnO ₂ pure, dopées de Cr, In	PCA, ANN	Classification de 4 types de vin
[161]	2005	Langue électronique	KNN, PLS, ANN, LVQ	Classification de 5 types de lait
[162]	2005	EN: 16 éléments sensibles	PCA	Classification de VOCs
[163]	2005	14 capteurs Figaro (TGS2602)	PLS	Détection, classification et quantification de 10 VOCs
[164]	2005	16 capteurs Figaro (séries TGS8xx)	PCA et ANN (MLP)	Classification et identification de 4 VOCs (4 concentrations pour chaque gaz)
[165]	2005	6 capteurs polymères associés avec un GC	Non	Classification de plusieurs vapeurs d'alcool
[166]	2005	EN Pico-2 : 5 éléments sensibles SnO ₂	PCA, ANN (RBF, SVM)	Classification et identification de 7 types de café
[167]	2005	EN Moses II : 19 capteurs	PCA et ANN	Classification de 4 groupes d'odeurs (22 types d'odeurs au total)
[168]	2005	3 capteurs polymères	PCA	Classification de 5 VOCs
[169]	2005	16 capteurs Figaro	PCA et ANN (MLP)	Classification et identification de 4 VOCs
[170]	2006	6 capteurs Figaro et MiCS	PCA	Classification et identification de 5 gaz toxiques

Annexe 2 : Circuits électroniques de polarisation et de chauffage des capteurs

La figure A.2.1 représente la première carte réalisée pour polariser et chauffer les capteurs à des températures constantes (mode isotherme).

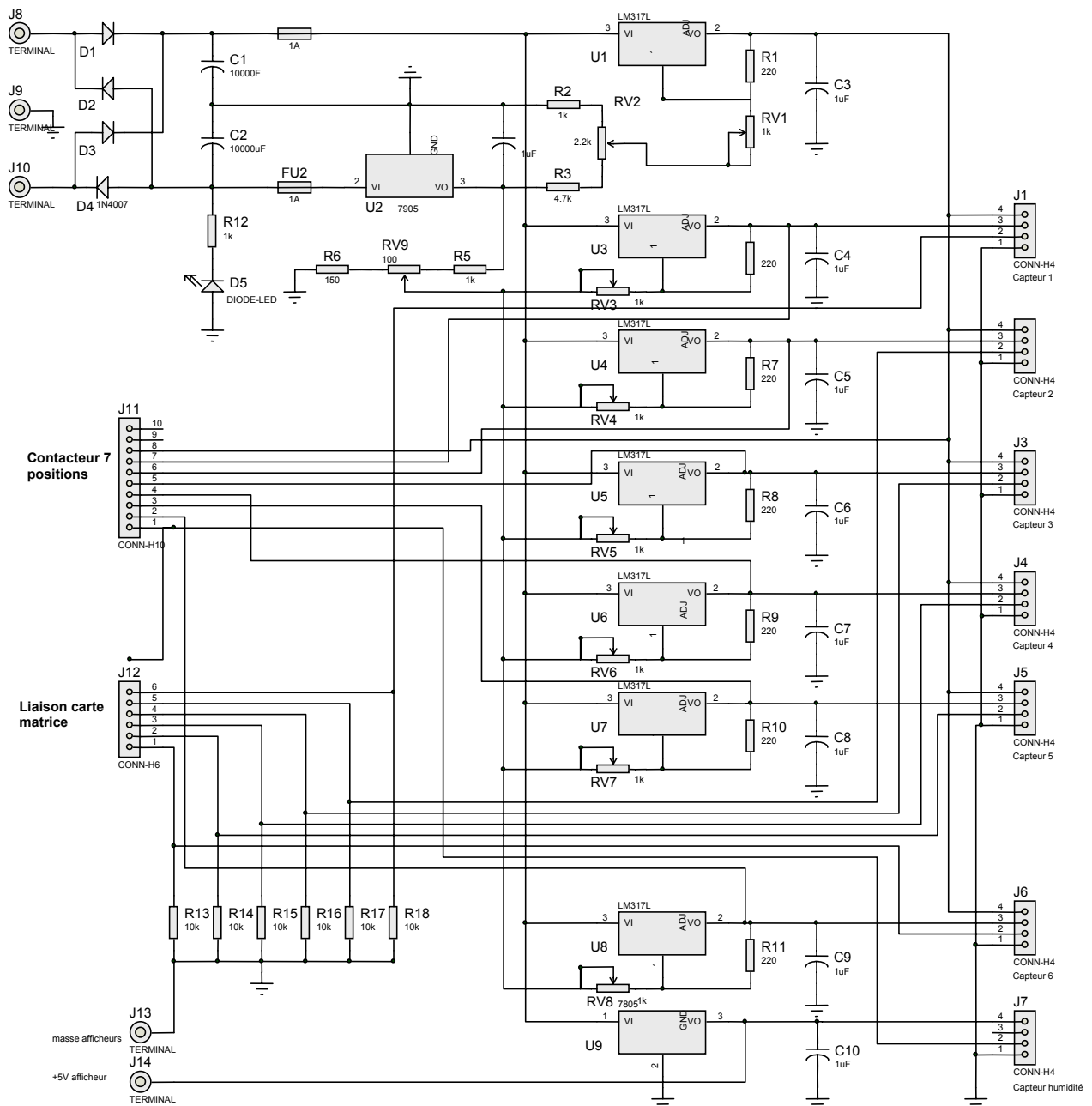


Figure A2.1: Circuit de polarisation et de chauffage des capteurs utilisé en mode isotherme

Les tensions de polarisation et de chauffage sont obtenues par des régulateurs de tension (LM317L). Le régulateur U1 est utilisé pour la polarisation des capteurs (broche 2 sur les connecteurs J1 à J6). Les tensions de chauffage des capteurs sont fournies par les régulateurs U3 à U9. Ces tensions sont réglables par les résistances variables de RV3 à RV8.

Le deuxième circuit est utilisé pour la modulation thermique des capteurs. La polarisation est fournie par le premier circuit (figure A2.1). Un générateur basse fréquence (de 1 mHz à 100 kHz) est utilisé pour avoir différentes formes de chauffage (triangulaire, rectangulaire, sinusoïdaux...). Un étage de puissance permet de fournir le courant de chauffage aux quatre capteurs et d'adapter la plage de tension de chauffage à la gamme de températures souhaitée. Les figures A2.2 et A2.3 présentent respectivement l'étage de puissance et les tensions de chauffage de quatre capteurs.

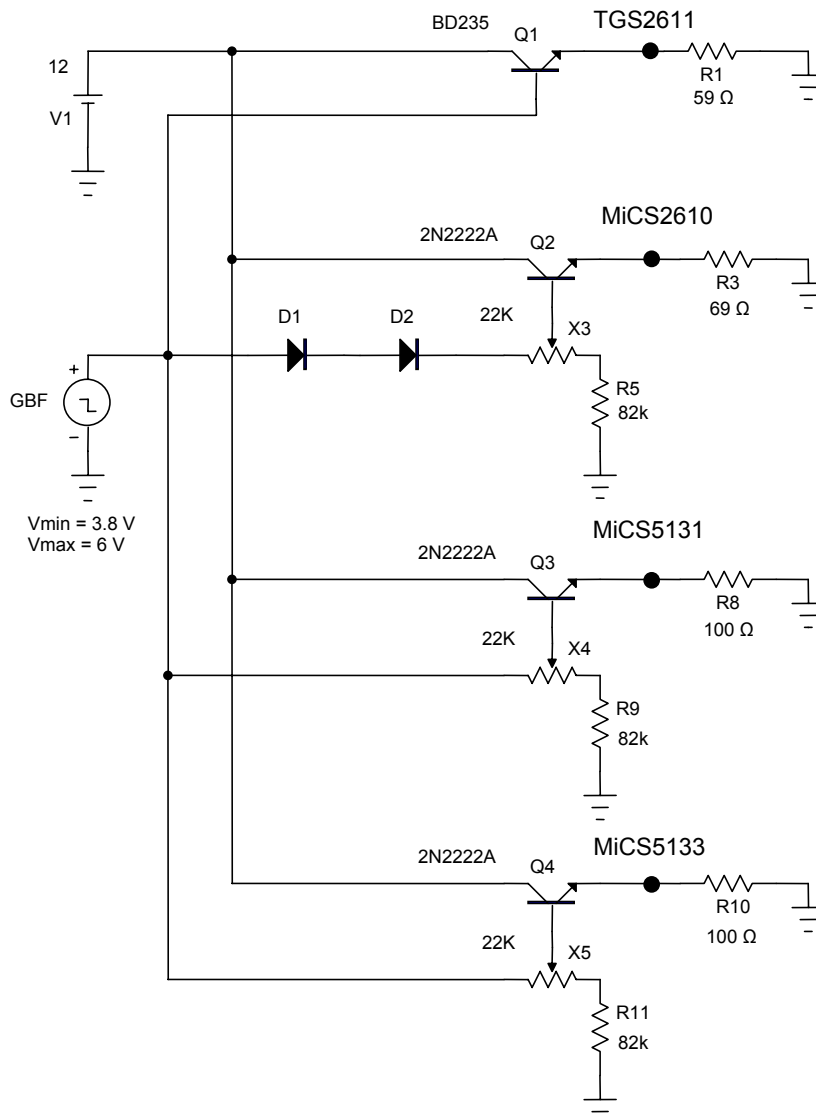


Figure A2.2 : Circuit de chauffage des capteurs utilisé pour la modulation de la température

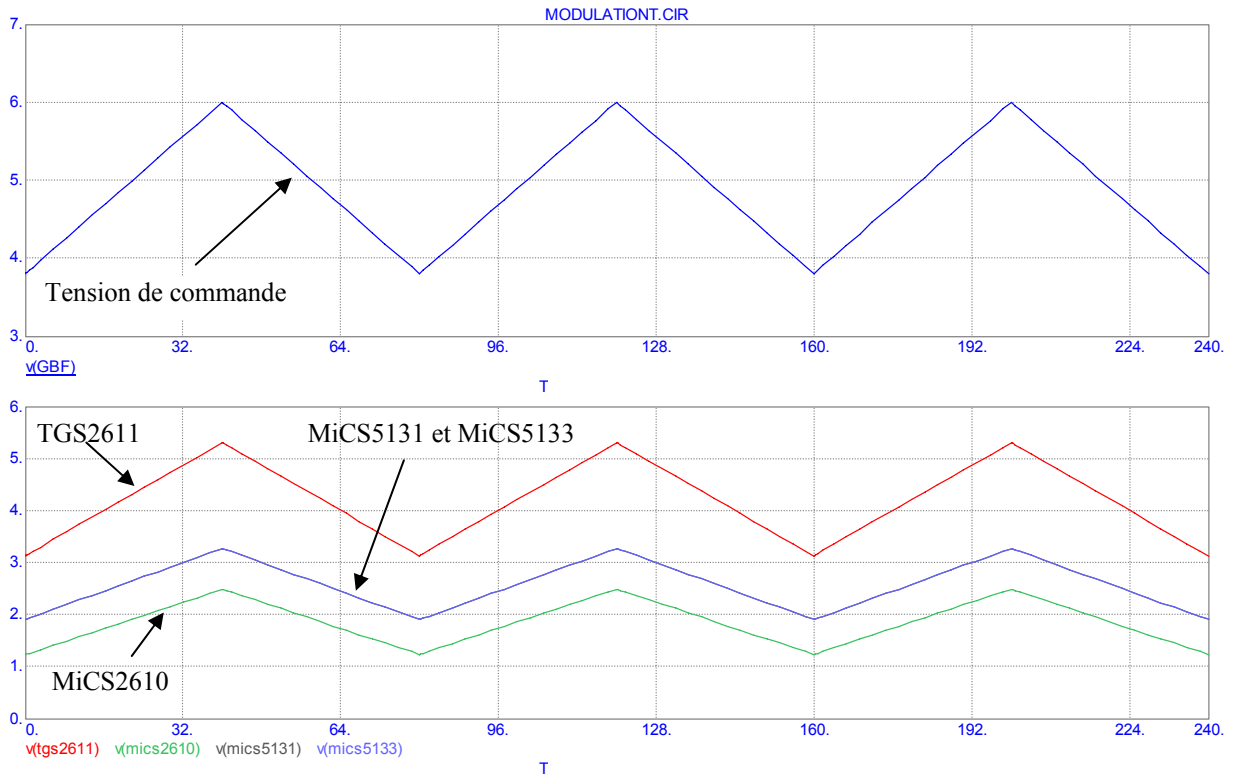


Figure A2.3 : Tension de commande et tensions de chauffage des quatre capteurs

TITRE : ETUDE D'UN SYSTEME MULTICAPTEUR POUR LA DETECTION SELECTIVE DES GAZ

Le manque de sélectivité des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique est la principale limite à leur utilisation. Afin de pallier ce problème, nous avons proposé dans ce travail une solution basée sur la combinaison de plusieurs capteurs et de méthodes de traitement de données. Pour ce faire, un banc de test incluant une matrice composée de plusieurs capteurs a été réalisé. Nous avons étudié deux procédures de chauffage des capteurs (mode isotherme et modulation thermique). L'analyse en composantes principales et les réseaux de neurones artificiels ont été utilisés pour traiter les données issues des capteurs. La première méthode de chauffage, appliquée à une matrice de six capteurs, a permis de classer et d'identifier cinq gaz (CO, NH₃, H₂S, C₂H₂ et NO) à une concentration de 100 ppm. De plus, nous avons pu mesurer la concentration de CO et NO en mélange avec une erreur acceptable (valeur du RMSEPr d'environ 10 %). La deuxième procédure de chauffage, utilisée avec une matrice de quatre capteurs, a permis d'identifier trois gaz (CO, C₂H₂, H₂S) avec des concentrations variant de 25 ppm à 100 ppm.

Mots-clé : Capteurs de gaz, Multicapteur, Sélectivité, Analyse en composantes principales, Réseaux de neurones artificiels.

TITLE: STUDY OF A MULTISENSOR SYSTEM FOR SELECTIVE GAS DETECTION

Chemical sensors based on metallic oxide undergo a significant lack of selectivity to gases. To overcome this problem, we proposed a solution based on the *electronic nose* approach, i.e. the combination of several sensors with appropriate pattern recognition methods. A semi-automatic test bench including a matrix composed of several commercial gas sensors was carried out. We used two sensor heating procedures (isotherm mode and temperature modulation mode). Principal component analysis and artificial neural networks were used as pattern recognition techniques. The first heating procedure, applied to a six-sensor array, allowed to classify and to identify five toxic gases (CO, NH₃, H₂S, C₂H₂ and NO, each gas concentration was 100 ppm). Moreover, the quantification of gas in binary mixtures was satisfactory, with a RMSEPr value of about 10 %. The second heating procedure, applied to a four-sensor array, allowed to identify three reducing gases (CO, C₂H₂, and H₂S) with concentrations varying from 25 ppm to 100 ppm.

Keywords: Gas sensor, Multisensor, Selectivity enhancement, Principal component analysis, Artificial neural networks.