



Adaptation d'un nez électronique pour le contrôle de la concentration et de l'humidité d'une atmosphère chargée en huile essentielle destinée à un effet thérapeutique médical

Herizo Sambemana

► To cite this version:

Herizo Sambemana. Adaptation d'un nez électronique pour le contrôle de la concentration et de l'humidité d'une atmosphère chargée en huile essentielle destinée à un effet thérapeutique médical. Autre. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0054 . tel-01749225

HAL Id: tel-01749225

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749225>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THESE

Présentée à l'Université de Lorraine-Metz pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : Electronique

Ecole Doctorale : IAEM

ADAPTATION D'UN NEZ ELECTRONIQUE POUR LE CONTROLE DE LA CONCENTRATION ET DE L'HUMIDITE D'UNE ATMOSPHERE CHARGEE EN HUILE ESSENTIELLE DESTINEE A UN EFFET THERAPEUTIQUE MEDICAL

Par

Herizo SAMBEMANA

Soutenue le 20 juin 2012 devant la commission d'examen formée de :

M. SIADAT	Maître de conférences à l'Université de Lorraine	Directrice de Thèse
M. LUMBRERAS	Professeur émérite à l'Université de Lorraine	Co-Directrice
N. JAFFREZIC-RENAULT	Directrice de Recherche au CNRS à l'Université de Lyon1	Rapporteur
F. BERGER	Maître de conférences à l'Université de Franche-Comté	Rapporteur
A. DICKO	Professeur à l'Université de Lorraine	Examineur
J. NICOLAS	Professeur à l'Université de Liège (Belgique)	Examineur

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du groupe Capteurs du Laboratoire d'Automatique humaine et de Sciences Comportementales (LASC) de l'université de Lorraine-Metz.

Mes remerciements vont, tout d'abord, à Madame Maryam SIADAT (HDR), Maître de conférences à l'Université de Lorraine-Metz et directrice de thèse. Elle a su diriger et encadrer mes travaux de recherche, avec de nombreux conseils techniques et pratiques. Sa ténacité à la recherche de perfection m'a permis d'avancer dans ma thèse.

Mes sincères remerciements vont, aussi, à Madame Martine LUMBRERAS, Professeur émérite à l'Université de Lorraine-Metz et co-directrice de thèse, de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche « Groupe-Capteurs » qu'elle dirige et de m'avoir donné l'opportunité d'effectuer ce travail tout en m'apportant son aide et ses précieux conseils pour mener à bien cette thèse. Malgré toutes mes difficultés sur la situation personnelle et familiale durant ma thèse, c'est grâce à elle que j'ai pu entreprendre et finaliser ma thèse au sein de son groupe dans les meilleures conditions. Elle a su me faire confiance, afin d'encadrer quelques stagiaires qui ont réalisé des projets au sein du Laboratoire. Elle a toujours été d'un grand soutien durant cette thèse. Ses nombreux conseils ont été précieux et m'ont permis d'avancer pleinement dans mes recherches.

De même, je tiens à remercier Monsieur Guy Bourhis, Professeur à l'Université de Lorraine-Metz, Directeur du Laboratoire LASC, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

De même, j'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Amadou DICKO, Professeur au Département de Chimie Organique de l'Université de Lorraine-Metz, pour son étroite collaboration sur les analyses de chromatographie en phase gazeuse et de spectrométrie de masse des huiles essentielles utilisées dans ce travail. Il m'a aidé sur le plan chimie, notamment avec les explications des compositions des molécules complexes des huiles essentielles.

J'exprime également toute ma gratitude à Monsieur Franck BERGER, Maître de conférences à l'Université de Franche-Comté et Madame Nicole JAFFREZIC-RENAULT, Directrice de Recherche au CNRS à l'Université de Lyon1 pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'être les rapporteurs et Monsieur Jacques NICOLAS, Professeur à l'Université de Liège d'avoir accepté pour être l'examineur de cette thèse ainsi que les membres du jury.

Enfin, je tiens à remercier tous les stagiaires que j'ai pu rencontrer pour leur aide précieuse ainsi que tous les techniciens qui ont participé à ces travaux sans oublier toute l'équipe du groupe Capteurs.

Sommaire

Introduction générale.....	8
Chapitre I. Etats de l'art : pouvoir et métrologie d'odeur	12
1. Introduction.....	13
2. Propriétés thérapeutiques des odeurs	13
2.1. Observations physiologiques	14
2.2. Observations psychologiques.....	15
2.3. Limites connues de l'aromathérapie et conclusion	17
2.4. Les huiles essentielles choisies	19
2.5. Conclusion	21
3. Métrologie des odeurs.....	21
3.1. Perception des odeurs	22
3.2. Caractéristiques et dimensions des odeurs.....	23
3.3. Quantification d'odeurs	25
3.3.1. Analyses physico-chimiques.....	25
3.3.1.1. Chromatographie en phase gazeuse (GC).....	25
3.3.1.2. Spectrométrie de masse (SM)	28
3.3.2. Analyses sensorielles	29
3.3.2.1. Mesure d'intensité odorante.....	29
3.3.2.2. Mesure de concentration-odeur par olfactométrie	30
3.3.3. Le nez électronique et ses applications.....	31
3.3.3.1. Principe de fonctionnement	32
3.3.3.2. Applications des nez électroniques à la caractérisation des odeurs	35
4. Conclusion	42
Chapitre II. Capteurs de gaz, dispositif et protocole expérimentaux	44
1. Introduction.....	45
2. Capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques	45

2.1.	Matrice de capteurs	45
2.2.	Fonctionnement des capteurs	46
2.3.	Principaux paramètres influents du capteur	48
2.3.1.	La température	48
2.3.2.	L'humidité	48
2.3.3.	La dérive des capteurs.....	49
2.4.	Circuit de mesure des capteurs TGS (Figaro) et SP (FIS)	49
3.	Dispositif expérimental.....	50
3.1.	Cellule de mesures	50
3.2.	Rampe de gaz.....	51
3.3.	Système de diffusion.....	52
3.4.	Humidificateur	53
3.5.	Unité de commande	54
3.6.	Présentation de l'ensemble expérimental.....	56
4.	Protocole de mesures	56
4.1.	Etude de la régénération des capteurs	56
4.2.	Mode opératoire	57
5.	Intensité d'odeur	58
6.	Analyse chimique et composition des huiles essentielles	60
6.1.	Positionnement du problème et préparation des échantillons	61
6.2.	Résultats.....	62
7.	Conclusion	69
Chapitre III. Caractérisation des capteurs sous atmosphères chargées d'huile essentielle de pin		70
1.	Introduction.....	71
2.	Comportement des capteurs sous huile essentielle de Pin (sans humidité)	71
2.1.	Comportement type d'un capteur.....	71
2.2.	Réponses temporelles des capteurs	72
2.3.	Réponses temporelles des capteurs en fonction de la concentration d'huile essentielle.....	74

3.	Filtrage des réponses temporelles	76
3.1.	Bruit sur les réponses des capteurs à base d'oxydes métalliques.....	76
3.2.	Filtrage des signaux du capteur.....	78
3.2.1.	Filtre à moyenne mobile	78
3.2.2.	Filtre récursif.....	80
3.2.2.1.	Filtre numérique de Butterworth.....	81
3.2.2.2.	Filtre Chebychev.....	85
3.2.2.3.	Filtre elliptique.....	88
3.2.2.4.	Conclusion	88
4.	Stabilité et reproductibilité des réponses des capteurs.....	89
4.1.	Cycles répétitifs	90
4.2.	Augmentation de concentration sans régénération (mesure en continu)	91
5.	Dérives des capteurs	92
5.1.	Dérive à court terme de la valeur initiale	92
5.2.	Dérive à long terme.....	94
6.	Comportement des capteurs sous atmosphère humide et huile essentielle de pin	94
7.	Conclusion	98
Chapitre IV. Analyse et quantification de l'huile essentielle de pin		99
1.	Introduction.....	100
2.	Etude des paramètres représentatifs.....	100
2.1.	Introduction.....	100
2.2.	Définition des paramètres	101
2.2.1.	Paramètres extraits des courbes temporelles.....	101
2.2.2.	Paramètres extraits des courbes dérivées	104
2.3.	Comportement des capteurs sous huile essentielle de pin : variation des paramètres en fonction de la concentration.....	105
2.4.	Comportements des capteurs sous huile essentielle de Pin avec humidité : variation des paramètres en fonction de la concentration.....	109
2.5.	Organisation et étude de la base de données.....	110

3.	Analyse et quantification de l'huile essentielle de pin (atmosphère sèche).....	113
3.1.	Analyse en Composantes Principales (ACP).....	113
3.1.1.	Associations de paramètres.....	113
3.1.2.	Comparaison de la performance des paramètres seuls.....	115
3.2.	Classification par Analyse Factorielle Discriminante (AFD)	117
4.	Analyse et identification de l'huile essentielle de pin en atmosphère humide.....	119
4.1.	Mesure à taux fixe (40% ou 50% HR).....	119
4.2.	Mesure à 40% et 50% d'humidité relative.....	119
5.	Identification d'atmosphères inconnues.....	121
5.1.	Méthode de Fisher.....	122
5.2.	Méthode canonique.....	124
6.	Détection rapide	127
7.	Conclusion	129
Chapitre V. Réponses des capteurs aux autres huiles essentielles		130
1.	Introduction.....	131
2.	Caractérisation de l'huile essentielle de lavande	131
2.1.	Réponses temporelles des capteurs en fonction de la concentration.....	131
2.2.	Filtrage	133
3.	Caractérisation de l'huile essentielle d'orange douce en fonction de la concentration	135
3.1.	Réponse temporelles des capteurs	135
3.2.	Filtrage.....	136
4.	Paramètres représentatifs (pin, lavande, orange douce).....	138
5.	Analyse et Identification de la nature de l'huile essentielle.....	144
5.1.	Analyse en Composantes Principales (ACP).....	144
5.2.	Analyse Factorielle Discriminante (AFD)	145
6.	Analyse et identification de la concentration.....	146
6.1.	Huile essentielle de lavande.....	147
6.2.	Orange douce	148

7.	Conclusion	149
	Conclusion générale	150
	Annexes :	154
	Annexe I . Analyse de données, ACP et AFD.....	155
	Annexes II. Application des règles de Fisher et Canonique à notre étude.	166
	Annexe III . Les capteurs TGS et SP utilisés	176
	Références bibliographiques	188

Introduction générale

Introduction générale

L'odorat a été le plus négligé des cinq sens pendant longtemps, notamment au profit de la vision et de l'ouïe. Ce nouveau siècle a vu en 2004 l'attribution du prix Nobel de physiologie/médecine conjointement à Richard Axel et Linda B. Buck pour leurs travaux sur les récepteurs aux odeurs et l'organisation du système olfactif. Ces deux chercheurs américains ont décrit une « très large famille d'environ un millier de gènes de récepteurs olfactifs ». Ils ont ensuite largement contribué à la clarification des mécanismes de l'odorat, « du niveau moléculaire à l'organisation des cellules ». Se sont développées alors de nombreuses recherches scientifiques et industrielles sur le pouvoir des odeurs. L'avancée de l'ensemble de ces travaux a été relayée par la publication d'ouvrages scientifiques et de vulgarisation vers le public.

La société actuelle prend en compte les déficiences comportementales et cognitives que peuvent présenter les populations à tous les âges (autisme, stress, TOC), notamment avancés (maladies de Parkinson et d'Alzheimer). L'inhalation de molécules odorantes comme celles issues d'huiles essentielles naturelles peut servir aussi bien à raviver des mémoires défaillantes qu'à stimuler ou, au contraire, apaiser les personnes atteintes de ces divers troubles.

La littérature sur les effets des huiles essentielles est abondante mais sans information sur la concentration exacte des substances volatiles issues des huiles essentielles utilisées. Les résultats sont donc tous qualitatifs de ce point de vue, ce qui ne permet pas de corréler l'effet à la cause.

Nous avons par conséquent voulu mettre à profit notre savoir-faire dans le domaine des systèmes intelligents de détection de gaz (nez électronique) pour développer un système de diffusion/détection de substances odorantes issues d'huiles essentielles.

Nous commençons le **chapitre I** par l'état de l'art sur les propriétés thérapeutiques des odeurs, en insistant sur les évaluations physiologiques, telles que les variations d'activité dans les structures nerveuses et cérébrales, des paramètres biologiques, ou encore sur l'observation du comportement cognitif chez les êtres humains ou animaux. Après avoir résumé les propriétés de plus d'une dizaine d'huiles essentielles, nous présentons notre choix de trois huiles essentielles pour ce travail : pin, lavande, orange douce.

Puisque les résultats de la littérature n'ont pas été reliés à une mesure précise des intensités des odeurs mises en jeu, nous nous sommes attachés, dans la seconde partie de ce chapitre, à présenter une revue de la métrologie des odeurs, aussi bien en qualité qu'en

quantité. La troisième partie est dévolue au nez électronique et à ses applications à la détection d'arômes.

Le **second chapitre** décrit tout d'abord le fonctionnement des capteurs de gaz utilisés, puis, de manière détaillée, les différentes parties du dispositif expérimental, pour arriver au protocole de mesures adopté. La dernière partie de ce chapitre concerne l'analyse sensorielle (mesures d'odeurs), et la caractérisation chimique des trois huiles essentielles choisies. Ce qui permet d'affiner le mode opératoire à employer lors de la caractérisation, en particulier le domaine de concentrations.

Le **chapitre III** développe la caractérisation de l'huile essentielle de pin, d'abord sous atmosphère sèche, puis atmosphère humide, à concentration variable. Une partie importante de ce chapitre est dévolue au traitement du signal de réponse des capteurs aux stimuli odorants ainsi qu'à la courbe dérivée de ce signal, avec une recherche soignée d'un filtrage numérique pour chaque capteur.

Le **chapitre IV** est dédié à l'analyse des données issues de la caractérisation des capteurs sous huile essentielle de pin, dans le but d'un contrôle précis à 1% près de la mesure de concentration des huiles essentielles à inhaler. Nous déterminons d'abord des paramètres représentatifs de la réponse temporelle des capteurs. Afin de réaliser une identification de la concentration la plus rapide possible, et de nous affranchir au maximum de la dérive, nous travaillons plus particulièrement sur la courbe dérivée de la réponse temporelle des capteurs. La base d'apprentissage établie à l'aide de ces paramètres représentatifs, ainsi que des combinaisons de certains de ces paramètres, sera exploitée à l'aide de deux méthodes d'analyse de données multidimensionnelles, l'Analyse en Composantes Principales (ACP), et l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD). Cette dernière méthode, supervisée, donnant différentes règles de décision, nous permettra de tester l'efficacité de reconnaissance des concentrations de l'huile essentielle de pin, quel que soit le taux d'humidité.

Le **chapitre V** est consacré aux deux autres huiles essentielles, en nous basant sur l'étude très détaillée menée sur l'huile essentielle de pin, de la caractérisation à concentration variable à l'identification d'échantillons-tests inconnus. Enfin une comparaison du comportement des capteurs du système sous les trois huiles essentielles sera aussi présentée.

Chapitre I. Etats de l'art : pouvoir et métrologie d'odeur

I. Etats de l'art : Pouvoirs et métrologie des odeurs

1. Introduction

L'aromathérapie a été créée en 1928 par un pharmacien français, René-Maurice Gattefossé, désignant l'utilisation des aromates, c'est-à-dire des plantes aromatiques dont on extrait les huiles essentielles. Il existe plusieurs façons d'utiliser les huiles essentielles : inhalation [1], diffusion, massage, bain, compresse chaude ou froide et parfum. Ces dernières années, une quantité considérable de recherches a été menée aux USA, en Europe et au Japon pour confirmer les bienfaits des huiles essentielles, et en particulier leurs effets par inhalation. Ces travaux tentent d'expliquer les interactions entre l'olfaction et les processus émotionnels (les sentiments, les humeurs, l'anxiété) ou encore les fonctions cognitives telles que la mémoire et les comportements volontaire et involontaire de l'homme [2-6]. C'est pourquoi l'intérêt de l'utilisation des odeurs pour l'amélioration de l'état des personnes souffrant de déficits ou altérations neurosensoriels (autisme, Parkinson, Alzheimer, Stress,...) est de plus en plus pris en compte.

Dans ce chapitre nous présentons dans une première partie un état de l'art concernant les travaux démontrant les effets significatifs que pourraient avoir certaines odeurs sur l'homme ou l'animal. Dans une deuxième partie nous décrivons les méthodes de mesures qualitative et quantitative de l'odeur, puis nous décrivons le principe du nez électronique, et enfin ses applications en particulier pour la classification des odeurs.

2. Propriétés thérapeutiques des odeurs

L'utilisation des pouvoirs de l'odeur n'est pas nouvelle. Depuis la Renaissance au moins les essences odorantes issues des distillats de plantes ont été utilisées aussi bien pour leurs effets bienfaisants que maléfiques. Aujourd'hui, la recherche scientifique tente d'analyser les effets psychophysiologiques de certaines odeurs et apporte des suggestions d'application en rapport avec les besoins et priorités de notre époque. La littérature existante permet de faire un bilan sur la possibilité d'induire, via la stimulation des voies olfactives, une variété de sentiments, d'émotions ou d'états cognitifs. Les tests réalisés sont, d'une part, basées sur les **évaluations physiologiques**, lesquelles montrent les effets des odeurs sur divers sites du cerveau mais aussi sur le rythme cardiaque ou encore la pression sanguine. En ce qui concerne les mesures de l'activité cérébrale, certaines études résumées par Schiffman [7] utilisent des techniques d'exploration non invasives récentes et très performantes comme

la tomographie par émission de positrons, qui permettent une localisation des aires cérébrales activées par les stimuli olfactifs. D'autre part, des analyses basées sur des **indicateurs psychologiques** mettent en évidence des relations consistantes entre certaines odeurs et les fonctions cognitives et comportementales telles que les états d'éveil, le sommeil, les changements d'humeur ou d'émotions, la réduction du stress et de l'anxiété, la perception de la douleur et des tâches cognitives diverses.

2.1. Observations physiologiques

La plupart des effets des odeurs a été démontrée à partir des paramètres physiologiques mesurables tels que l'activité électrique du cerveau, le rythme cardiaque, la pression sanguine ou encore l'activité électrodermale. Quelques exemples de travaux sont présentés ci-dessous.

● **Indices cérébraux**

La variation négative de contingence, représentant les aspects de la réponse immédiate du cerveau en réponse à un stimulus olfactif, a été observée. Il a été constaté que de nombreuses huiles essentielles provoquent la diminution des variations négatives de contingence des ondes cérébrales humaines et sont donc considérées comme sédatives, alors que d'autres huiles essentielles ont l'effet inverse sur le cerveau et sont considérées comme stimulantes [8]. Diego et al [9] ont étudié l'effet de deux odeurs : la lavande, considérée comme relaxante, et le romarin, considéré comme stimulant, sur les ondes cérébrales. La lavande induit une augmentation du pouvoir bêta qui correspond à une augmentation de la somnolence. Le romarin provoque une diminution du pouvoir alpha central frontal et bêta, interprétée comme une augmentation de l'éveil. D'autre part, Knasko a montré que l'odeur naturelle ou synthétique de chocolat diminue le niveau d'attention [10]. Enfin, les travaux de Jaseja concernant l'épilepsie, mettant en évidence que l'inhalation de certaines huiles (romarin, sauge, hysope, bois) peut prévenir ou réduire la sévérité d'une attaque [11-13].

● **Indices physiologiques**

Des odeurs plaisantes, activant le système nerveux central, augmentent les variations de rythme cardiaque alors que les odeurs sédatives les diminuent [14]. Des mesures ont montré que l'odeur de noix de muscade réduit la réponse de la pression sanguine au stress (sur des personnes normalement stressées), mais les effets ne sont pas facilement détectables chez

les sujets non-stressés [15]. Cet aspect est conforté par d'autres études qui démontrent, généralement, le réflexe de sursaut à un stimulus odorant augmentant quand l'organisme est dans un état affectif négatif et diminuant quand il est dans un état affectif positif [16].

L'enregistrement des réponses de 10 participants alternativement à l'air ambiant et à une odeur de menthe poivrée pendant la seconde phase de sommeil a montré que les humains réagissent de façon comportementale autonome (rythme cardiaque, électromyogramme et électroencéphalogramme) aux stimuli olfactifs présentés pendant leur sommeil. Cependant l'origine de ces effets (récepteurs olfactifs ou chémorécepteurs) n'a pas été prouvée [17]. Les auteurs reconnaissent qu'il faudrait tester d'autres odeurs à des concentrations différentes pour avoir une plus grande certitude. Nous soulignons ici l'importance de bien connaître les concentrations d'huiles essentielles inhalées par les patients.

Les effets des odeurs de lavande et de lait sur 8 nouveau-nés divisés en 3 groupes selon qu'on leur présente une bouteille de lait, ou de lavande ou pas de présentation d'odeur (témoin), a montré l'effet de ces stimulations olfactives [18]. Le groupe témoin a montré une sécrétion plus importante d'adrénaline dans la salive que les deux autres groupes, par contre il n'y avait pas de différences entre les effets des deux odeurs.

La réponse à des stimulations olfactives, lors d'une respiration par le nez ou la bouche, a été étudiée sur des patients présentant une hypersensibilité laryngale. Des témoins sains ont également été observés. Lors d'une respiration par le nez, les patients atteints de cette hypersensibilité ont montré une réaction importante : ils ne pouvaient plus parler [19]. Le tableau I-1 résume la réaction des patients et des témoins à ces stimulations.

Tableau I-1. Réponse à des stimulations olfactives de patients présentant l'hypersensibilité laryngale [19]

	Patient (nasal)	Patient (oral)	Témoin (nasal)
Peinture	3/3	0/3	0/3
Eau	0/6	0/6	0/6
Agent nettoyant	3/3	0/3	0/3
Parfum	3/3	2/3	0/3

2.2. Observations psychologiques

En dehors des paramètres physiologiques, le sujet humain a aussi été utilisé pour mettre en évidence les effets des odeurs sur les paramètres comportementaux ou cognitifs.

Nous proposons quelques illustrations typiques, qui montrent des relations étroites entre les indices psychologiques et certaines odeurs.

● **Attention et éveil**

La stimulation olfactive augmenterait la performance de vigilance et d'éveil. Dans une étude globale de synthèse, Sullivan [20] compare les études impliquant une action des odeurs sur les performances des sujets dans des tâches de veille. Certaines odeurs, notamment la menthe poivrée, semble avoir une efficacité sur des sujets présentant des difficultés à maintenir leur attention.

D'autres résultats ont montré que les temps de réaction aux tâches simples (par exemple : réponse à une stimulation visuelle ou auditive) diminuent de manière significative en présence des odeurs, comparés avec ceux des conditions normales (Tableau I-2). Cette étude souligne l'importance de l'environnement olfactif sur le comportement humain [21].

Tableau I-2. Réaction aux tâches simples en présence des odeurs [21]

Mean values in milliseconds ^a of the reaction time for the three experimental sessions ^b and the three types of tests ^{c,d}			
	Visual stimulus	Acoustic stimulus	Acoustic stimulus with a visual distractor
No-odor condition	301.6 (34.75)	165.23 (37.34)	246.26 (55.42)
Pleasant odor	274.17 (20.16)	146.28 (22.32)	225.20 (38.91)
Unpleasant odor	274.26 (24.04)	142.82 (15.72)	234.76 (48.36)
^a Mean values and SDs. ^b Odor condition. ^c Type of stimulus. ^d N=33 subjects for each of the experimental sessions.			

● **Sommeil**

Plusieurs études ont démontré l'amélioration du sommeil grâce aux odeurs [22-24]. Par exemple chez 4 patients « psycho gériatriques », le traitement médical pour l'insomnie a été supprimé pendant 2 semaines au cours desquelles une diminution du temps de sommeil est apparue. On a ensuite administré de l'huile de lavande par voie olfactive. Le niveau de sommeil est alors redevenu le même qu'avec le traitement médical. De plus les patients ont déclaré avoir un sommeil plus réparateur [25].

Sano [26] a également démontré l'effet de l'essence de cèdre sur le sommeil. Il a pu observer une diminution significative de la latence avant apparition des mouvements lents de l'œil pendant la seconde phase de sommeil.

- **Changement d'humeur**

Waren et Warrenburg [15] ont développé un questionnaire pour établir un profil d'humeur aux moyens de variables quantitatives qui permettent de mesurer les changements d'humeur évoqués par une odeur (dans ce cas, les odeurs de différentes fleurs vivaces) : l'odeur de muguet peut, par exemple, induire à la fois relaxation et stimulation (ces deux états ne sont pas incompatibles simultanément). Des odeurs porteuses d'informations sociobiologiques peuvent également influencer les humeurs des sujets qui reçoivent ces odeurs, en évoquant par exemple des souvenirs plaisants ou déplaisants. En effet, les odeurs pourraient acquérir des valeurs en s'associant à des événements émotionnels significatifs [3,27]. L'odeur de bonbons à la menthe a provoqué une réaction chez un patient dans le coma après traumatisme [28].

- **Stress et anxiété**

Les odeurs de lavande et de romarin présentent des propriétés de relaxation et diminution de l'anxiété [29]. Diego et al [9] ont observé une augmentation de la rapidité et de la justesse du calcul mathématique en présence de lavande et d'essence de romarin. D'autres études cliniques récentes ont permis d'évaluer les effets d'une variété d'essences naturelles après inhalation tels que l'effet de l'essence de lavande sur l'insomnie causée par l'anxiété [25], les effets d'essence de citron sur la dépression [30], ou encore l'effet de cinq odeurs différentes sur des patients présentant des spasmes du larynx [19].

Des patients admis dans une unité de soins intensifs ont déclaré ressentir une amélioration significativement plus importante de leur humeur et de leur niveau d'anxiété à la suite d'une stimulation prolongée avec de l'huile de lavande [31]. Les essais cliniques suggèrent que l'aromathérapie puisse être utilisée comme thérapie complémentaire pour le traitement de la douleur ou de maladies dont les symptômes sont largement basés sur le stress.

2.3. Limites connues de l'aromathérapie et conclusion

L'aromathérapie est définie comme « le traitement des désordres et des maladies en utilisant une odeur particulière ou habituellement plaisante ». Bien qu'il existe de grandes différences dans l'utilisation pratique des huiles essentielles et la mesure expérimentale de leurs effets, on observe une concordance entre plusieurs auteurs dans diverses situations expérimentales, et ceci malgré des préparations et des protocoles différents.

Les résultats des études d'aromathérapie publiées se font en grande partie sur la base de l'observation qualitative de l'aromathérapeute, mais l'utilisation de mesures physiologiques et psychométriques, variées et appliquées de façon appropriée (pression sanguine, rythme cardiaque, composition salivaire ou sanguine, réponse électro-dermique, questionnaire d'évaluation de l'anxiété ou de la dépression) permettent une évaluation semi-quantitative.

La démonstration de l'efficacité du rôle positif des odeurs mérite donc d'être confortée. Il semble en effet que, du fait d'imprécisions ou de la complexité des situations expérimentales ou cliniques, il reste encore beaucoup de travail à faire. A ce jour, il n'existe pas de vraies méthodologie et statistiques, notamment en raison du peu de données quantitatives et du manque de dissociation des effets des différents facteurs impliqués dans les thérapies. De plus, il est nécessaire de faire un **nombre d'expériences suffisant** pour en tirer une statistique fiable.

Les effets des odeurs diffèrent non seulement dans la qualité, mais également dans la durée [2,4]. De plus les conditions de présentation du stimulus ou la concentration du stimulus sont susceptibles d'influer sur les résultats des applications des odeurs. **Alors que l'intensité d'odeur n'a pas été suffisamment considérée dans la majorité des études. Il est donc très important que la nature précise du stimulus ainsi que sa concentration soient prises en compte par les expérimentateurs.** Il existe, par exemple, de nombreuses classes d'huile de lavande, ayant différents potentiels d'activation/relaxation. Relativement à l'intensité, Ludvigson et Rottman [32] ont utilisé de la lavande à des concentrations (non contrôlées) subjectivement assez fortes, considérant que l'utilisation d'une valeur extrême d'une variable est généralement favorable à la détection d'une action efficace de cette variable. Knasko [4] lui oppose que cette concentration n'est peut être pas acceptable vis-à-vis de la santé et des conditions écologiques. Selon lui, les conditions considérées comme acceptables correspondraient plutôt à une odeur ambiante de faible intensité. Il considère également que le fait que l'odeur soit diffusée de façon intermittente, ou à l'intérieur d'un masque, et que le sujet soit averti du but de l'expérience, ne constituent pas des conditions expérimentales représentatives.

Il faut donc avant tout pouvoir disposer d'un équipement permettant de créer des conditions de mesures reproductibles selon un protocole donné (durée, concentration, ...) en ce qui concerne la stimulation olfactive. Ensuite il est nécessaire de tester un nombre suffisant de sujets pour s'assurer d'une bonne expertise dans la méthode de recherche.

2.4. Les huiles essentielles choisies

On trouve facilement certaines huiles essentielles dont les effets positifs et risques sont répertoriés en cas de mauvaise utilisation [33-35]. Tiran a effectivement mis en garde sur la mauvaise utilisation des huiles essentielles sur les femmes enceintes et les bébés car elles ont des effets secondaires sur leur santé [36-38].

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons uniquement à l'étude des huiles essentielles inhalées de pin, de lavande et d'orange douce pour leur effet sur l'état psychique et affectif animal ou humain. Nous désirons concevoir un système qui puisse automatiser la génération des concentrations d'huile essentielle diffusée dans une atmosphère et les contrôler étroitement. Ce système est destiné à faciliter les expérimentations en créant des atmosphères reproductibles et spécifiques afin de les relier de manière rigoureuse avec le comportement animal, puis humain, des sujets exposés à cette odeur.

• **Pin**

L'essence végétale de pin présente des vertus considérables en aromathérapie. Elle est énergisante, apaisante, expectorante et sédative à la fois ; elle apaise et soulage le stress et favorise la concentration intellectuelle et cérébrale. C'est un antiseptique pulmonaire et un anti-infectieux puissant, notamment pour les bronches et les voies pulmonaires. Elle est indiquée pour soigner les faiblesses respiratoires, les maux de gorges (rhumes) et les infections urinaires [39-43]. En usage externe, elle s'utilise par voie cutanée ou en inhalation.

• **Lavande**

Il existe plusieurs types de variétés d'huiles essentielles de lavande [44]. Il est important de connaître la variété utilisée pour une utilisation précise sur les humains. L'huile essentielle de lavande a des vertus bactéricides, antivirales, antiseptiques, cicatrisantes, insectifuges et antifongiques [45-47]. Selon sa concentration, elle a des effets équilibrants, calmants ou fortifiants [48]. Grâce aux inhalations, elle est une aide précieuse lors des rhumes, mais aussi elle calme et apaise en renforçant l'équilibre affectif des sujets [29,49].

On peut associer l'huile essentielle de lavande avec d'autres huiles essentielles comme le citron, le cèdre et l'ylang-ylang. Ce sont des huiles essentielles médicinales antiseptiques, antispasmodiques et sédatives [46].

• Orange douce et citron

L'huile essentielle d'orange douce est, en effet, connue pour sa vertu et son action stimulante, antispasmodique et régénératrice envers l'organisme. Elle présente un traitement précieux contre les bactéries, les microbes et les virus (rhumes) [46, 50, 51]. Sa propriété dépurative permet également d'aider l'organisme à éliminer ses déchets. Une étude a été faite sur l'huile essentielle d'orange douce utilisée comme traitement contre la dépression, l'anxiété, la nervosité et l'hypersensibilité [49,52-55]. Elle se marie parfaitement bien avec la lavande, la fleur d'oranger et l'ylang-ylang [56].

• Composition et conditionnement des huiles essentielles

Généralement, la composition chimique et la quantité d'huile essentielle varient en fonction des conditions de culture (région, saison, variété) et de la technique d'extraction. Les taux des composées sont différents d'une récolte à l'autre [57,58].

- L'essence de pin se compose essentiellement de pinène, de limonène, de monoterpénols et d'esters terpéniques.

- La lavande est composée de linalool (alcool) [59-61], d'acétate de linalyle (ester), de limonène (monoterpène), de cinéol, de camphre (monoterpène), d'alpha-terpinéol (alcool), d'eugénol, de caryophyllène. Les fleurs de lavande contiennent d'autres composés pharmacologiquement actifs : des flavonoïdes, des acides phénols (romarinique, caféique).

- L'orange douce et le citron sont composés principalement de limonène.

Janice propose un résumé (Tableau I-3) des principales huiles essentielles utilisées, de leurs principaux composés et de leurs propriétés [62,63].

Tableau I-3. Tableau résumé des huiles essentielles utilisées pour les enfants [62]

Table Summary of essential oils which may be used for children		
Essential oil	Principal constituents	Principle propertie/uses.
Lavender	esters (36-25%)	analgesic, sedative
Lavendula angustifolia	alcohols	antispasmodic, nervine
Chamomile Roman	esters (85%), alcohols	antispasmodic, nervine
Chamomile nobile	terpenes (azulene)	analgesic, soothing
Neroli	alcohols (40%)	tonic, antidepressant
Citrus aurantium	terpenes, esters	calming, soothing, antispasmodic, hypnotic
Mandarin	terpenes (90%)	antispasmodic, hypnotic
Citrus reticulata	esters, alcohols	sedative, circulatory
Sandlwood	alcohols (90%)	tonic, nervine, sedative
Santalum album	terpenes	soothing
Palmarosa	alcohols (70-80%)	tonic, nervine, sedative
Cymbopogon Martinii	ester	calming, febrifuge
Geranium	alcohols (80%)	tonic, anti-inflammatory
Pelargonium graveolans	terpenes	balancing, uplifting

En ce qui concerne le conditionnement des huiles essentielles, elles se conservent pendant plusieurs mois, voire plusieurs années si elles sont placées dans un lieu frais et sombre avec le bouchon bien fermé. Exposées à la lumière et à la chaleur, elles risquent de s'oxyder et de se transformer en résine. En respectant ainsi ces recommandations nous gardons les propriétés chimiques des huiles essentielles [57].

2.5. Conclusion

Les résultats publiés à ce jour nous encouragent à poursuivre des travaux de recherche dans le but d'évaluer les pouvoirs des huiles essentielles pour la prise en charge des déficits neurosensoriels.

L'évaluation des effets des odeurs porte sur la mesure des variations d'activité dans les structures nerveuses et cérébrales, des paramètres biologiques et l'observation du comportement cognitif chez l'homme ou l'animal. Cependant l'interprétation des effets observés reste difficile, ce qui complique les applications. Une première difficulté concerne la perception hédonique de l'odeur qui est sujette à des variations individuelles. Une autre difficulté provient de la complexité du contrôle précis de la stimulation olfactive, laquelle est fortement dépendante de la nature et de la quantité des substances actives inhalées. C'est pourquoi l'exploitation de la stimulation olfactive n'en est encore qu'au stade expérimental. Pour permettre des études cliniques sur les effets d'une stimulation olfactive et la validation de cette technique, il est nécessaire de disposer d'un système standard adéquat pour mener les expérimentations sous un stimulus odorant choisi. Ce dispositif doit, en particulier, permettre le contrôle de la nature et de la quantité des substances odorantes présentes dans l'atmosphère de la salle d'expérimentation (une intensité trop élevée peut, par exemple, provoquer l'effet inverse de celui souhaité). Ce système permettra alors aux scientifiques et cliniciens de suivre un protocole d'évaluation des stimulations olfactives, dans les mêmes conditions de mesure, et de pouvoir mettre en œuvre des applications dans un but thérapeutique.

3. Métrologie des odeurs

Cette partie consiste en une revue de la littérature relative à la perception, aux caractéristiques et dimensions des odeurs pour ensuite aborder les méthodes de mesures des odeurs.

3.1. Perception des odeurs

Une odeur est perçue lorsque des molécules d'un composé odorant atteignent l'épithélium olfactif, l'organe récepteur de l'olfaction chez l'humain [64,65], une région de 2 à 3 cm² et d'une épaisseur de 75 micromètres recouverte d'une couche de mucus et renfermant les récepteurs olfactifs (cellules olfactives). On estime que le nez humain compte plusieurs millions de récepteurs olfactifs, partagés en un millier de récepteurs différents [66]. Considérant que l'homme est en mesure de détecter plus de 10 000 odeurs différentes [67], il apparaît que nos cellules olfactives sont non-spécifiques, caractéristique fondamentale d'un odorat de type généraliste [68]. Ainsi, un récepteur donné réagira de façon plus ou moins prononcée selon la nature des molécules en présence. L'ensemble des récepteurs olfactifs constituent le site d'interactions entre les molécules et les neurorécepteurs. Ces derniers transforment l'information physico-chimique caractéristique de la molécule odorante en impulsion électrique. Les signaux électriques sont ensuite propagés par un réseau d'axones qui convergent vers les quelques 2000 glomérules des bulbes olfactifs à l'intérieur de la boîte crânienne. L'ensemble des traitements réalisés dans les diverses composantes du cerveau olfactif correspond à la perception par l'être humain de l'odeur propre à un stimulus donné (Figure I-1.).

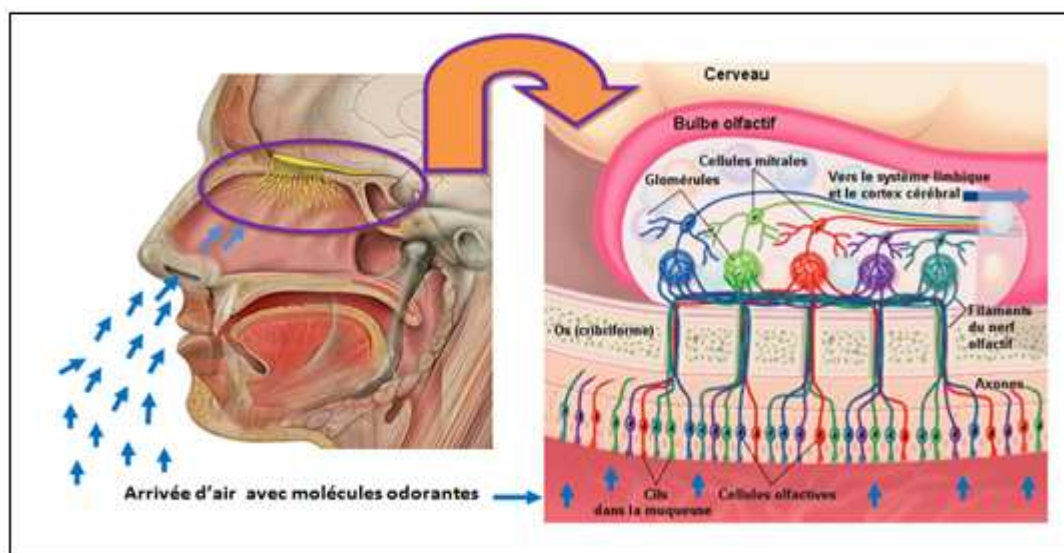


Figure I-1 : Système olfactif humain

Bien que les principales composantes du système olfactif humain soient clairement identifiées, les mécanismes régissant l'identification de l'odeur sont encore mal connus. La question qui se pose est de savoir si le sens de l'odorat est analytique (tel que l'ouïe) ou bien synthétique (comme la vision). En d'autres mots, est-il possible de différencier plusieurs

composés au sein d'un mélange odorant, ou, au contraire, d'affecter une identité de « nouvelle odeur » à ce mélange ? Il ne semble pas y avoir de réponse unique à cette interrogation.

3.2. Caractéristiques et dimensions des odeurs

On estime qu'il existe plus de 400 000 substances odorantes dans l'environnement et que seulement 20% d'entre elles ont une odeur jugée plaisante. Les composés odorants peuvent aussi bien être de nature organique qu'inorganique [69] mais pour qu'une substance soit odorante elle se doit de répondre à quatre critères [70] : **volatilité** (les composés de masse molaire inférieure à 300g/mol ont cette caractéristique), **solubilité** (afin d'être absorbées dans le mucus olfactif), **adsorbabilité** (pour qu'elle puisse être adsorbée à la surface des cils olfactifs), **réactivité** (pour produire une réaction avec les récepteurs olfactifs).

De plus, la perception sensorielle d'une odeur compte quatre dimensions, soient la détection, la quantification, la qualification et l'appréciation de l'odeur [71].

• Détection

La détection d'une odeur fait référence à la concentration minimale d'un stimulus odorant requise pour produire une réponse olfactive. Deux types de seuil de perception olfactif peuvent être évalués : le **seuil de détection** correspondant à la plus faible concentration à laquelle une odeur peut être détectée, et le **seuil de reconnaissance** définissant la plus faible concentration pour laquelle l'odeur est reconnue. En général le seuil de reconnaissance est de cinq à dix fois plus grand que le seuil de détection [72]. Le seuil de perception varie non seulement d'une personne à l'autre mais pour une même personne énormément d'un composé à l'autre. Ainsi, certains composés odorants sont perceptibles à des concentrations de l'ordre de la fraction de ppb (parties par billion) alors que pour d'autres plusieurs centaines de ppm (parties par million) sont requises.

• Qualification

La qualification est la caractéristique qui permet de reconnaître une odeur et de la différencier des autres odeurs [73]. La qualité odorante peut être décrite par le biais de termes descriptifs et plusieurs systèmes de classification ont été proposés.

• Quantification

L'intensité odorante est une mesure de la grandeur de la sensation perçue pour des concentrations supérieures de détection olfactive d'un composé ou d'un mélange odorant. La

figure I-2 illustre la relation sigmoïde typique existant entre l'intensité odorante et la concentration du stimulus [74]. On retrouve trois zones distinctes [75] : un premier plateau d'intensité correspondant aux concentrations inférieures au seuil de détection (I), une zone de pente croissante suivant l'augmentation de l'intensité odorante (II) et un deuxième plateau représentant l'intensité élevée constante qui s'explique par une saturation des récepteurs olfactifs (III).

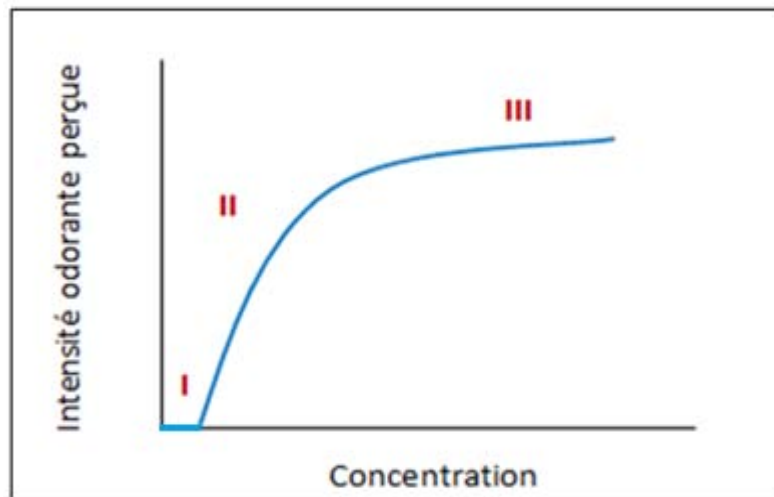


Figure I-2. Courbe typique de l'intensité odorante perçue en fonction de la concentration

• **Appréciation**

L'appréciation est aussi connue sous le terme de « ton hédonique », qui est un jugement du caractère plaisant ou déplaisant d'une odeur (Figure I-3). Fonction de la qualité et de l'intensité de l'odeur, le ton hédonique est également influencé par le temps et la fréquence d'exposition [76].

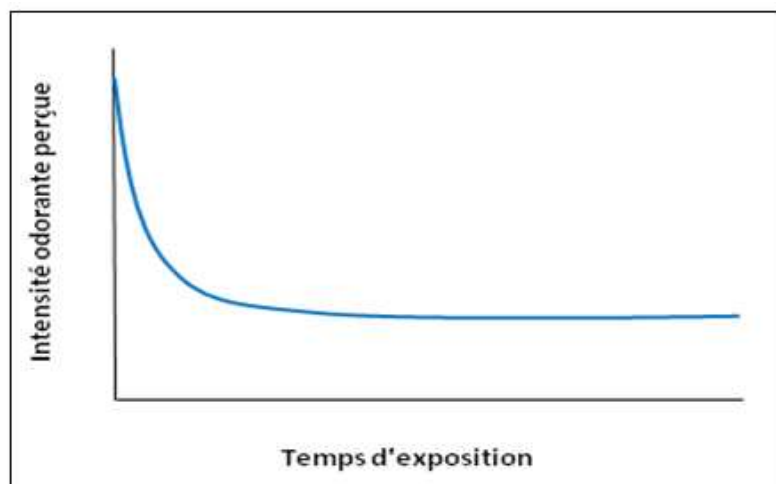


Figure I-3. Evolution de l'intensité odorante perçue en fonction du temps d'exposition

3.3. Quantification d'odeurs

Il existe plusieurs approches pour mesurer l'intensité des odeurs : les analyses physico-chimiques, les analyses sensorielles, et le nez électronique. Dans cette section nous présentons ces différentes méthodes, ainsi que leurs avantages et inconvénients. Nous détaillons davantage le nez électronique pour lequel nous présentons le principe de fonctionnement et les applications réalisées à ce jour sur l'identification ou la quantification d'odeurs.

3.3.1. Analyses physico-chimiques

Les analyses physico-chimiques visent à qualifier et quantifier les composés présents dans un mélange odorant, en utilisant les techniques analytiques classiques : colorimétriques, gravimétriques, volumétriques. Plus récemment des techniques d'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ont été développées. Le spectromètre de masse est un détecteur universel très puissant.

3.3.1.1. Chromatographie en phase gazeuse (GC)

La chromatographie en phase gazeuse permet, comme toutes les techniques de chromatographie, de séparer des molécules d'un mélange éventuellement très complexe, et de natures très diverses. Elle s'applique principalement aux composés volatiles ou susceptibles d'être facilement vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle se base sur la capacité des espèces chimiques à s'adsorber et se désorber à des vitesses différentes sur une phase solide, appelée phase stationnaire. C'est une méthode très précise pour l'identification des composants de gaz [77-81], et de plus en plus utilisée dans les principaux domaines de la chimie.

Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne, placée dans un four qui contient la substance active solide ou liquide appelée phase stationnaire, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz vecteur. Les différentes molécules vont se séparer, et sortir de la colonne les uns à la suite des autres après un certain laps de temps qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules.

L'échantillon est d'abord introduit en tête de colonne par l'intermédiaire d'une micro-seringue qui va traverser une pastille en caoutchouc, appelée septum, pour se retrouver dans une petite chambre en amont de la colonne appelée injecteur. L'injecteur est traversé par le gaz porteur et porté à une température appropriée à la volatilité de l'échantillon. Les quantités

injectées peuvent varier de 0,2 à 5,0 μL . Ensuite, une fois rendus volatils, les différents composés de l'échantillon vont être emportés par le gaz porteur (ou gaz vecteur) à travers la colonne et se séparer les uns des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. La phase stationnaire peut être un liquide non (ou peu) volatil (chromatographie gaz-liquide) ou un solide adsorbant (chromatographie gaz-solide).

Dans les deux cas, la phase stationnaire va provoquer un phénomène de rétention chromatographique avec les différents composés (appelés solutés). Plus le composé a d'affinité avec la phase stationnaire, plus il mettra de temps à sortir de la colonne.

La grandeur expérimentale brute est appelée temps de rétention. C'est le temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du signal maximum du soluté au détecteur. Pour favoriser le transport de tous les composés à travers la colonne (élution), il faut déterminer la bonne température du four. En général, la température doit être supérieure à la température d'ébullition des composés. On peut travailler en isotherme, c'est-à-dire avec une température fixe durant toute l'analyse ou avec un gradient de température.

●Description du système

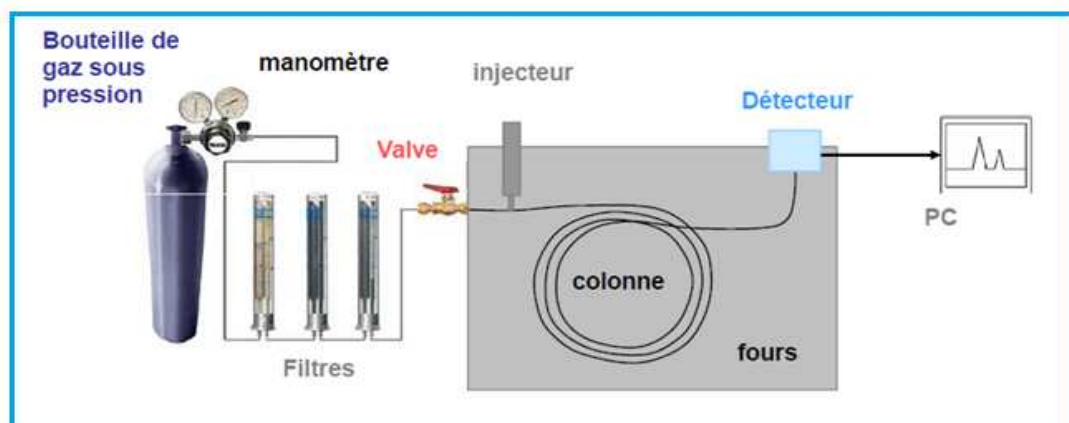


Figure I-4. Chromatographie en phase gazeuse

Le système est composé de [82-83] :

- une bouteille de gaz sous pression contenant le gaz vecteur,
- des filtres servant à filtrer le gaz porteur avant son passage dans le circuit,
- un injecteur placé en tête de la colonne, comportant une petite chambre dans laquelle sont injectés les échantillons,
- un four servant à chauffer la colonne grâce à un gradient de température permettant une séparation plus précise des espèces,
- une colonne véhiculant les molécules volatiles,

- un détecteur qui transforme en impulsions électriques tous les passages de molécules différentes sous forme de fragments de pics visibles et imprimable,
- un ordinateur (PC) commandant le système jusqu'à l'enregistrement des données.

● Mode opératoire et fonctionnement de la chromatographie en phase gazeuse CPG

L'échantillon (goutte d'huile essentielle) est d'abord introduit en tête de colonne par l'intermédiaire d'une seringue dans la chambre d'injection, portée à une température suffisamment élevée afin de volatiliser l'échantillon. Ensuite, une fois rendus volatils, les différents composés de l'échantillon vont être emportés par le gaz vecteur à travers la colonne et se séparer les uns des autres selon leur volatilité. Pour favoriser le transport de tous les composés à travers la colonne (élution), il faut déterminer le gradient de température du four adéquat. Le temps d'obtention d'un pic pour une certaine substance dépend donc du choix de la colonne chromatographique, du flux de gaz et de la température du four.

A la sortie de la colonne, les composés rencontrés sont collectés dans un détecteur. Cet élément évalue en continu la quantité de chacun des constituants séparés au sein du gaz vecteur grâce à la mesure de différentes propriétés physiques du mélange gazeux. Le détecteur envoie un signal électronique vers un intégrateur (enregistreur) qui dessinera les courbes de chaque pic en fonction de leur intensité (courbe de type Gaussien en théorie). L'ensemble des pics est appelé chromatogramme. L'intégrateur a ainsi pour fonction d'évaluer la quantité et la qualité des différents constituants du mélange à séparer. Actuellement et de plus en plus, les logiciels remplacent avantageusement les enregistreurs papier pour l'interprétation des signaux envoyés par les détecteurs.

Ces pics sont sensés avoir une forme idéale mais en pratique cette forme idéale est très rare à obtenir, les pics sont souvent déformés (figure I-5). Tout comme les temps d'apparition, les hauteurs de pic sont aussi différentes les unes des autres.

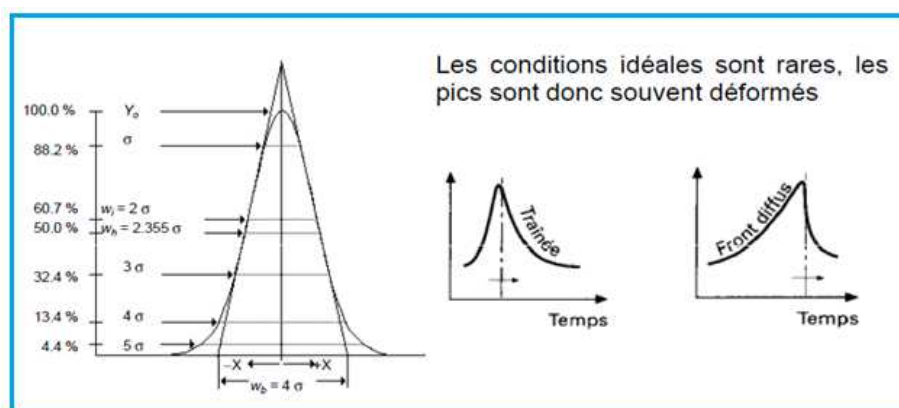


Figure I-5. Forme idéale du signal d'un chromatogramme

Le chromatographe en phase gazeuse peut être associé à un spectromètre de masse pour l'identification de différents composés.

3.3.1.2. Spectrométrie de masse (SM)

La **spectrométrie de masse** (SM) est une technique physique d'analyse permettant d'identifier des molécules intéressantes par mesure de leur masse, et de caractériser leur structure chimique. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Avec un spectromètre de masse on peut détecter tous les composés inorganiques et organiques.

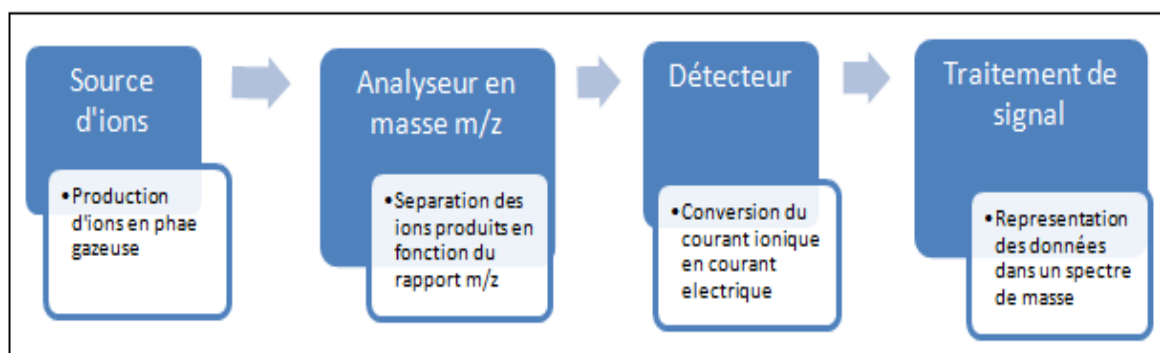


Figure I-6. Schéma de fonctionnement de la spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse utilise le principe de la déviation des ions dans un champ électrique ou magnétique pour les isoler et les caractériser (figure I-7) : un gaz introduit est ionisé par un bombardement électronique à 70 eV. Il peut y avoir des ruptures des liaisons chimiques au sein des molécules gazeuses, formant ainsi des ions fragmentés caractéristiques puisque cette dissociation éventuelle ne se fait pas au hasard mais selon des mécanismes bien déterminés. Ces ions fragmentés sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique, puis collectés par un détecteur. Ce détecteur fournit le spectre de masses représentatifs de l'ensemble des ions fragmentés créés, dont la lecture permet l'identification de la structure moléculaire [84], par comparaison avec une base de données de spectres connus.

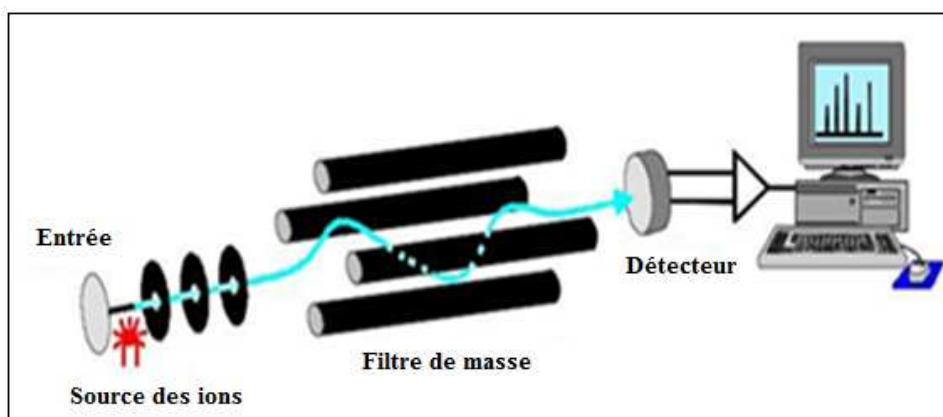


Figure I-7. Spectromètre de masse

La combinaison des résultats obtenus à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse [85] s'est révélée très efficace pour l'analyse des gaz issus des huiles essentielles.



Figure I-8. Combinaison de GC/SM

3.3.2. Analyses sensorielles

Les analyses sensorielles sont basées sur l'utilisation du nez humain comme instrument de mesure des odeurs. Deux types de mesures peuvent être effectués : la mesure d'intensité odorante et la mesure de concentration-odeur.

3.3.2.1. Mesure d'intensité odorante

En olfaction, la mesure d'intensité odorante vise à quantifier l'intensité perçue en fonction de la concentration du stimulus. Il s'agit donc d'une évaluation psychophysique [86]. Deux méthodes peuvent être employées :

• **Méthode des catégories** : avec cette technique, le sujet doit classer l'intensité de l'odeur qu'il perçoit selon d'une échelle de référence comprenant un nombre donné de catégories (Tableau I-4), pouvant être associées à des nombres. Il est à noter que les nombres utilisés ne sont pas proportionnels aux intensités perçues, et le fait que l'échelle soit limitée à son extrémité supérieure tend à engendrer une compression des données.

Tableau I-4. Exemple d'échelle utilisée pour des mesures d'intensité odorante (méthode des catégories)

Terme descriptif	Evaluation
Pas d'odeur	0
Très faible	1
Faible	2
Moyenne	3
Forte	4
Très forte	5

• **Méthode d'évaluation directe** : comme son nom l'indique, cette technique est la plus directe des méthodes d'évaluation de l'intensité odorante. Lors de son utilisation, on demande à un jury d'assigner un chiffre correspondant à l'intensité perçue selon sa propre évaluation. Deux variantes de cette méthode sont utilisées. Dans le premier cas, un point de référence (concentration fixe d'un stimulus odorant) est fourni aux membres du jury et on leur demande de lui assigner une valeur donnée (100 par exemple). Les échantillons à évaluer sont alors chiffrés en fonction de ce point de référence. L'autre option est de ne donner aucun repère et de laisser entière liberté aux sujets quant à l'assignation des valeurs (entre 0 et 10 par exemple). L'avantage de cette méthode est que les réponses sont directement proportionnelles à la valeur de l'intensité odorante. Par contre, la variabilité intra et inter individuelle des réponses obtenues par cette technique est élevée.

3.3.2.2. Mesure de concentration-odeur par olfactométrie

Le terme "olfactométrie" désigne la mesure des odeurs par le nez humain. Pour mesurer les odeurs, l'olfactométrie utilise un "jury de nez" (Figure I-9). Ce jury est constitué de quatre à seize sujets sélectionnés sur leurs capacités olfactives. Ils doivent être représentatifs de la moyenne de la population. Ceux-ci mettent des "masques de nez" qui sont fournis par un appareil de diffusion. Des mélanges gazeux sont introduits dans des sacs en

plastique. Puis on dilue de plus en plus l'air contenu dans le sac en plastique en ajoutant de l'air pur. La dilution est faite aussi longtemps qu'un membre du jury peut percevoir encore une odeur.



Figure I – 9. Un jury de nez en train d'effectuer un test d'olfactométrie [87]

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

L'olfactométrie est une méthode prouvée et reconnue lors de l'estimation de concentration d'odeurs environnementales. C'est une procédure empirique permettant de constater des seuils de tolérance d'une odeur [87]. Malheureusement un mélange de différentes odeurs complique l'estimation de quantité d'une composante gazeuse.

3.3.3. Le nez électronique et ses applications

Les premiers travaux portant sur le développement d'un appareil spécifiquement destiné à la mesure d'odeurs remontent aux années 60 [88]. Le terme nez électronique n'est cependant apparu dans la littérature qu'une vingtaine d'années plus tard suite aux recherches menées à l'université de Warwick en Grande Bretagne par le groupe de Dodd et Persaud [72]. Un nez électronique, ou nez artificiel, associe une série de capteurs chimiques non-spécifiques à un système automatisé de reconnaissance permettant l'interprétation des réponses des capteurs (Figure I-10). L'appellation nez électronique s'explique par l'analogie existant entre ce type d'appareil de mesure et le système olfactif humain, les capteurs chimiques jouant le rôle des récepteurs olfactifs et le système de traitement informatique remplaçant le cerveau.

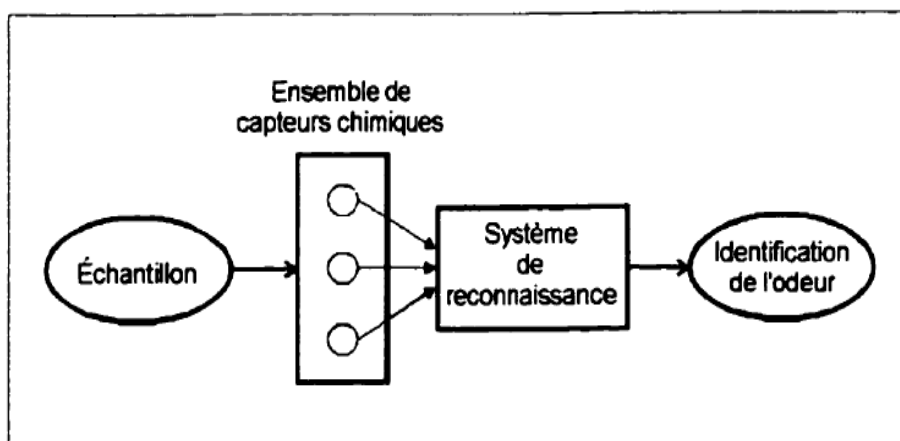


Figure I-10. Schéma de principe du nez électronique [75]

3.3.3.1. Principe de fonctionnement

Les capteurs du nez électronique réagissent avec une sensibilité plus ou moins importante en présence de composés volatils, formant ainsi une empreinte caractéristique du mélange odorant étudié (Figure I-11). Le rôle du système de reconnaissance est de relier cette empreinte électronique à une odeur donnée, suite à un traitement mathématique préalablement implanté sur microprocesseur. Selon les applications, il est alors possible d'identifier, de détecter ou encore de discriminer différentes odeurs. Cependant il existe très peu de résultats publiés sur la quantification d'odeurs [89,90].

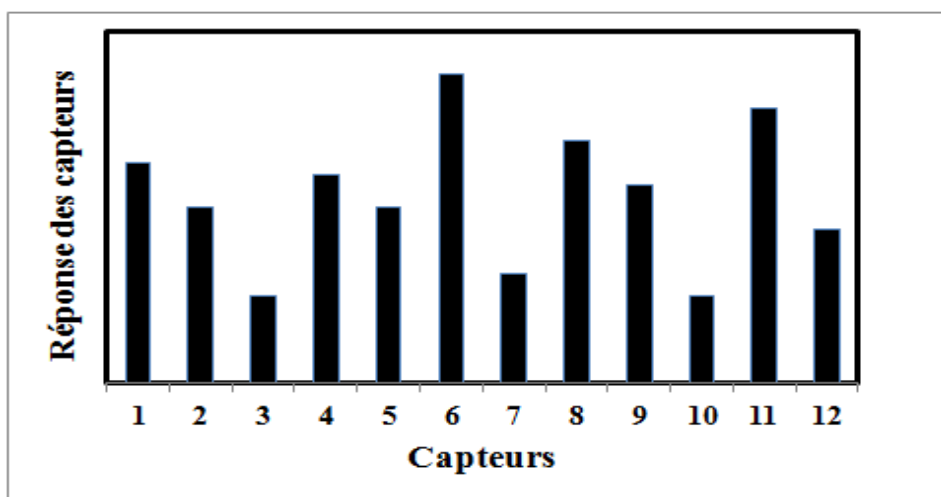


Figure I-11. Réponses des capteurs d'un nez électronique formant une empreinte caractéristique de l'odeur mesurée [75]

La partie qui suit présente une revue des principaux types de capteurs chimiques employés dans les nez électroniques. Puis des applications en rapport avec la détection d'odeurs ou arômes sont présentées.

• **Capteurs de gaz utilisés**

Plusieurs types de capteurs peuvent être utilisés dans les nez électroniques (tableau I-5). Le nombre de capteurs employés dans les appareils commerciaux varie typiquement d'un seul capteur à quelques dizaines de capteurs [72, 91, 92].

Tableau I-5. Types de capteurs utilisés dans les nez électroniques et leur principe

Types de capteurs	Principe d'opération
Oxydes métalliques	Conductivité électrique
Polymère conducteurs	Conductivité électrique
Acoustiques	Piézo-électricité
Calorimétriques	Conductivité thermique
Optiques	Fluorescence, chimiluminescence
Electro-chimiques	Conductivité électrique
MOSFET	Conductivité électrique

Certains nez permettent la combinaison de différentes technologies de capteurs, mais trois d'entre elles sont utilisées de façon répandue (oxydes métalliques, polymères conducteurs et acoustiques). Au-delà d'une dizaine de capteurs, la quantité d'information à traiter devient complexe, parfois néfaste à l'intérêt recherché.

-Oxydes métalliques : ces capteurs utilisent une couche d'oxydes métalliques semi-conducteurs (oxydes d'étain, de zinc, de titane, ...). Les composés volatils réagissent avec les molécules d'oxydes à la surface de la couche métallique, entraînant un changement de conductivité du capteur qui constitue l'information.

-Polymères conducteurs : les polymères conducteurs sont des macromolécules générées par la polymérisation (chimique ou électrochimique) de monomères (pyrrole, aniline, thiophène) qui acquièrent alors des propriétés de semi-conducteur. L'interaction entre les molécules gazeuses et les chaînes polymériques produit un transfert des électrons, entraînant ainsi un changement de conductivité.

-Acoustiques : les capteurs acoustiques sont basés sur l'utilisation de matériaux piézo-électriques que l'on recouvre d'une mince couche de polymère. Les molécules odorantes sont absorbées/adsorbées dans le polymère, causant une variation de la masse du capteur. Ceci induit un changement mesurable de la fréquence de résonance du capteur.

Les avantages et inconvénients de ces capteurs sont présentés dans le tableau I-6.

Tableau I-6. Avantages et inconvénients des principales technologies des capteurs

Types de capteurs	Avantages	Inconvénients
Oxydes métalliques	Grande disponibilité Faible coût Sensibilité élevée	Haute température Sensible à l'humidité Empoisonnement possible Dérive du zéro
Polymères conducteurs	Température ambiante Grande variété de matériaux disponible Miniaturisation possible Sensibilité élevée	Difficultés de reproductibilité dans la préparation des capteurs Très sensible à l'humidité Empoisonnement possible Dérive du zéro
Acoustiques	Sensibilité à humidité négligeable Température ambiante Sensibilité et stabilité élevées	Composantes électroniques complexes Déflecteur de fréquence sujet à une dérive de sa fréquence de résonance.

Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser des capteurs à base d'oxydes métalliques (MOS), aussi leur principe de fonctionnement est présenté de manière plus détaillée dans le chapitre suivant.

• *Traitement et reconnaissance de l'information*

La première étape du traitement des réponses des capteurs consiste à convertir les signaux analogiques en information numérique. Par la suite, on procède généralement à un traitement des réponses des capteurs de façon à extraire les paramètres caractérisant au mieux les signaux de réponse.

Les paramètres traditionnels tiennent compte des valeurs de la résistance de la ligne de base de chaque capteur (R_0 correspondant à l'absence d'exposition à l'échantillon gazeux à mesurer, le plus souvent en présence de l'air pur) et la résistance stabilisée (R_{gaz} en présence de l'échantillon gazeux) de chaque capteur. Les modèles les plus employés à cette fin sont les suivants :

L'écart relatif : $R_{gaz} - R_0$

L'écart fractionnel : R_{gaz} / R_0

L'écart fractionnel relatif : $(R_{gaz} - R_0) / R_0$

De nombreux résultats sont également publiés en utilisant d'autres paramètres et en les comparant entre eux [93-96].

Ces paramètres forment l'empreinte caractéristique du gaz à étudier et peuvent être analysés par le biais de techniques statistiques multidimensionnelles. Différentes méthodes sont employées à cette fin. Certaines sont de types non-supervisées comme l'analyse en

composantes principales ou les K plus proches voisins, alors que d'autres nécessitent un apprentissage supervisé comme les analyses discriminantes ou les réseaux de neurones artificiels [97].

3.3.3.2. Applications des nez électroniques à la caractérisation des odeurs

Dans ses débuts, le nez électronique était utilisé pour la détection d'un petit nombre de composés volatils simples, ensuite ce dispositif a montré une grande efficacité pour discriminer des atmosphères complexes telles que les mélanges odorants ou pas, ou encore la détection d'un composé spécifique à faible concentration dans un mélange de composés. Cette capacité de détection rapide et simple de composés volatils a permis de nombreuses applications dans l'agroalimentaire (qualité ou maturité des produits alimentaires), biomédicale (diagnostic de certaines maladies), l'environnement (qualité de l'air, odeurs environnementales), la sécurité (détection de drogue, présence d'un gaz dangereux ou contaminant), l'industrie des parfums et cosmétiques (contrôle de processus). Cependant un nombre restreint de recherches ont été réalisées sur la possibilité d'utiliser les nez électroniques comme instruments de quantification des odeurs. Dans tous les cas, la majorité des applications réalisées avec les nez électroniques concernent des problèmes de classification.

- **Application biomédicales**

Les composés chimiques prélevés sur le corps humain constituent d'importants indicateurs pour le diagnostic des maladies telles que les infections, l'intoxication ou d'autres problèmes métaboliques [98]. Il existe de nombreuses publications qui associent certaines maladies avec des types de composés volatils [99,100] issus de la peau, l'urine ou l'haleine. Plusieurs types de nez électroniques à base de capteurs chimiques ou des biocapteurs ont été développés et utilisés dans ce but en raison de leur possibilité d'une caractérisation rapide des odeurs.

L'odeur du corps résulte de l'action combinée des glandes de la peau et des composés chimiques produite par les bactéries se trouvant sur la peau. Cette odeur peut changer selon la concentration des composés chimiques, ainsi un changement d'odeur peut être un signal important de la santé de l'homme. Dans le cas de la schizophrénie, le niveau de dopamine devient plus important produisant à son tour une augmentation de l'acide trans-3-méthyl-hexenoic [101], qui est considéré comme un marqueur pour la schizophrénie. Di Natale et al.

ont étudié les odeurs du corps provenant des populations malades à partir de GC-MS et d'un nez électronique à base de capteurs piézoélectriques. Cette étude a montré la nécessité d'une analyse globale de l'odeur car le changement d'odeur est tellement complexe que l'analyse individuelle des composés odorants ne permet pas le diagnostic [102]. D'autre part [103] les données de ces deux techniques, analysées par des méthodes multi-variées a montré une classification correcte des schizophrènes à 80% (Figure I-12).

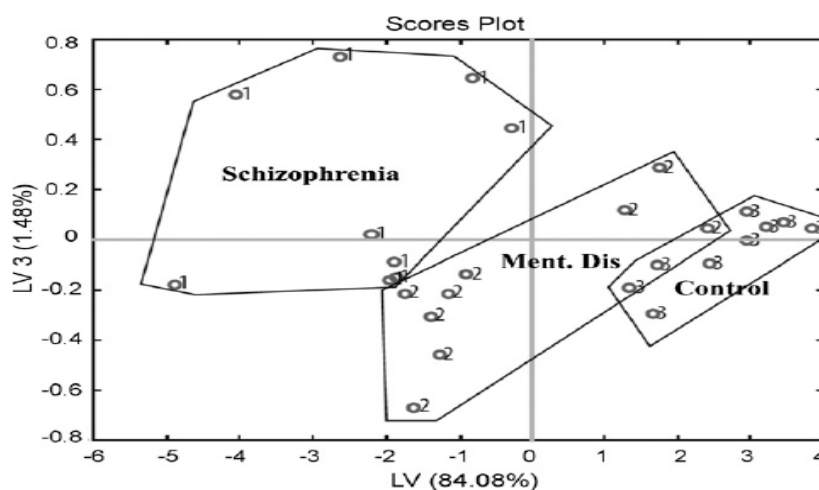


Figure I-12. Résultats de l'analyse combinée (GC-MC et nez électronique) de l'odeur de la peau

D'autres travaux sont réalisés pour la détection de l'infection urinaire à partir d'un réseau de capteurs à base de polymères conducteurs [104]. Les travaux de Fend et al. [105] ont montré une bonne corrélation entre les réponses d'une matrice de capteurs de gaz (polymères) et les échantillons de sang provenant des témoins et des patients avant et après dialyse.

L'analyse à partir d'un nez électronique de certains composés volatils de l'haleine peut également être utilisée comme un dépistage rapide et non-invasif de cancer de la langue ou du poumon, de diabète, de pneumonie, d'asthme et d'autres maladies pulmonaires [106,107]. Par exemple, l'acétone existe en quantité importante chez les diabétiques, le diméthylamine chez les patients avec des problèmes de reins et le sulfure d'hydrogène chez les patients avec problèmes de foie. Phillips et al. [108] ont analysé à l'aide d'un nez électronique des échantillons recueillis pendant 5 minutes sur des patients respirant d'une manière normale, et 71% des cas de cancer de langue ont été correctement identifiés. Machado et al.[109] ont montré que l'on pouvait identifier et discriminer le cancer de la langue en comparant les modèles complexes des composés organiques volatils expirés par des patients avec ceux expirés par des témoins sains en utilisant un nez électrique portatif composé de 32 capteurs

polymères et d'un algorithme d'apprentissage basé sur la méthode de machines à vecteurs de support (SVM). Di Natale et al. dans un article publié en 2008 [103] donnent le tableau de discrimination (par analyse discriminante) suivant réalisé sur 58 volontaires (Tableau I-7).

Tableau I-7. Résultat du model entre deux classes : contrôles et patients

	Contrôles	Patients	Pourcentage de classification correcte (%)
Contrôles	24	0	100
Patients	7	27	79

D'autres maladies (asthme) peuvent être diagnostiquées à l'aide de nez électronique [7,110].

Il existe aussi quelques applications biomédicales utilisant des biocapteurs. Par exemple, des capteurs à base de quartz couvert de peptides (polymère d'acides aminés) ont été utilisés par Lin et al. [111] pour détecter l'urée.

• Applications agroalimentaires

Dans le domaine agroalimentaire les applications sont nombreuses ; il s'agit particulièrement de contrôler la maturité des fruits, la fraîcheur de la viande ou du poisson, la qualité des boissons ou du vin, ou encore le vieillissement de certains produits.

Plusieurs travaux sont réalisés sur la durée de conservation du blé. H. Zhang et al. [112] ont utilisé un nez électronique commercial (PEN 2-Airsens-Suisse, Tableau I-8) pour la détection de 5 durées différentes (de 2000 à 2004) de stockage de blé. L'analyse en composantes principales appliquées aux mesures réalisées montre une bonne résolution pour la classification des groupes d'âge (Figure I-13).

Tableau I-8. Nez électronique commercial (PEN 2) [112]

Electronic nose (PEN2), sensors name and their main applications			
Number in array	Sensor name	General description	Reference
1	W1C	Aromatic compounds	Toluene, 10ppm
2	W5S	Very sensitive, broad range sensitivity, react on nitrogene oxides, very sensitive with negative signal	NO ₂ , 1ppm
3	W3C	Ammonia, used an sensor for aromatic compound	Benzene, 10ppm
4	W6S	Mainly hydrogen, selectively, (breath gases)	H ₂ , 100ppm
5	W5C	Alcanes, aromatic compounds, less polar compounds	Propane, 1ppm
6	W1S	Sensitive to methane (environment) ca.10ppm. Broad range, similar to eight.	CH ₄ , 100ppm
7	W1W	React on sulfur compounds, H ₂ S 0.1ppm. Otherwise sensitive to many terpenes and sulfur organic compounds, which are important for smell, limonene, pyrazine	H ₂ S, 1ppm
8	W2S	Detects alcohol's, partially aromatic compounds, broad range	CO, 100ppm
9	W2W	Aromatics compounds, sulfur organic compounds	H ₂ S, 1ppm
10	W3S	Reacts on high concentration >100ppm, so time very selective (methane)	CH ₄ , 10CH ₄ , 100ppm

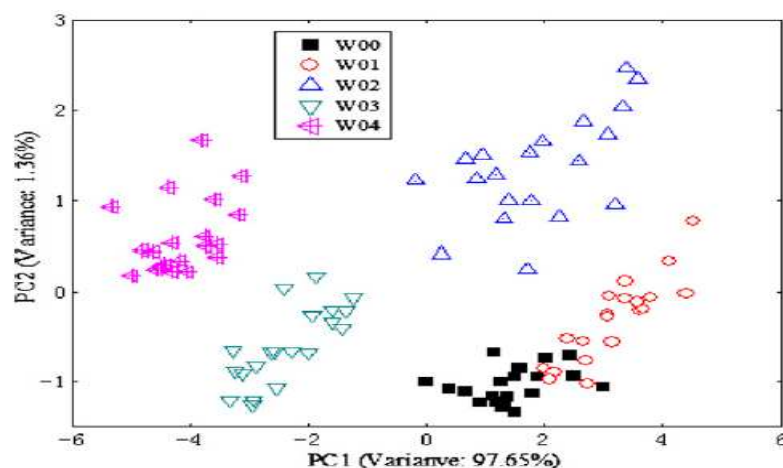


Figure I-13. Classification des groupes d'âge par analyse en composantes principales

Un nez électronique composé de capteurs à oxydes métalliques (TGS) a été utilisé pour la détection de la fraîcheur de la viande de bœuf [113]. Cette étude montre clairement la non-efficacité du capteur TGS2442, par contre les autres capteurs montrent une bonne variation de leur réponse en fonction du vieillissement de la lavande.

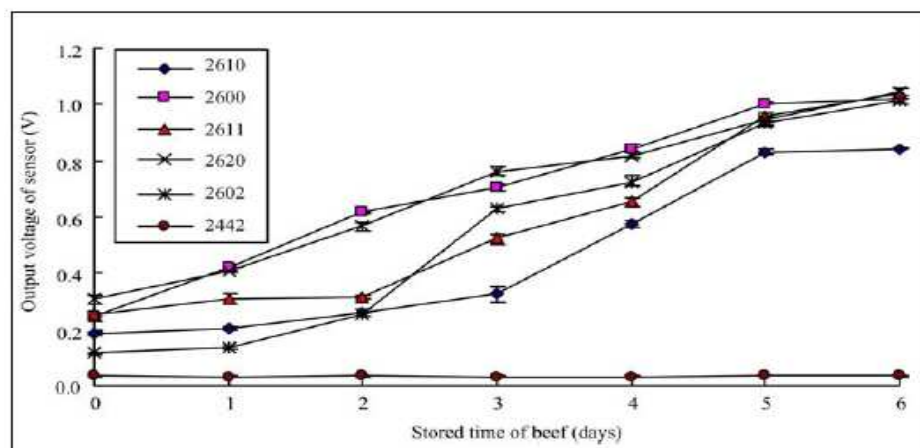


Figure I-14. Réponses des capteurs TGS sur la détection de la fraîcheur de la viande de bœuf

La fraîcheur des poissons est aussi l'une des applications très étudiées [114,115]. La qualité des thés est également investie à partir des capteurs de gaz. Plusieurs études basées en général sur des capteurs à oxydes métalliques commerciaux (TGS) montrent la possibilité d'une discrimination des thés de qualité différente [116-118], en utilisant des techniques de traitement de données très performantes.

Les vins et les huiles ont été largement étudiés par des nez électroniques pour la détection des composés aromatiques, où de bonnes classifications sont également obtenues (Figure I-15).

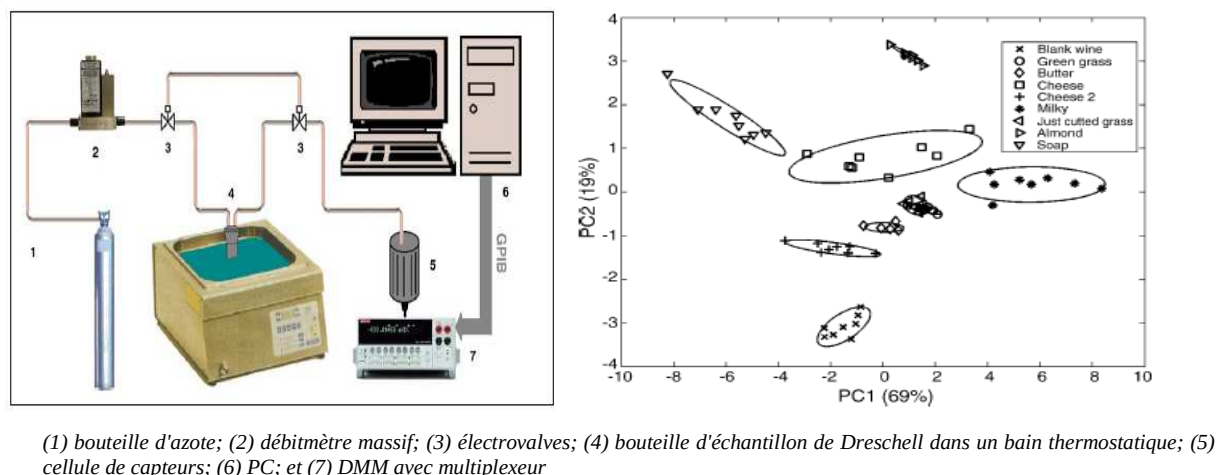


Figure I-15. L'ensemble du système de détection-nez électronique et classification de composés aromatiques

D'autres études sont menées pour détecter les changements dans la composition volatile des fruits pendant les différentes étapes de leur stockage, ou leur qualité. Des auteurs ont présenté les applications de nez électroniques pour discriminer les différentes qualités d'un fruit : tomates [119], pommes [120] et cerise [121]. A. Gomez et al [122] ont utilisé le nez électronique et étudié la classification des mandarines en fonction du temps de stockage dans des cartons ou dans des filets (Figure I-16).

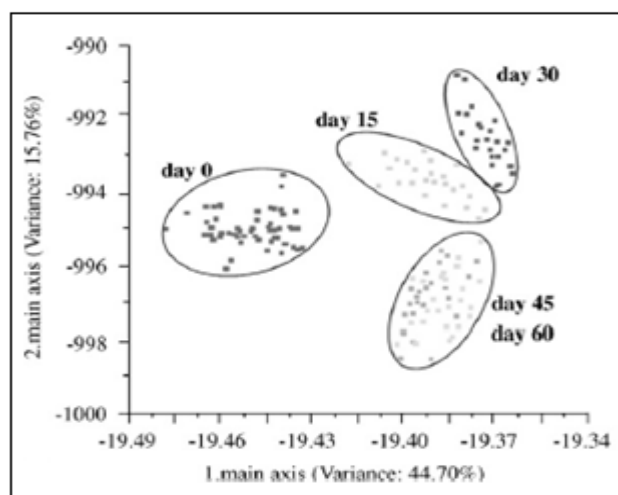


Figure I-16. Classification des mandarines en fonction du temps de stockage par Analyse Linéaire Discriminante

La réponse de 10 capteurs MOSFET et 10 MOS à des types de miel différents a montré [121] la sensibilité des capteurs à quatre sortes de miel. Des échantillons tests ont été bien classés en utilisant les réseaux de neurones.

Kataoka et al. ont utilisé le nez électronique FOX400 (AlphaMos-France) et une langue électronique pour évaluer le goût et l'odeur des boissons nutritives [124]. L'analyse en composantes principales appliquées sur les données collectées montre une bonne discrimination des arômes (Figure I-17).

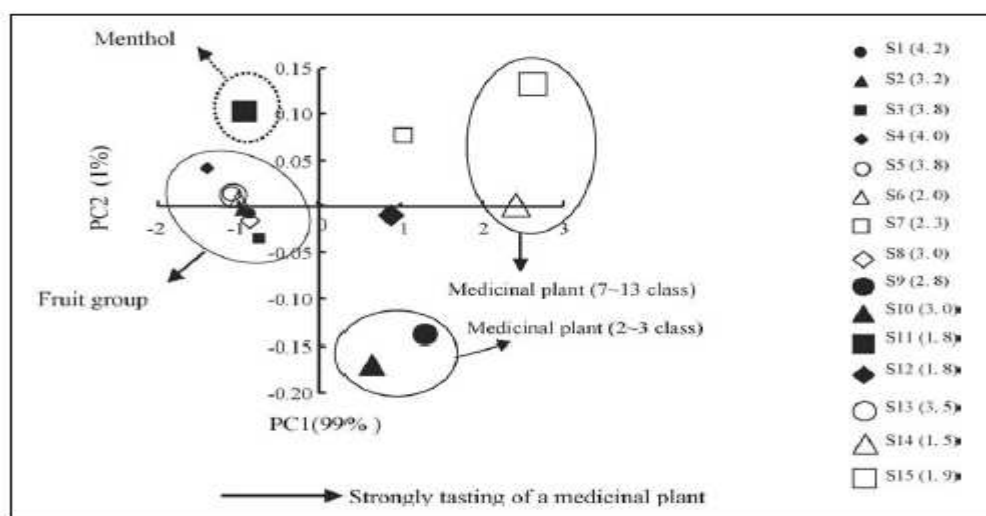


Figure I-17. Analyse en composantes principales obtenue sur l'évaluation de goût et d'odeur des boissons S1 à S15 : Boissons nutritives de différents fabricants contenant des différentes plantes

Quatre poudres aromatiques [125] ont été analysées à partir des capteurs MOS (TGS), leur sensibilité est présentée sur la figure suivante (Figure I-18).

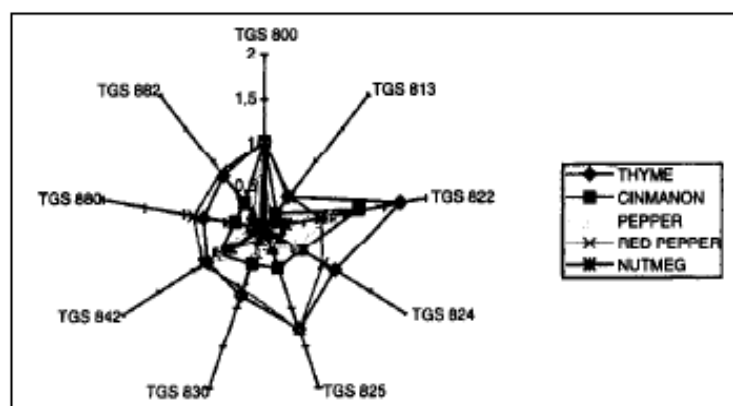


Figure I-18. Réponses des capteurs TGS à des épices aromatiques

- **Applications à la détection des odeurs environnementales**

Dans le domaine de l'agriculture, Persaud et al [126] ont tenté de corréler les réponses d'un nez électronique à des mesures de concentration-odeur pour des odeurs de fumiers de porc et de poulet. Les résultats obtenus ont cependant montré une grande variabilité par rapport aux réponses du jury. Shiffman et al [127] rapportent qu'ils ont réussi à reproduire des mesures d'intensité odorante associées à des odeurs de fumier de poulet à l'aide d'un nez électronique. Ensuite, Stuetz et al [128] ont utilisé des corrélations canoniques afin de représenter la relation entre la réponse d'un nez électronique et des mesures de concentration d'odeur pour des échantillons prélevés dans des stations d'épuration des eaux. S. Fuchs et al. [90] ont mis en évidence une bonne corrélation entre l'intensité d'odeur issue d'un bâtiment d'élevage de canards, les mesures de gaz odorants (ammoniac et H_2S) obtenues par analyses chimiques et les mesures d'olfactométrie.

Plusieurs études ont été menées sur les atmosphères émanant des sources malodorantes au département « Environnemental monitoring » de la Fondation Universitaires Luxembourgeoise. Un nez électronique composé de 12 capteurs MOS commerciaux a été utilisé pour identifier cinq sources différentes avec des conditions environnementales incontrôlables [129]. Dans cette étude plusieurs paramètres représentatifs et techniques d'analyse de données ont été testés pour mettre en évidence le meilleur paramètre indépendant de la ligne de base des capteurs. Le paramètre pente initiale s'est révélé le plus mauvais, alors que la résistance normalisée a permis la meilleure discrimination. Dans une autre publication [130] les mêmes auteurs présentent l'identification de trois odeurs différentes à l'aide de 10 capteurs TGS (Figure I-19) et étudient plus particulièrement la limite de détection (la plus basse concentration détectable) et la limite de résolution (la plus petite variation en concentration détectable).

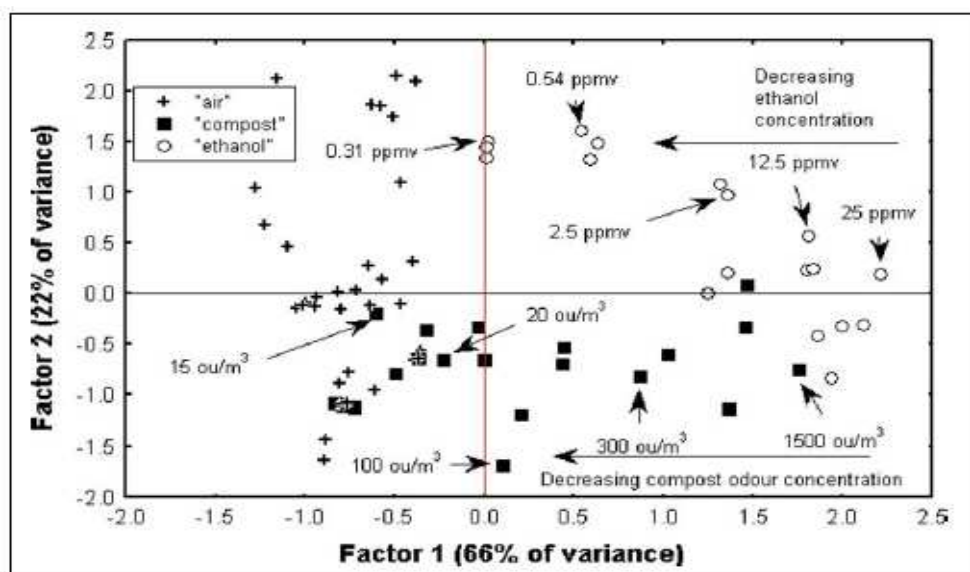


Figure I-19. Analyse en Composantes Principales pour la classification de l'air, l'éthanol et le compost

Ces auteurs ont également étudié l'effet du vieillissement des capteurs TGS commerciaux sur les mesures des odeurs pendant trois années consécutives [131,132]. Il a été constaté que le pourcentage de succès de classification diminue d'une année à l'autre : 97,9% la 1ère année, 81,8% la 2ème année et seulement 20% la 3ème année. Il faut souligner que dans ce cas d'étude les capteurs sont soumis à de forts empoisonnements par des conditions expérimentales hostiles.

La discrimination de cinq polyuréthanes, utilisés dans les sièges de voitures, a été testée à l'aide de trois technologies différentes de capteurs de gaz (MOS, MOSFET, Polymères conducteurs), dans le but de sélectionner le meilleur type de capteur. Les données obtenues sont analysées à partir de l'Analyse en Composantes Principales et l'Analyse Factorielle Discriminante. Les résultats ont montré que les capteurs CP ne donnaient pas de bons résultats, et que les capteurs MOS ou les MOSFET associés aux MOS étaient très efficaces pour la séparation des matériaux étudiés [133].

4. Conclusion

Nous avons vu, à partir des études déjà réalisées, le pouvoir des huiles essentielles sur les êtres vivants. Les huiles essentielles sont complexes, et sont constituées assez souvent d'un grand nombre d'espèces différentes. L'appréhension des molécules volatilisées peut se faire suivant différentes méthodes, plus ou moins subjectives. La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est la méthode la plus rigoureuse d'analyse de

ces molécules. Elle nous aidera durant notre étude à l'aide du nez électronique, que nous avons décrit en fin de ce chapitre. Nous avons tout d'abord présenté le principe du nez électronique, puis diverses applications, en insistant sur la détection des arômes. Les bons résultats de la littérature nous confortent dans notre projet, à savoir détection et quantification d'huiles essentielles. L'utilisation du nez électronique permettra de mener une étude rigoureuse aussi bien du point de vue quantitatif que statistique (reproductibilité). C'est aussi une méthode rapide, qui peut être employée pour un contrôle continu.

Chapitre II. Capteurs de gaz, dispositif et protocole expérimentaux

II. Capteurs de gaz, dispositif et protocole expérimentaux

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord les capteurs de gaz utilisés, leur principe de fonctionnement, puis les paramètres influant sur la mesure, pour décrire enfin la matrice de capteurs choisie. La seconde partie de ce chapitre est consacrée à la mise au point du dispositif expérimental afin de caractériser les capteurs sous des atmosphères chargées d'huile essentielle, à différentes concentrations mais aussi à différents taux d'humidité.

Dans la dernière partie, nous abordons la sélection des concentrations des huiles essentielles choisies, leur analyse chimique avant et après utilisation, pour arriver à la détermination du protocole de mesures.

2. Capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques

La matrice de capteurs est l'élément essentiel dans une application type nez électronique. Dans notre étude nous avons choisi d'utiliser les capteurs à base d'oxydes métalliques de fabrication industrielle pour leur sensibilité [134] appréciable à de nombreux gaz ainsi que pour leur robustesse, leur fiabilité et leur faible coût (Figure II-1). Ces capteurs utilisent le plus souvent le dioxyde d'étain SnO_2 , mais il existe aussi d'autres capteurs à base d'oxydes tels que les oxydes de tungstène WO_3 , de zinc ZnO , ou de titane TiO_2 [135,136].



Figure II-1. Exemples de capteurs à oxydes métalliques commerciaux

2.1. Matrice de capteurs

Il n'existe pas de capteurs du commerce dédiés aux molécules volatiles d'huiles essentielles. Nous avons sélectionné des capteurs répondant, entre autres, aux gaz odorants, aux vapeurs d'alcool, aux COV, aux odeurs de cuisine,.....

Notre matrice comporte huit capteurs à base d'oxydes métalliques : six de type TGS (Figaro), deux de type SP (FIS) [137], décrits dans le tableau II-1 suivant.

Tableau II -1. Les capteurs utilisés et leur domaine d'application

Capteurs	Applications
TGS2602	Gaz COV et d'autres gaz odorants, air contaminé.
TGS880	Odeurs de cuisine, vapeur de gaz, fumées, qualité de l'air.
TGS882	Fumées, vapeurs d'alcool, humidité.
SP-AQ1	Fumées, gaz odorants, qualité de l'air.
TGS816	Gas issus de combustible.
SP-MWO	Alcool, gaz issus de combustible, gaz odorants, vapeurs, humidité.
TGS2600	Air contaminé et autres gaz odorants.
TGS2620	Vapeurs organiques volatiles (COV), Alcool.

Les sociétés Figaro Engineering Inc., et FIS Inc. [138,137] sont des sociétés japonaises expertes en développement et en fabrication commerciale de capteurs de gaz à oxydes métalliques semi-conducteur. Figaro Engineering Inc. est la plus ancienne (1962). Sa première fabrication de capteur (TGS 8xx) a une consommation énergétique d'environ 600 à 835mW. Elle met maintenant l'accent sur une taille moindre et une plus faible consommation d'énergie (TGS 26xx) de l'ordre de 210 à 320mW. La société FIS Inc. a été créée plus récemment (1992). Leur première version (SB sensor basic) a été améliorée pour donner naissance à un type de technologie plus avancée (SP sensor products).

Les constructeurs nous donnent des fiches techniques d'utilisation, mais aucun renseignement sur la composition de la couche sensible des capteurs.

2.2. Fonctionnement des capteurs

Ces capteurs fonctionnent par variation de la conductance de la couche semi-conductrice en présence d'un gaz. Pour un semi-conducteur la conductance est généralement définie par la relation suivante :

$$G = q.n\mu.\frac{b.h}{l} \quad \text{Equation II-1}$$

où q représente une charge élémentaire ; n la densité de ces charges ; μ leur mobilité ; b , h et l correspondent aux dimensions géométriques du semi-conducteur.

En présence d'un gaz, le fonctionnement de ce type de capteurs est basé sur une réaction chimique qui induit une modification de la densité ou encore de la mobilité des charges, provoquant ainsi une variation de la conductance de la couche sensible. Les principaux mécanismes de conduction en présence d'un gaz peuvent se résumer par les différentes étapes suivantes pour un semi-conducteur de type n :

* D'abord, lorsque la couche semi-conductrice non-stœchiométrique est chauffée à des températures de l'ordre de 300°C, en l'absence d'oxygène. Les vacances d'oxygène du matériau sont alors transférées à la surface de ce matériau.

* Puis, mis en présence d'air, le capteur est en contact avec les atomes d'oxygène de cet air ambiant, qui ont une affinité électronique très élevée. Ces atomes sont adsorbés sur la couche sensible et chaque liaison de surface retient un électron de conduction de cette couche semi-conductrice. Ce qui va alors provoquer une diminution de la densité d'électrons libres dans le cristal, et par conséquent une diminution de sa conductivité, d'où une diminution de la conductance.

Lorsque le capteur est en présence d'une atmosphère contenant un gaz réducteur, les atomes d'oxygène adsorbés réagissent avec les molécules de ce gaz, ce qui provoque une oxydation du gaz. On obtient alors une augmentation de la conductance (G) du capteur.

Un gaz oxydant provoque l'effet inverse, mais la variation de conductance est faible comparée à celle provoquée par un gaz réducteur, car il y a peu de réactions en surface.

D'une façon générale, les différentes réactions entre les gaz et l'oxygène en surface d'une couche semi-conductrice dépendent de la température de l'élément sensible et de la nature du matériau. La figure II-2 présente le schéma de la couche sensible d'un capteur TGS.

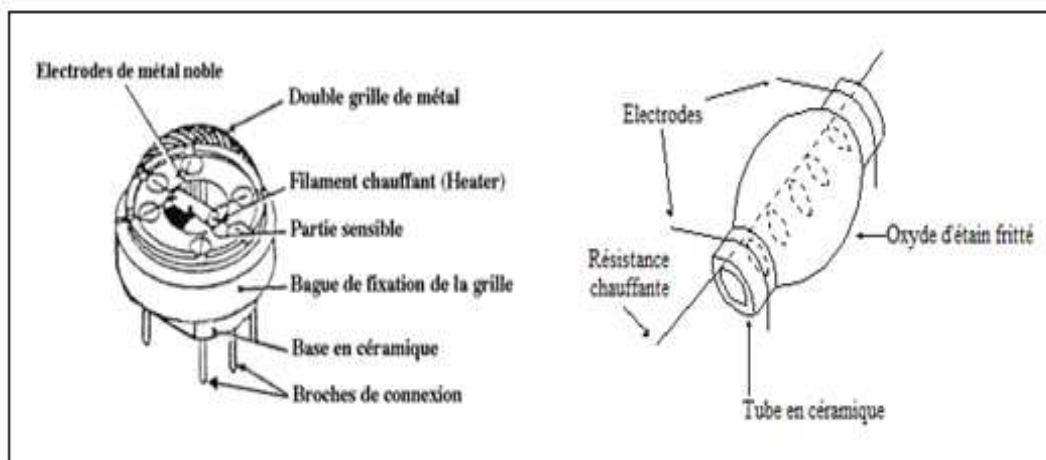


Figure II-2. Schémas d'un capteur de gaz résistif à oxydes métalliques TGS ou SP et de son élément sensible

Pour améliorer la sensibilité de ces capteurs aux différents gaz, les constructeurs ajoutent d'autres matériaux qui sont très souvent des oxydes métalliques. Par exemple, pour améliorer la sensibilité de SnO_2 à l'oxygène, on ajoute à la couche sensible de SnO_2 de l'oxyde de gallium Ga_2O_3 (3% volumiques). L'ajout d'oxyde de cuivre CuO (9% mol) à la couche sensible de SnO_2 , améliore la sensibilité à H_2S .

2.3. Principaux paramètres influents du capteur

Les capteurs à oxydes métalliques sont largement influencés par la température de la couche mince et des conditions environnementales comme l'humidité [139,140]. De plus il faut prendre en compte la dérive à court, moyen ou long terme des capteurs qui pourrait entraîner un manque de reproductibilité de leurs réponses.

2.3.1. La température

La température de la couche sensible est un facteur important dans le fonctionnement des capteurs à oxydes métalliques. Le travail de F. Sarry [141] a mis en évidence l'effet de la température représentée par la tension de chauffe de la couche sensible sur la sensibilité du capteur, dans la réponse d'un capteur type TGS. La sensibilité maximale correspond à la "température de fonctionnement", dans notre cas la "tension de chauffe" à appliquer. Elle correspond bien à la tension de chauffe recommandée par le fabricant. Celle-ci est de 5 volts pour tous les capteurs choisis (TGS et FIS).

2.3.2. L'humidité

La variation de la conductance des capteurs est due à la réaction entre leur couche sensible et l'humidité. Cette réaction commence par l'absorption de la molécule H_2O gazeuse sur la surface de la couche sensible [142,143]. C. Delpha et al. [144,145] nous montrent l'effet réducteur de l'humidité et proposent de la prendre en compte comme une composante de l'atmosphère gazeuse étudiée.

Dans cette étude, nous avons testé nos capteurs avec l'humidité seule (air synthétique humide) allant de 10% d'humidité relative (HR) à 60% HR. Pour la caractérisation sous huile essentielle, nous avons utilisé des taux de 40% HR et 50% HR uniquement, qui correspondent à de bonnes conditions de vie humaine et animale.

2.3.3. La dérive des capteurs

La dérive des capteurs à base d'oxydes métalliques est l'un des facteurs connus [146-148] et important à prendre en compte. Ce phénomène de dérive pourrait être dû à des expositions alternées à différents gaz, à une régénération insuffisante et au vieillissement des capteurs. D'après nos expériences antérieures au laboratoire nous recommandons de ne pas interrompre le chauffage pendant plus de 4 heures, afin de ne pas accentuer ce problème de dérive.

Les travaux de C. Delpha et al. [144] ont proposé de prendre en compte la dérive, non pas par un prétraitement destiné à corriger les mesures, mais en utilisant la valeur initiale de la conductance des capteurs comme variable explicative dans la base de données d'apprentissage du système.

2.4. Circuit de mesure des capteurs TGS (Figaro) et SP (FIS)

Le capteur TGS (Figaro) et SP (FIS) ont le même câblage électrique, la seule différence est que les capteurs FIS peuvent être alimentés jusqu'à une tension maximale de 24V (DC/AC), alors que pour les capteurs TGS la tension d'alimentation maximale est de 5V.

Dans notre étude nous avons utilisé une tension d'alimentation continue de 5V, pour tous les capteurs, tension recommandée pour les capteurs TGS et convenable pour les capteurs FIS. Ceci permet une bonne harmonisation du câblage et d'avoir une tension de sortie variant de 0 à 5V pour tous les capteurs.

Afin de mesurer les variations de conductance dues à la présence d'un gaz, les capteurs sont placés dans un circuit en demi-pont (figure II-3).

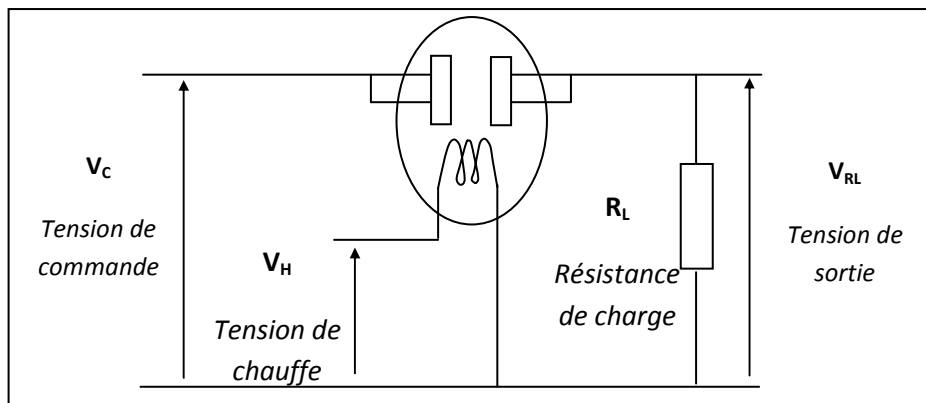


Figure II-3. Schéma électrique du circuit de conditionnement d'un capteur de gaz à oxydes métalliques

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

$$G = \frac{1}{R_L} \cdot \frac{V_{RL}}{V_C - V_{RL}} \quad \text{Equation II-2}$$

Pour conserver une bonne marge de mesure, les valeurs des résistances de charges R_L sont choisies au départ de sorte que la tension de mesure (V_{RL}) soit située à environ 1 Volt, sachant que cette valeur sera modifiée au cours des mesures, en raison de la dérive des capteurs.

3. Dispositif expérimental

L'étude d'un nez électronique commence par une caractérisation systématique de la matrice de capteurs sous gaz en laboratoire. Il est donc nécessaire de réaliser un système de mesures expérimental permettant d'obtenir les conditions de mesure approchant au mieux l'application réelle. Ce qui se traduit par la génération de différentes combinaisons et concentrations de mélanges gazeux, tout en conservant constants les facteurs influents, tels la température, la pression, le débit...

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé un dispositif dynamique (à flux continu), lors de la caractérisation de la matrice de capteurs. Celui-ci permet des mesures reproductibles dans le cas d'atmosphères gazeuses à base d'huile essentielle, en atmosphère sèche ou humide.

3.1. Cellule de mesures

La cellule de mesures destinée à accueillir la matrice de capteurs a une forme cylindrique, elle est conçue en acier inoxydable [149,150], les capteurs de gaz y sont disposés circulairement sur la périphérie d'un disque (figure II- 4). Ce disque consiste en un support électronique sur lequel sont ajoutés les circuits de conditionnement des différents capteurs. Une pièce centrale pleine est placée au centre de la cellule afin de réduire le volume d'air à 370 cm³. Le sommet de cette pièce est de forme conique pour guider l'effluent gazeux vers les capteurs. Sur cette pièce centrale est placée une grille qui permet d'obtenir un flux laminaire du gaz à analyser, afin que tous les capteurs soient soumis aux mêmes conditions expérimentales.

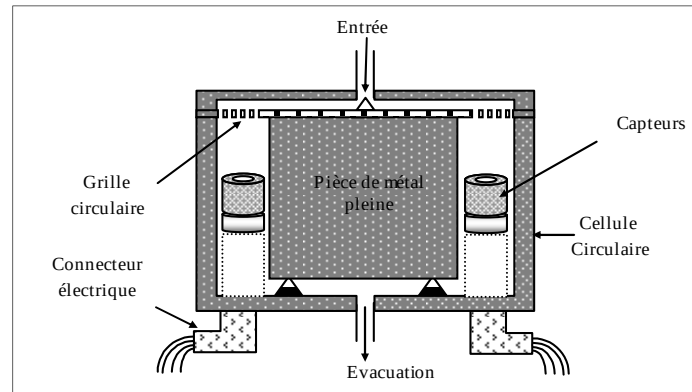


Figure II- 4. Schéma de la cellule de mesures

Compte tenu du volume d'air dans la cellule (370 cm^3) et du débit de flux de gaz choisi (100 mL.mn^{-1}), il est alors possible d'obtenir un remplissage de la cellule en atmosphère à étudier en moins de 4 minutes environ. Ce débit a été choisi afin de ne pas perturber la température de fonctionnement des capteurs, et d'obtenir une réponse dans un temps acceptable.

Le circuit de capteurs est connecté aux alimentations électriques et à l'unité d'acquisition à l'aide de deux connecteurs électriques étanches séparés situés en-dessous de la cellule de mesure. L'entrée et l'évacuation de gaz se trouvent respectivement au-dessus et en-dessous de la cellule.

Afin de réguler la température de l'environnement des capteurs et donc la température des gaz à analyser, la cellule de mesures est placée dans une enceinte dont la température est contrôlée à $33^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ afin d'éviter tout effet de condensation. Les tuyaux de gaz sont également chauffés à l'aide de rubans chauffants pour travailler à la même température que l'enceinte et donc éviter aussi une condensation lorsqu'on travaille avec l'humidité.

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

- une sonde à résistance de platine (Pt100), couplé au régulateur de température,
- un régulateur de température (JUMO dTRON 16.1) de type PID,
- un élément chauffant et un ventilateur pour assurer l'homogénéité de la température de l'enceinte.

3.2. Rampe de gaz

Elle est composée de trois lignes, toutes alimentées par une seule bouteille d'air synthétique (Air Liquide). Le flux d'air de chaque ligne est contrôlé par un débitmètre massique (TR 6850 Brooks, Serv Instruments).

- Ligne 1 est dirigée vers l'orifice du flacon contenant l'huile essentielle, de façon à faire « buller » le liquide. Elle continue, en recueillant les molécules volatiles issues du bullage, vers la cellule de mesures (figure II-5).

- Ligne 2 contient le « gaz porteur » destiné à diluer l'atmosphère générée par le bullage, et va vers la cellule de mesures.

- Ligne 3 passe par le système humidificateur, et en ressort vers la cellule de mesures.

Quelles que soient les concentrations d'huile essentielle et le taux d'humidité relative utilisés, le flux total est constant, fixé à 100 mL.mn^{-1} , car la réponse des capteurs est sensible à ce paramètre.

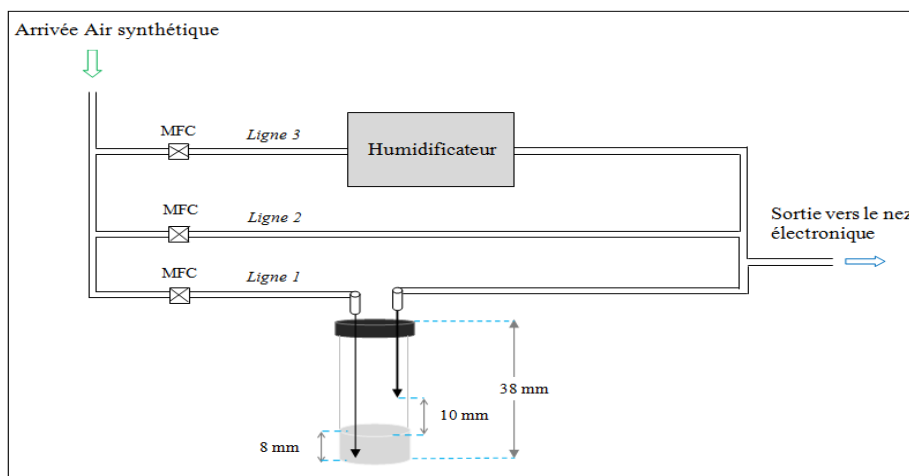


Figure II-5. Schéma de la rampe de gaz

3.3. Système de diffusion

Ce système permet de générer de manière fiable par bullage des atmosphères contenant différentes huiles essentielles à concentrations choisies.

Une quantité de 1mL d'huile essentielle est introduite dans un flacon de 5 mL. Après avoir bouché soigneusement le flacon nous plaçons deux aiguilles différentes à travers la partie caoutchouc du flacon. L'aiguille de diamètre 1,10 mm et de longueur 50 mm traverse toute la longueur du flacon jusqu'au fond, et sert à faire « buller » le liquide. La seconde aiguille, de diamètre 1,20 mm et de longueur 40 mm est positionnée à 1cm du niveau d'huile essentielle : elle récupère les molécules volatiles issues de l'huile essentielle (Figure II-6). Puisque l'enceinte est thermostatée à $33^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, nous pouvons considérer que le flacon reste à cette température durant toutes les mesures.

La ligne d'air synthétique (ligne 1) arrive à la première aiguille. La seconde aiguille, porteuse des substances aromatiques, continue cette ligne 1, qui est alors reliée à la ligne 2, contenant aussi de l'air synthétique.



Figure II-6. Schéma du flacon contenant l'huile essentielle

C'est le rapport des flux d'air synthétique traversant les lignes 1 et 2 qui va nous permettre d'obtenir différentes concentrations : 1% à 7%, par pas de 1%. Les flux sont réglés à l'aide d'un débitmètre massique (MFC), placé en amont de l'huile essentielle, afin de ne pas le détériorer.

La ligne 3 d'air synthétique passe dans l'humidificateur, avec un débitmètre massique en amont. Elle sert à rajouter de l'humidité aux atmosphères étudiées. L'air issu de l'humidificateur remplacera une partie de l'air synthétique issue de la ligne 2, afin de conserver la concentration en huile essentielle désirée, et le flux total à 100 mL.mn^{-1} .

3.4. Humidificateur

Ce système d'humidification des gaz a été conçu afin d'obtenir une humidification stable et à taux réglable des atmosphères à étudier, sur le principe du bulleur gazeux. Il est essentiellement constitué d'une enceinte en acier inoxydable contenant de l'eau distillée maintenue à température constante ($30^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) à l'aide d'une résistance chauffante contrôlée par un régulateur de température (Figure II-7) de type JUMO dTRON 16.1 et une sonde à résistance de platine « Pt100 ».

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

saturé « $A_{\text{Saturé}}$ » en vapeur d'eau. La deuxième partie d'air sec « $A_{2\text{-Sec}}$ » est mélangée à l'air saturé permettant de générer de l'air humide au taux d'humidité désiré.

Afin d'éviter des problèmes de condensation, tous les matériaux et l'environnement situés après ce générateur sont maintenus à une température de 33°C , supérieure à celle de l'air humide qui est de $30^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Dans cette étude, nous utilisons des taux d'humidité relative de 0%, 40% et 50%. Ce système d'humidification réalisé par notre laboratoire [150] a été étalonné pour un débit total de gaz fixé à 100 mL.mn^{-1} à l'aide d'un hygromètre à condensation et permet d'obtenir des taux allant de 5 à 100% d'humidité relative (HR).

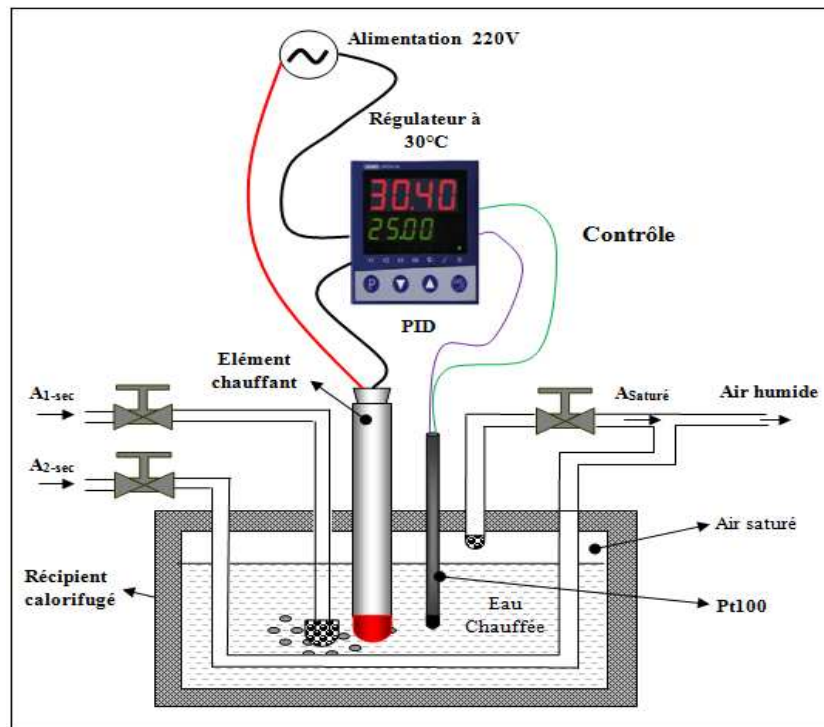


Figure II-7. Schéma de principe du générateur d'humidité

3.5. Unité de commande

L'apprentissage du nez électronique requiert un suivi permanent des capteurs afin de vérifier sa validité. Ceci implique l'automatisation de la ligne de gaz, et l'acquisition automatique des mesures, afin d'obtenir des mesures reproductibles.

L'équipement est composé de :

- une carte d'acquisition de données (National Instruments SCB-68) servant à saisir de façon numérisée les signaux des capteurs. C'est une carte de résolution 16 bits, possédant 16 voies analogiques. Dans le cas de cette étude, huit voies sont reliées aux huit capteurs.
- un rack d'automatisation (Advantech) commandée par une liaison Ethernet. Il contient un contrôleur, une carte de conversion A/N (8 voies à 12 bits de résolution) pour la

commande des MFC, une carte de conversion N/A (4 voies à 14 bits de résolutions) pour la lecture du signal de retour des MFC, et enfin une carte relais avec des contacts libres pour la commande des électrovannes, placées en bout de chaque ligne de gaz, juste avant la cellule de mesures. Cet équipement d'automatisation nous permet de réaliser une bonne synchronisation entre la génération des atmosphères et la saisie des signaux issus des capteurs.

- un ordinateur maître dans lequel est implanté un programme développé en Visual C++. Son rôle est de commander la rampe de gaz, d'effectuer la série de mesures, l'affichage des signaux en temps réel, et l'enregistrement des données en fichiers txt.

En ce qui concerne l'automatisation de la rampe, l'utilisateur peut générer de manière simple une succession de mesures, grâce à une interface graphique (Figure II-8). Pour chaque mesure, on fixe la durée de la mesure et la fréquence d'échantillonnage. On entre aussi la valeur des flux de chaque ligne, aussi que le flux total (partie gauche de l'interface utilisateur) pour la génération d'une atmosphère désirée. La partie droite de cette interface graphique représente l'acquisition des mesures. Elle permet de choisir le nombre de capteurs à employer, et l'enregistrement du fichier de données. La visualisation en temps réel des signaux temporels de réponse des capteurs est affichée en tension V à gauche de l'écran.

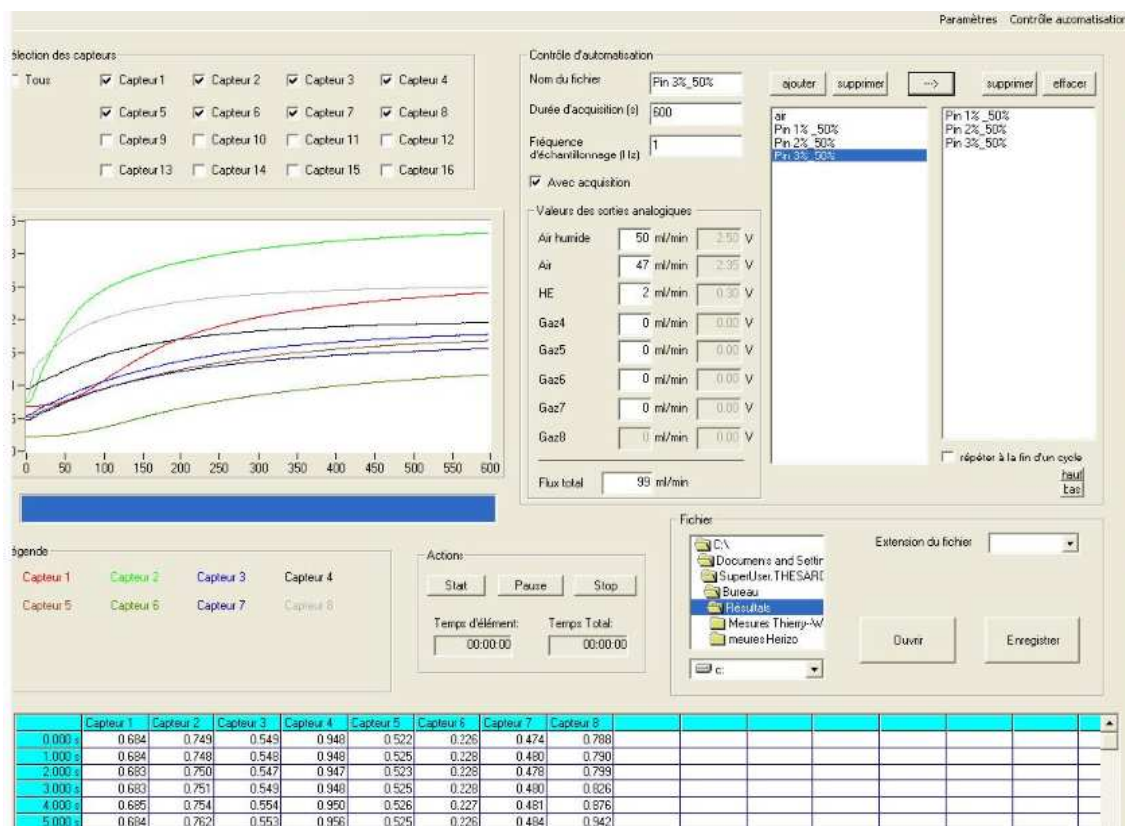


Figure II-8. Interface utilisateur

La barre d'outils de ce logiciel permet aussi des modifications utiles, comme le changement des paramètres de mesures, le contrôle effectif du passage de l'air synthétique au flux souhaité, sans intervenir sur les lignes de codes du programme source.

3.6. Présentation de l'ensemble expérimental

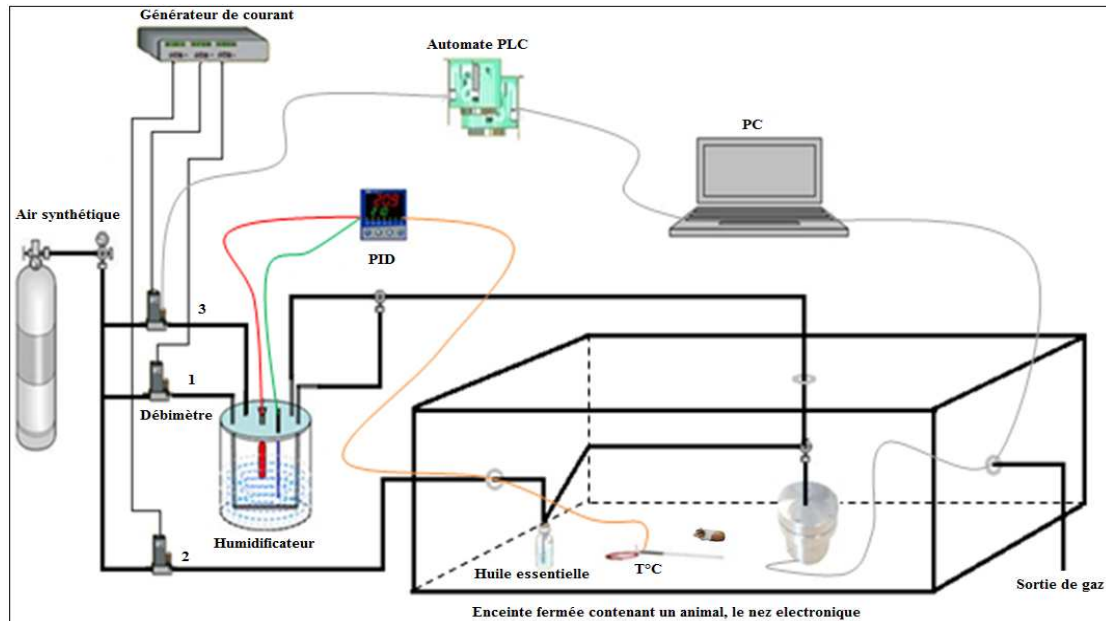


Figure II-9. Dispositif expérimental de mesure de l'huile essentielle

La figure II-9 montre l'ensemble global de notre dispositif de mesure, malheureusement nous n'avons pas testé notre expérience sur les animaux.

4. Protocole de mesures

4.1. Etude de la régénération des capteurs

L'établissement définitif du protocole de mesures nécessite toujours des essais préliminaires. Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à déterminer les temps maximum et minimum de stabilisation de la réponse de tous les capteurs, pour les concentrations maximale et minimale utilisées. La valeur d'exposition retenue a été de 20 minutes. Nous avons ensuite recherché la durée minimale de régénération nécessaire entre deux expositions aux huiles essentielles, afin de récupérer la valeur de départ V_0 . Les essais ont montré que cette durée doit être de l'ordre de deux à trois fois le temps d'exposition, en particulier pour les concentrations élevées, ce qui nous conduit à des temps de régénération de l'ordre de 40 à 60 minutes.

En nous référant aux travaux de F. Parret et P. Mielle [151,152], nous avons tenté de moduler la température de chauffe des capteurs durant la phase de régénération. La tension de chauffe V_H recommandée par les fabricants étant de 5V pour tous les capteurs, nous avons testé la procédure suivante :

- *exposition au gaz (HE de pin à 5%) 15 minutes avec $V_H = 5$ volts,
- *régénération sous air synthétique : 5 minutes avec $V_H = 6$ volts suivies de 10 minutes avec $V_H = 5$ volts.

En comparant la réponse totale obtenue avec celle correspondant à 15 minutes d'exposition suivies de 15 minutes de régénération à tension de chauffe fixe $V_H = 5$ volts, nous avons constaté qu'une valeur de retour V_0 quasi-identique était obtenue dans les deux cas (Figure II-10) avec un mauvais recouvrement. L'essai n'est pas concluant.

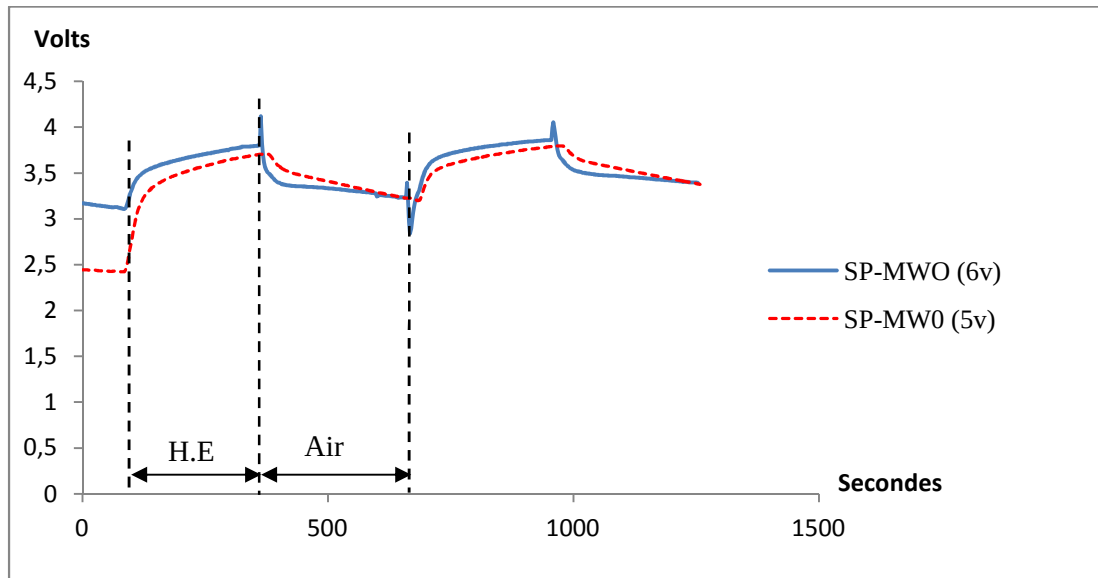


Figure II – 10. Sensibilité d'un capteur SP à l'huile de pin en fonction de différentes tensions de chauffe

Afin d'obtenir une meilleure régénération, avec une durée acceptable de mesure, nous avons choisi le cycle suivant :

- 10 minutes d'exposition HE de pin,
- 20 minutes de régénération air synthétique en conservant constante à 5 volts la tension de chauffe V_H .

4.2. Mode opératoire

Après avoir choisi les temps de cycle exposition-régénération, nous avons déterminé la succession des cycles. Le but est de faire beaucoup de mesures les plus semblables possibles avec les mêmes paramètres afin d'obtenir une bonne base d'apprentissage.

- Premier mode opératoire : étude d'une concentration par jour, sur 6 cycles, précédés d'une exposition à l'air synthétique de 20 minutes. Nous avons procédé par concentrations croissantes. Cette opération a été répétée trois fois pour chaque concentration.

- Second mode opératoire : pour mieux approcher les cas réels de notre application, nous avons complété les mesures précédentes selon le mode suivant : deux jours et demi à 1% HE, suivis de deux jours et demi à 2% HE, jusqu'à 7% HE. Chaque jour comportant 6 mesures. Ceci permettait à la fois d'obtenir des mesures répétitives pour notre base de données, ainsi que des mesures avec un léger changement de concentration (1%).

Toutes les données acceptables ont été entrées dans la base d'apprentissage. Très souvent la première mesure de la journée n'était pas bonne. Ceci a déjà été constaté dans les travaux précédents de notre équipe, et correspond à l'adaptation des capteurs au mode de mesures utilisé : succession de cycles (gaz à caractériser – gaz de régénération) durant des durées bien fixées.

Afin de garder les mêmes conditions de travail, nous avons changé le flacon contenant de l'huile essentielle au début de chaque journée de mesures.

5. Intensité d'odeur

Le nez électronique ne peut quantifier des concentrations que grâce à l'apprentissage. De plus, il fallait sélectionner des intensités d'odeur qui soient supportables, et même agréables, aux humains. D'autre part il faut que les différentes intensités d'odeur choisies soient détectables par le sujet humain. Nous rappelons que l'effet sur les êtres vivants est différent suivant que la concentration en huile essentielle est faible ou forte.

Afin d'évaluer la perception des différentes concentrations, nous avons fait appel à un « jury de nez ». C'est un ensemble d'individus sélectionnés pour avoir un sens olfactif « moyen ». Comme les nez humains s'habituent vite aux odeurs, l'évaluation des intensités de ces odeurs à l'aide d'un jury de nez est un test difficile, lourd à mener, nécessitant plusieurs séances, afin d'obtenir un résultat statistique fiable.

Nous avons demandé à un panel de 5 personnes d'évaluer successivement différentes concentrations d'huiles essentielles, en reliant la ligne, qui d'habitude alimente le nez électronique, à un embout d'inhalation. Nous avons donné une échelle d'évaluation de 0 (pas d'odeur perçue) à 10 (insupportable). D'autre part, il a été demandé aux membres du jury de noter leur perception à l'aide de deux qualificatifs : plaisant, déplaisant. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II-2 pour l'huile essentielle de pin : nous avons sélectionné 7

concentrations sous forme de dilutions de vapeurs d'huile essentielle (HE) dans l'air synthétique données en pourcentage, allant de 1% à 15%, et les notes obtenues sont les valeurs moyennes des 5 évaluations faites par personne.

La concentration de 1% n'a pas été détectée, 3% et 5% étaient détectées et plaisantes, par contre la majorité des testeurs ont trouvé déplaisantes les odeurs à partir de 7%.

Nous avons donc choisi une gamme de 1% à 7%, avec pas de 1%, pour l'apprentissage du nez électronique. Même si l'odeur n'est pas détectable à 1%, les substances volatiles sont présentes et peuvent avoir un certain effet sur les organismes humains et animaux.

Tableau II-2. Résultats du jury d'odeurs

		[C] de Pin	1%	3%	5%	7%	10%	13%	15%
Echelle de perception olfactive	Personne 1		0	2	4	7	7	7	7
	Personne 2		0	2	3	5	6	8	7
	Personne 3		0,5	2	3	4	7	7	8
	Personne 4		0	3	4	5	7	6	7
	Personne 5		0	3	4	5	7	7	8
	moyenne		0,1	2,4	3,6	5,2	6,8	7	7,4

Il existe plusieurs modèles suivant des lois non linéaires [153-156]. Les modèles les plus cités sont ceux proposés par Steven en 1960 :

$$I = k \cdot C^n \quad \text{Equation II-3}$$

I : Intensité d'odeur ; C : concentration ; k et n : paramètres à ajuster, avec $0,1 \leq n \leq 0,9$, et par Weber et Fechner, qui en 1860 ont opté pour une formule logarithmique.

$$I = n \log(C) + k \quad \text{Equation II-4}$$

avec n et k : paramètres d'ajustement.

Nous présentons sur la figure II-11 les points représentatifs de la note moyenne des évaluations données à l'intensité d'odeur par les membres du jury de nez, en fonction de la concentration générée par notre système expérimental. A partir des valeurs expérimentales, nous avons cherché la meilleure modélisation (Figure II-11). C'est le modèle le plus ancien, de Weber et Fechner, qui s'adapte le mieux, en précisant que ce modèle ne fonctionne que pour $C > 0$.

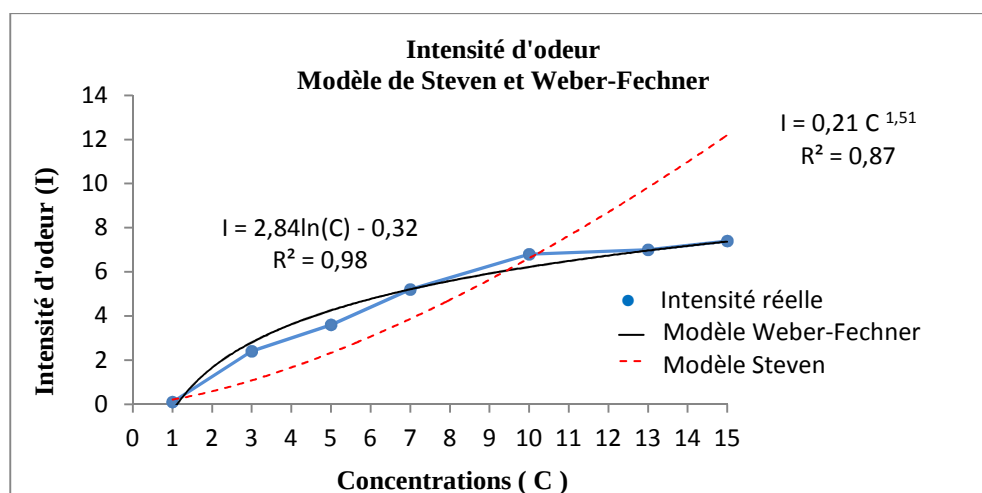


Figure II-11. Relation entre l'intensité d'odeur et la concentration et la modélisation selon les lois de Steven et Weber/Fechner

6. Analyse chimique et composition des huiles essentielles

Les capteurs du nez électronique réagissent à un ensemble global d'odeur. Le choix des différentes concentrations, ainsi que la multiplicité des mesures constituant l'apprentissage du nez électronique, va permettre l'identification de différentes huiles essentielles, ainsi que de leur concentration. L'évaluation par jury d'odeurs a permis de sélectionner pour chaque huile essentielle l'échelle de concentrations à utiliser. C'est une aide ponctuelle, car l'évaluation par un jury de nez est une procédure longue, coûteuse, et subjective.

La détection d'huiles essentielles à concentration variable requiert de connaître leurs composants principaux, et surtout, l'évolution de leur composition au cours de l'utilisation lors de l'apprentissage.

Nous avons décidé d'effectuer une analyse chimique des atmosphères volatiles issues des huiles essentielles, à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. C'est une approche classique [157-162] permettant de relier les résultats du nez électronique à la présence des composés volatils principaux. Ces mesures ont été réalisées sur les trois huiles essentielles avant utilisation, afin de déterminer les molécules volatiles qui les composent. Nous avons aussi réalisé des mesures sur l'huile essentielle de pin après des utilisations successives, afin de contrôler la composition de cette huile lors de son utilisation.

Notre étude a été réalisée au laboratoire LPMC (Laboratoire de Physique Moléculaire et des Collisions) sous la direction du Professeur Amadou Dicko. Les analyses GC- MS sont réalisées avec deux appareils Perkin Elmer, un chromatographe en phase gazeuse GC Auto

system XL couplé à un spectromètre de masse MS Clarus 500. La colonne utilisée en chromatographie est une Elite MS (phase stationnaire 5% Diphényle / 95% Diméthyle Polysiloxane) de longueur 30m, de diamètre intérieur 0,25 mm et d'épaisseur de film de la phase stationnaire 0,25 μm . Nous n'avons pas travaillé avec un headspace, mais avec les huiles essentielles liquides, afin d'être sûrs de détecter toutes les molécules volatiles les composant. On a donc utilisé la méthode différentielle par rapport au temps zéro, à température ambiante.

6.1. Positionnement du problème et préparation des échantillons

Les trois huiles essentielles de pin, orange douce, et lavande ont été choisies à cause de la différence importante de leurs odeurs [62,163], amenant à penser que l'inhalation partielle aurait des effets différents selon l'huile essentielle sur les sujets humains ou animaux. Nous avons déjà présenté dans le chapitre I (Tableau I-3), les principales propriétés attribuées aux huiles essentielles que nous avons trouvées dans la littérature.

*La première question concernait la composition des huiles essentielles, ainsi que l'identification des molécules volatiles prépondérantes au point de vue odeur [77-81]. Nous avons prélevé deux gouttes d'huile essentielle dans le flacon d'origine afin d'effectuer une recherche de composition.

*La seconde question qui se posait à nous était la permanence de la composition de l'huile essentielle durant nos mesures. Afin d'avoir des mesures reproductibles, et donc fiables, lors de l'apprentissage du nez électronique.

Nous avons alors conçu une « expérience en continu » à partir de notre système de diffusion, durant cinq heures. Nous avons travaillé pour les trois huiles essentielles avec quatre concentrations différentes d'huile essentielle dans l'air synthétique: 5%, 10%, 20% et 30% HE. Pour chaque concentration, nous avons prélevé chaque heure, durant ces cinq heures, deux gouttes d'huile essentielle dans le flacon en cours d'utilisation, pour déterminer la variation de concentration des différents constituants de l'huile essentielle, à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse assistée de la spectrométrie de masse.

Le gaz vecteur est de l'hélium avec un débit de 0,75 mL.min⁻¹. L'injecteur est amené à 200°C, le programme commence par un palier à 50°C pendant 2,50 mn (délai de solvant), la température augmente alors de 5°C/ mn jusqu'à 350°C où un palier de 10 min est effectué. L'acquisition du spectre de masse est effectuée sur une gamme m/z compris entre 20 et 400 avec 0,1 scan.s⁻¹ et une énergie d'ionisation des électrons de 70 eV. La température de la

source, de la ligne de transfert et du détecteur est de 350°C. L'échantillon à analyser est solubilisé dans un faible volume de dichlorométhane (DCM). En moyenne 1µL de l'extrait d'huile est dissout dans 5 mL de DCM avant être analysé au GC- MS.

6.2. Résultats

Cette technique a été appliquée aux trois huiles essentielles choisies dans ce travail et les chromatogrammes obtenus sont représentés sur la figure II-12.a, b et c. Le chromatogramme de l'huile essentielle de pin présente beaucoup plus de pics que ceux des deux autres huiles essentielles.

• Chromatogrammes obtenus pour les huiles essentielles « pin, lavande, orange douce »

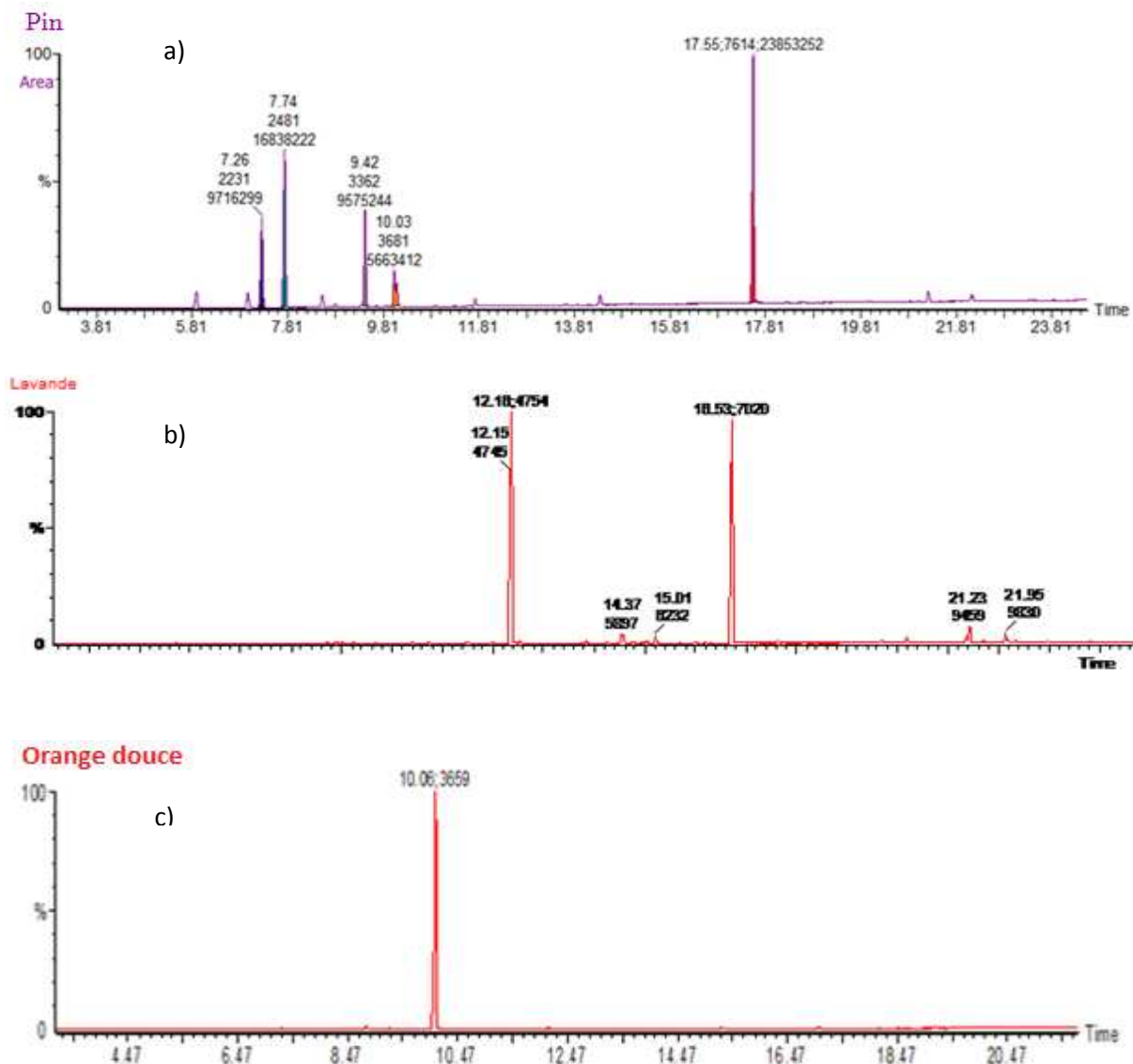


Figure II-12. Chromatogramme obtenu pour l'huile essentielle de a) pin b) lavande c) orange douce

Le chromatogramme (Figure II-12.a) présente le résultat de l'analyse de l'huile essentielle de pin. Le premier composant est apparu dès 5,81 minutes. Viennent ensuite une succession de pics de hauteur notable entre lesquels se placent des pics de très petite taille. Il y a en tout cinq pics importants, entre $t=7,26$ minutes et 17,56 minutes.

En observant le chromatogramme de l'huile essentielle de lavande (Figure II-12.b), on observe deux pics dominants apparus aux environs de 12,15 minutes et à 18,53 minutes. Nous avons obtenu également d'autres pics dont les amplitudes et les largeurs sont négligeables, tandis que l'huile essentielle d'orange douce (figure II-12.c) ne révèle qu'un seul pic qui apparaît à 10,06 minutes.

• Spectroscopie de masse des huiles essentielles (pin, lavande, orange douce)

A l'aide de cette méthode, nous avons pu identifier différents constituants des huiles essentielles. Nous montrons simplement une partie des résultats, car une seule figure ne peut pas inclure tous les pics obtenus. Plusieurs pics correspondent à une seule molécule. C'est ainsi que nous présentons pour chaque huile essentielle le spectre correspondant à une molécule.

Nous avons sélectionné le **camphène** dans l'huile essentielle de pin, qui correspond à 25,70% de l'ensemble des molécules de cette huile essentielle (Figure II-13.a). Pour l'huile essentielle de la lavande, c'est le **linalool**, qui correspond (Figure II-13.b) à une quantité de 48,40%. Tandis que l'huile essentielle d'orange douce possède 97,7% de **limonène**, ce qui explique les résultats obtenus par chromatographie en phase gazeuse (Figure II-13.c). Les pourcentages donnés correspondent à l'adéquation avec la base de données

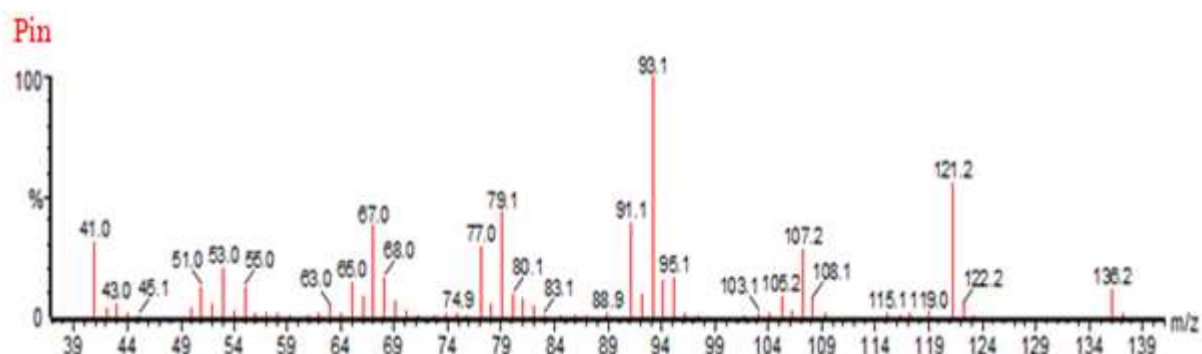


Figure II-13.a. Camphène, probabilité par rapport à la base de données 43, 8 %, quantité : 25, 70 %

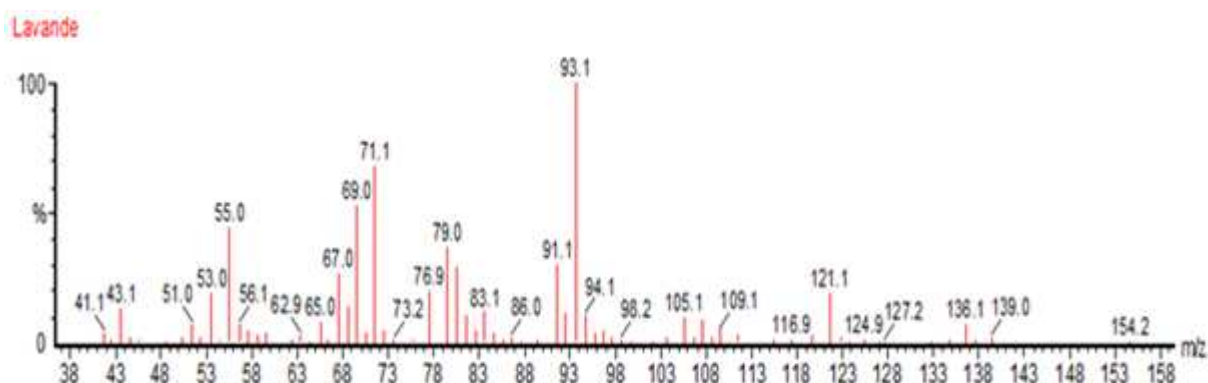


Figure II-13.b. Linalool, probabilité par rapport à la base de données 21, 7 %, quantité : 48, 40 %

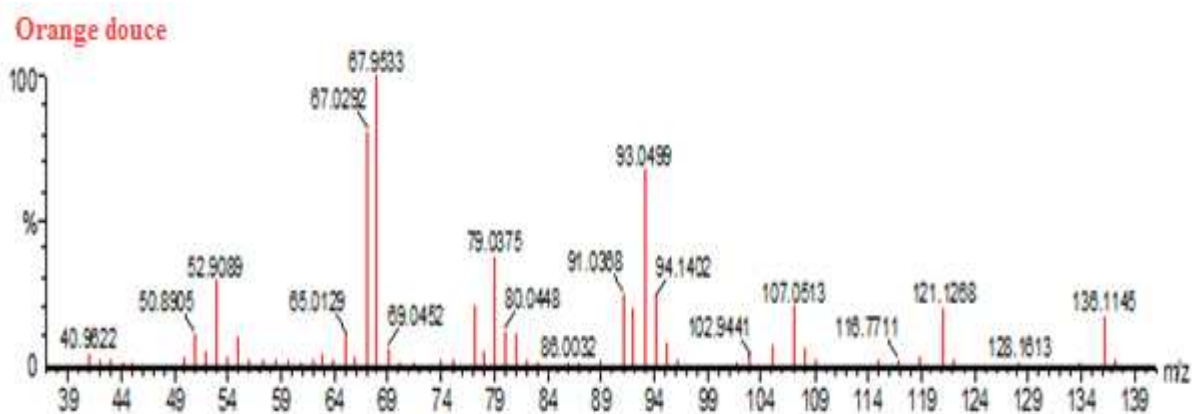


Figure II-13.c. Limonène, probabilité par rapport à la base de données 22, 6 %, quantité : 97, 7 %

Nous résumons dans le tableau II-4 les principaux composés correspondant aux molécules principales détectées dans les huiles essentielles de pin, de lavande et d'orange douce. Nous caractérisons la forme liquide afin de n'avoir à détecter que des molécules appartenant aux huiles essentielles utilisées. De plus, ceci nous permet d'étudier le vieillissement en cours de mesures.

Tableau II-4. Composants des huiles essentielles utilisées (pin, lavande, Orange douce) selon la Chromatographie en phase gazeuse

En gras : les molécules correspondant aux pics de hauteurs les plus importantes

Huiles essentielles	Compositions	Temps de rétention (min)
Pin	2-Norbornène	5,90
	Tricyclène	6,90
	alpha Pinène	7,30
	Camphène	7,74
	béta-Pinène	8,54
	3-Carène	9,43
	Limonène	10,05
	Bornéol	14,4
	Bornylacétate	17,6
	Caryophyllène	21,25
	alpha Caryophyllène	21,14
Lavande	Linalool	12,16
	Borneol	14,40
	alpha-terpineol	15,00
	Linalyl 2-aminobenzoate	16,55
	Caryophyllène	21,25
	béta-Farnesène	21,95
Orange douce	alpha Pinène	7,27
	béta Pinène	8,81
	Octanal	9,25
	Limonène	10,06
	Linalool	12,12
	Décanal	15,29
	Dodécanal	20,83

Notre deuxième préoccupation concernait l'évolution de la composition de l'atmosphère chargée d'huile essentielle lors de l'utilisation pour l'apprentissage du nez électronique. Nous avons donc effectué un prélèvement de deux gouttes toutes les heures, après bullage durant cinq heures, pour quatre concentrations : 5%, 10%, 20% et 30%. Nous avons suivi l'évolution de six composants pour les huiles essentielles de lavande et orange douce, et onze de l'huile essentielle de pin, beaucoup plus complexe. En ce qui concerne l'huile essentielle de pin pour les concentrations 5, 10 et 20%, on n'observe pas de variation notable du pourcentage des constituants au cours des 5 heures. Par contre, pour la concentration 30%, la proportion des molécules des composés 3 et 4 (alpha pinène et camphène, caractérisant l'odeur de pin) diminue drastiquement, tandis que, par compensation, le composé 9 Bornylacétate devient prépondérant (figure II-14.a). Les autres composés, varient peu, car leur proportion est faible devant les trois précédents.

comp1	2-Norbornène t=5,90
comp2	Tricyclène t=6,90
comp3	Alpha Pinène t=7,30
comp4	Camphène t=7,74
comp5	Beta-pinène t=8,54
comp6	3 Carène t=9,43
comp7	Limonène t=10,05
comp8	Borneol t=14,4
comp9	Bornylacetate t=17,6
comp10	Beta-Caryophyllène t=21,25
comp11	Alpha Caryophyllène t=21,14

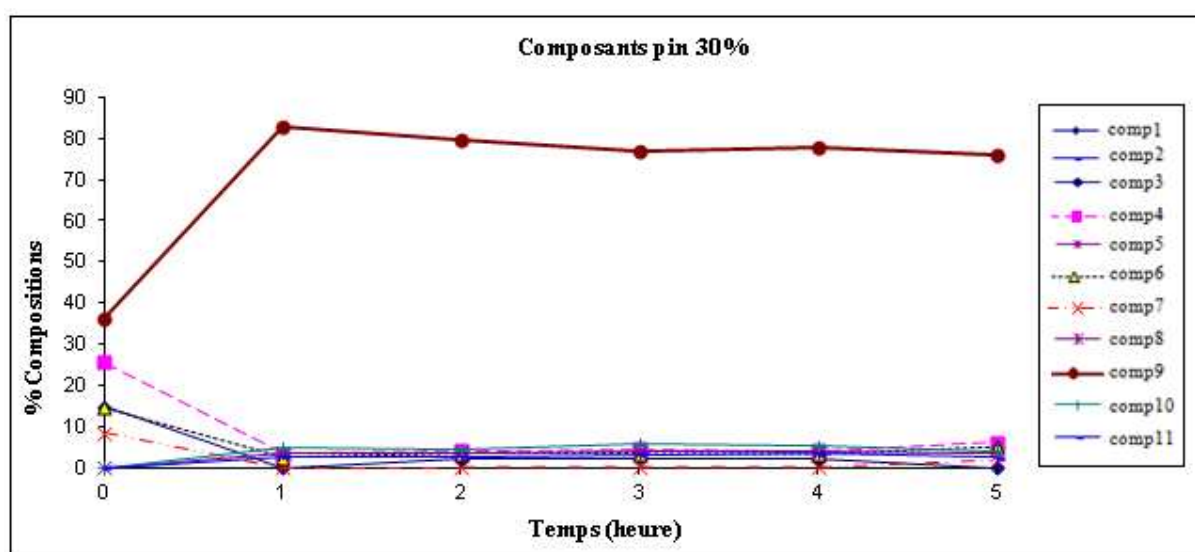


Figure II-14.a. Evaluation de la proportion de 11 composants de l'huile essentielle de pin

La suite de cette analyse, sur la composition des huiles essentielles de lavande et d'orange douce, ne montre pas de variation de quantité des composants les uns par rapport aux autres, quelle que soit la concentration étudiée (figure II-14.b et c). Ceci ne veut pas dire que le nombre de molécules dans l'air synthétique n'a pas diminué car ces résultats sont présentés en attribuant 100% à l'ensemble des composés testé, quelle que soit la composition de départ.

comp1	Linalool t=12,16
comp2	Borneol t=14,40
comp3	Alpha-terpinéol t=15,00
comp4	Lynalyl-2-aminobenzoate t=16,55
comp5	Caryophyllene t=21,25
comp6	Beta-Farnesène t=21,95

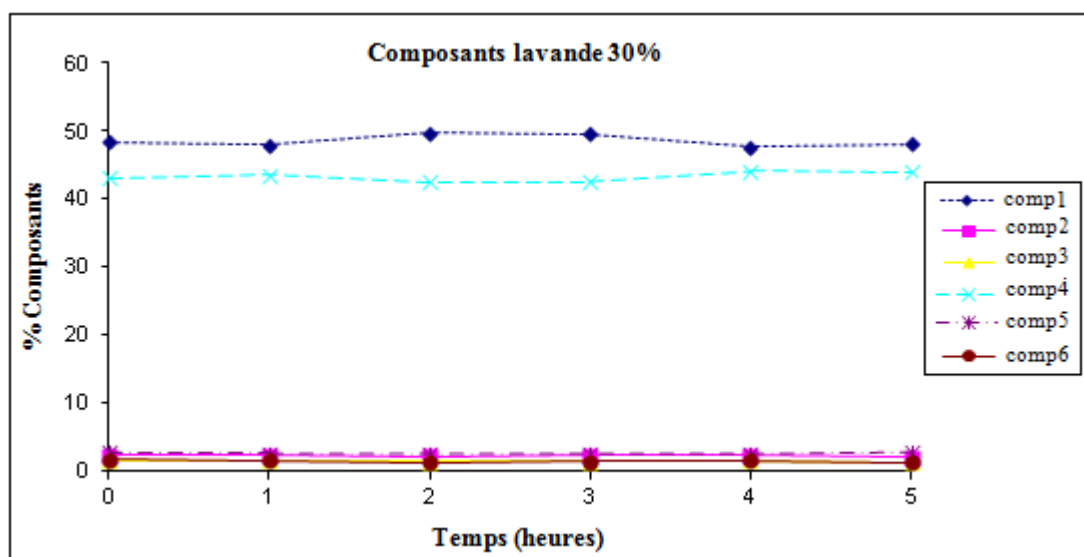


Figure II-14.b. Evaluation de la proportion de 6 composants de l'huile essentielle de lavande

comp1	Alpha Pinène t=7,27
comp2	Beta Pinène t=8,81
comp3	Octanal t=9,25
comp4	Limonène t=10,06
comp5	Linalool t=12,12
comp6	Décanal t=15,29
comp7	Dodécanal t=20,83

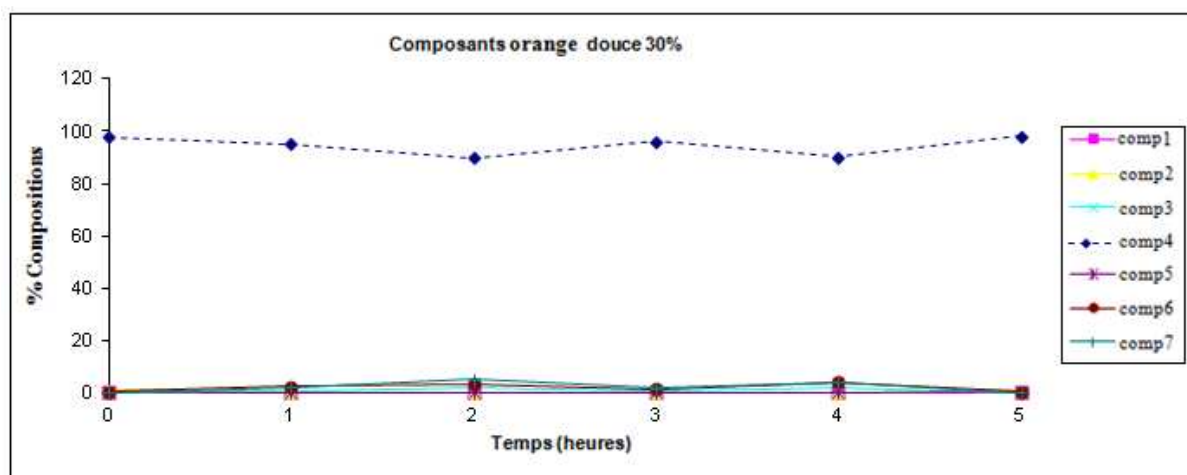


Figure II-14.c. Evaluation de la proportion de 7 composants de l'huile essentielle d'orange douce

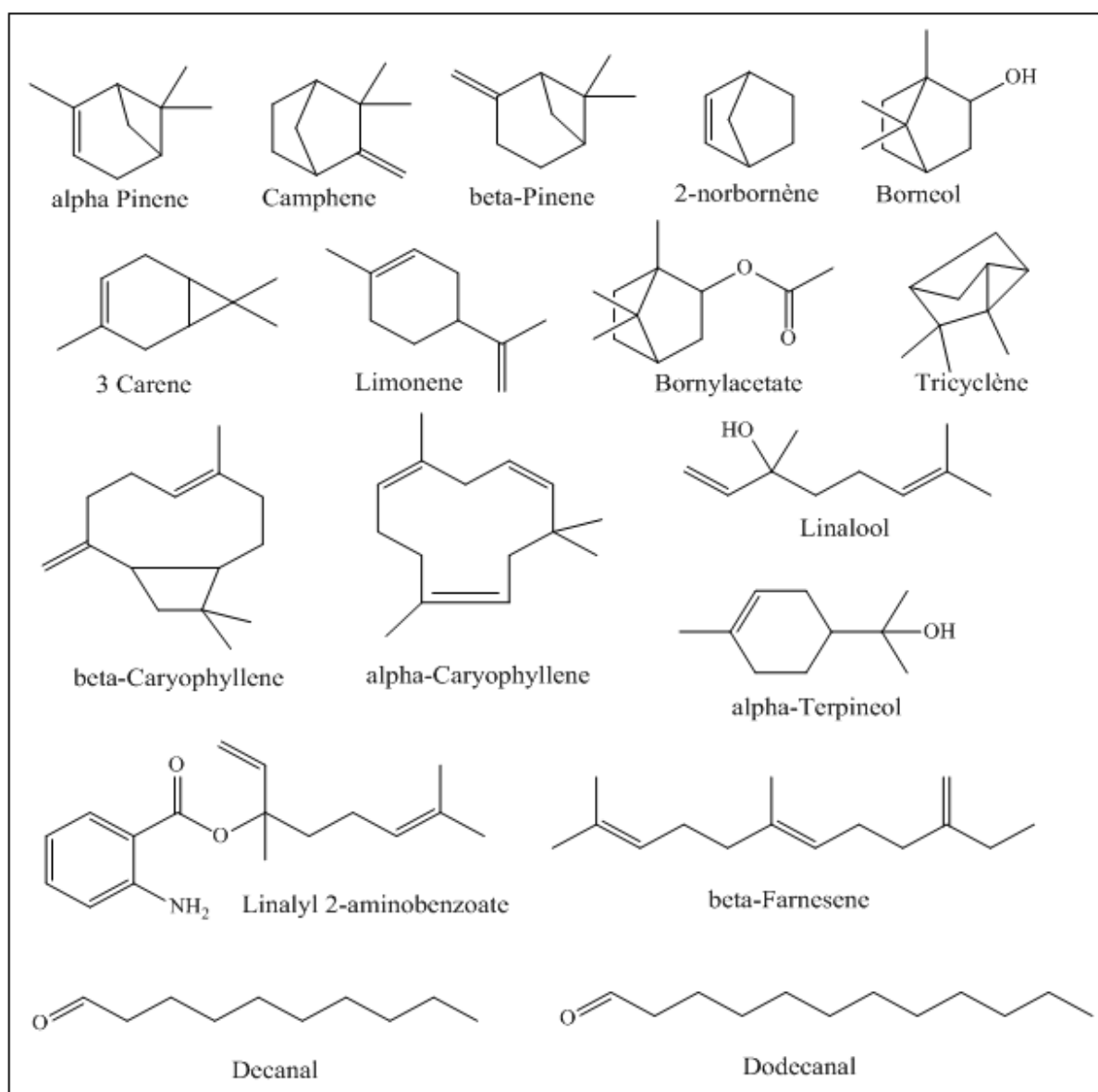


Figure II-15. Structure des molécules identifiées

7. Conclusion

La sélection de la composition de la matrice de capteurs a constitué une phase importante pour l'adaptation de notre nez électronique à l'application souhaitée. Ensuite, nous avons étudié et adapté le dispositif de mesure pour la fabrication d'atmosphère de composition contrôlée et une caractérisation rigoureuse et reproductible des capteurs. Ceci a nécessité de choisir les intensités d'odeur, le protocole de mesures, et donc la mise au point de l'ensemble du dispositif, y compris l'adaptation des programmes de commande et d'acquisition de mesures.

Enfin l'analyse physico-chimique nous a donné l'identification des molécules volatiles prépondérantes. Les molécules volatiles pouvant agir par diffusion en utilisant notre système. Il est évident que l'on peut retrouver certaines molécules dans plusieurs huiles essentielles. Néanmoins, nous pouvons dire que le limonène est prépondérant dans l'huile essentielle d'orange douce, et dans l'huile essentielle de lavande. Dans le cas de l'huile essentielle de pin ce sont le camphène et l'alpha pinène qui dominent. Ces deux molécules s'épuisent d'ailleurs vite lors de la caractérisation. Nous ne pouvons rien dire en ce qui concerne la lavande et l'orange douce.

Cela nous a amenés à prendre la décision impérative suivante : préparer un flacon neuf d'huile essentielle au début de chaque journée de mesures.

Nous sommes certains que les mêmes molécules sont diffusées durant une journée de mesures

**Chapitre III.
Caractérisation des
capteurs sous atmosphères
chargées d'huile essentielle
de pin**

III. Caractérisation des capteurs sous atmosphères chargées d'huile essentielle de pin

1. Introduction

Nous connaissons maintenant le protocole de mesure à adopter afin d'obtenir une caractérisation fiable des capteurs. Nous présentons dans ce chapitre la caractérisation sous huile essentielle de pin sous atmosphère sèche puis humide, à concentration variable, dont le domaine a été défini lors de l'analyse sensorielle.

2. Comportement des capteurs sous huile essentielle de Pin (sans humidité)

2.1. Comportement type d'un capteur

Une mesure faite sous une huile essentielle sans humidité se réfère tout simplement à une atmosphère sèche dont l'air synthétique est le gaz porteur bullant dans un flacon d'huile essentielle, et acheminé jusqu'à la chambre des capteurs. La concentration d'huile essentielle (HE) est contrôlée par l'ajout d'un flux d'air synthétique seul, en complément du flux total de 100 mL.min^{-1} .

De manière générale, la courbe de réponse des capteurs en présence des molécules d'huile essentielle se décompose en 3 parties différentes, selon l'exemple de la réponse du capteur SP-AQ1 (Figure III-1).

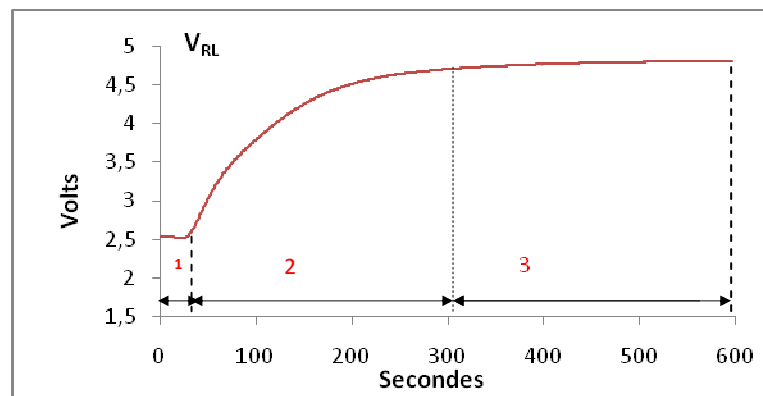


Figure III-1. Réponse du capteur SP-AQ1 à base d'oxydes métalliques sous HE

Les trois parties de la courbe de réponse des capteurs sont :

- Phase 1: palier correspondant à la valeur initiale après régénération sous air synthétique (air de référence) de chaque capteur. Cette valeur demeure quasi-constante durant environ 6 à 30 secondes, la réaction des capteurs commence lorsqu'un nombre suffisant de

molécules d'huile essentielle a atteint la surface sensible des capteurs. La valeur et la longueur (durée) de ce palier diffèrent d'un capteur à l'autre. D'autre part, cette valeur peut être légèrement différente pour un même capteur suivant les expositions gazeuses précédentes (dérive à court terme). Il est à noter que nous avons choisi les résistances de charge des capteurs de manière à avoir une réponse initiale d'environ 1 volt sous air de référence.

- Phase 2 : présente la partie transitoire (dynamique) de la réaction des capteurs, traduit par une augmentation d'amplitude de la réponse du capteur. La pente peut être forte, moyenne ou faible, selon la rapidité de réponse du capteur. Dans cette étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés au démarrage de cette phase transitoire, soit environ aux deux premières minutes de l'exposition gazeux.

- Phase 3 : traduit la stabilisation de la réponse des capteurs obtenue au bout de 3 à 5 minutes de mesure. Elle donne la valeur maximale stabilisée pour la concentration de gaz correspondante.

L'augmentation de la conductance des capteurs, évaluée en termes de tension aux bornes de la résistance de charge V_{RL} lors de l'exposition aux molécules des huiles essentielles, indique un comportement de type réducteur.

2.2. Réponses temporelles des capteurs

Nous constatons que tous les capteurs répondent bien à l'huile essentielle de pin, à l'exception du capteur TGS2602. Les résultats sont encourageants puisque les capteurs montrent une bonne sensibilité dès la faible concentration de 1% HE (1% d'huile essentielle de pin + 99% d'air synthétique). Ensuite, nous obtenons des réponses exploitables jusqu'à une concentration de 7% HE. Au-delà de cette concentration, les réponses de la plupart des capteurs sont saturées : on n'observe plus alors de variation significative de la phase stabilisée du capteur lorsque la concentration augmente. Cette gamme de concentration en huile essentielle de pin est confortée par les résultats obtenus par le jury de nez [164,165]: 1 à 7% HE par pas de 1%.

La figure III-2 montre les réponses temporelles de tous les capteurs pour une exposition de 5% HE durant 10 minutes.

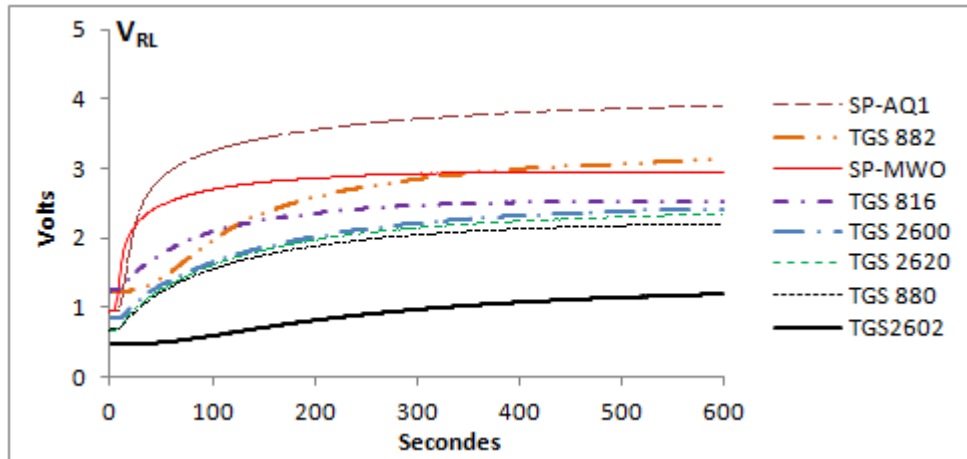


Figure III-2. Réponses de l'ensemble des capteurs sous huile essentielle de pin à 5% HE

On voit que les valeurs initiales (palier 1) sont légèrement différentes d'un capteur à l'autre. Ceci provient de l'amorce de la réaction des capteurs aux premiers tests d'entraînement aux huiles essentielles, qui subissent une dérive à court terme plus ou moins importante. Les parties dynamiques ont des allures différentes (montée de la courbe), et les parties stabilisées montrent des amplitudes de réponses plus ou moins grandes.

Ainsi, les capteurs FIS (capteur SP-AQ1, capteur SP-MWO) et le capteur TGS2620 présentent des réactions rapides. Les capteurs TGS816, TGS880, et TGS882 ont des réponses transitoires « moyennes » tandis que les capteurs TGS2600 et TGS2602 ont des réponses lentes. Il est à noter que l'amplitude de la réponse du capteur TGS2602 est négligeable, et ne peut pas être exploitée dans la suite de ce travail : nous étudierons donc les réponses des sept autres capteurs dont la variation de la réponse temporelle est appréciable, quelle que soit la concentration. Le tableau III-1 présente les durées des trois parties de réponses des capteurs : début de mesure, partie transitoire et partie stabilisée pour toutes les concentrations. On note que les deux capteurs FIS (SP-MWO et SP-AQ1) atteignent la partie stabilisée plus rapidement que les autres capteurs (Figaro), celle-ci est associée à une durée de la phase transitoire plus faible.

Les capteurs TGS880, TGS2620 et SP-AQ1 ont des comportements types représentatifs de l'ensemble des capteurs choisis. Nous présenterons principalement les résultats de ces trois capteurs dans ce chapitre.

Tableau III-1. Temps de réponse des capteurs

Capteurs	Temps de réponses des capteurs pour toutes les concentrations (%HE de pin) en [s]		
	Phase 1 (palier)	Phase 2 (transitoire)	Phase 3 (stabilisée)
TGS2602	49 à 57	58 à 250	>350
TGS882	21 à 29	30 à 400	>400
TGS2620	16 à 23	24 à 400	>400
TGS816	15 à 22	23 à 300	>400
TGS2600	10 à 18	19 à 450	>450
SP-AQ1	13 à 17	18 à 180	>180
SP-MWO	8 à 14	15 à 200	>200
TGS880	10 à 16	16 à 380	>420

2.3. Réponses temporelles des capteurs en fonction de la concentration d'huile essentielle

Les figures III-3 illustrent la variation des réponses de ces trois capteurs en fonction des différentes concentrations d'huile essentielle choisies (1% à 7% HE de pin). La valeur initiale a été reportée à 1V pour toutes les réponses afin de pouvoir mieux comparer l'influence des concentrations sur les réponses temporelles des capteurs.

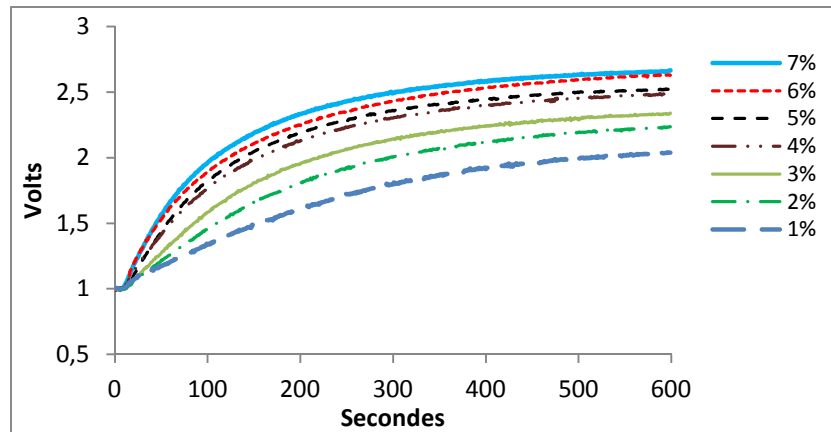


Figure III-3.a. Réponses temporelles du capteur TGS880

En ce qui concerne le capteur TGS880 (Figure III-3.a.), la réponse temporelle possède une bonne variation d'amplitude, même à faible concentration. Les réponses temporelles à 1%, 2%, 3% et 4% sont bien détachées les unes des autres. La durée de la phase transitoire est importante, la phase de stabilisation n'est obtenue qu'à la fin de la mesure (600 secondes).

Le capteur TGS2620 (Figure III-3.b.) présente une durée de la partie transitoire plus courte que le capteur précédent, ce qui entraîne une partie stabilisée plus apparente. La variation d'amplitude est du même ordre que celle du capteur TGS880. Par contre, les différentes réponses temporelles sont resserrées, avec des différences de juxtaposition entre les parties transitoires et les parties stabilisées. Par exemple, la réponse temporelle à 4% HE de pin possède une phase transitoire proche de celles à 5% et 6% HE, alors que sa phase stabilisée est proche de 2% et 3% HE.

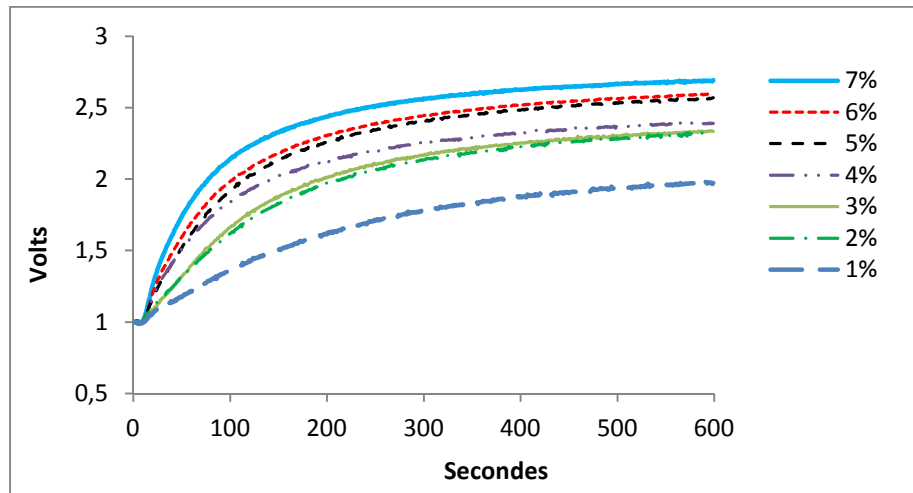


Figure III-3.b. Réponses temporelles du capteur TGS2620

Ce sont ces différences qui vont permettre une bonne distinction de la concentration grâce à une bonne sélection des paramètres représentatifs. Ces paramètres doivent être extraits de toutes les phases de la courbe de réponse, pour être exploités avec succès par l'analyse de données.

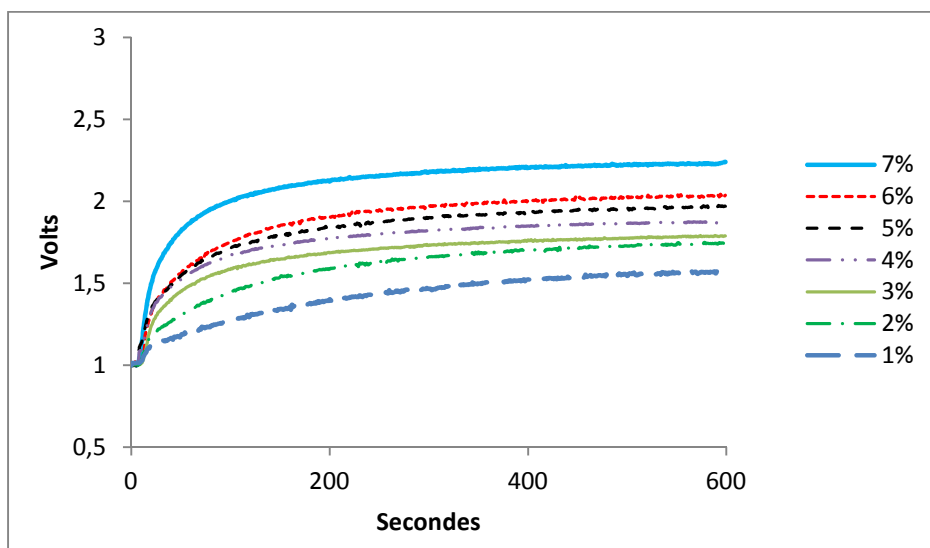


Figure III-3.c. Réponses temporelles du capteur SP-AQ1

La réponse temporelle du capteur SP-AQ1 (Figure III-3.c.) présente la phase transitoire la plus rapide (de même que le capteur SP-MWO). Les phases transitoires sont distinctes les unes des autres (sauf pour le début des réponses à 4%, 5%, 6%), les phases stabilisées sont toutes bien séparées. Ce capteur présente aussi une bonne variation d'amplitude pour toutes les concentrations, les parties stabilisées sont bien distinctes.

Ces représentations des réponses temporelles de ces trois capteurs ont permis de constater les différences existant d'un capteur à l'autre, aussi constatées sur les réponses temporelles des autres capteurs utilisés dans cette étude.

On voit bien l'importance des deux phases de la réponse temporelle, notamment de la phase transitoire. Ceci nous a incités **à étudier la courbe dérivée de la réponse temporelle**, afin d'obtenir des paramètres bien caractéristiques de cette partie dynamique permettant d'identifier la concentration réelle d'une atmosphère **le plus rapidement possible**.

3. Filtrage des réponses temporelles

3.1. Bruit sur les réponses des capteurs à base d'oxydes métalliques

L'échange des molécules entre les couches sensibles des capteurs à base d'oxydes métalliques et les atmosphères introduites dans la cellule de mesures provoque des sauts erratiques de courant autour d'une valeur moyenne, qui représente le signal utile. Il existe également des bruits générés par le circuit électrique de mesure (alimentation, acquisition numérique,...). Une autre source importante de bruit est la méthode de bullage utilisée pour générer l'atmosphère chargée de molécules volatiles issues des huiles essentielles.

L'ensemble de ces perturbations crée un bruit qui s'additionne à la réponse propre du signal. Cependant l'amplitude de ce bruit est faible (10mV) comparée à l'amplitude du signal de mesure (1 à 5V).

La figure III-4.a présente la réponse temporelle du capteur SP-AQ1 pour 5% HE. On voit bien que la courbe présente un aspect faiblement denté. Nous présentons un agrandissement de ce tracé dans les trois zones importantes de la réponse du capteur (initiale, dynamique, stabilisée) qui met bien en évidence ce problème de signal bruité. En ce qui concerne les phases initiale et stabilisée, ces perturbations ne sont pas gênantes, un simple moyennage suffit à traiter la réponse du capteur [166,150]. Par contre, l'exploitation de la phase dynamique nécessite notamment l'étude de la courbe dérivée de la réponse temporelle du capteur.

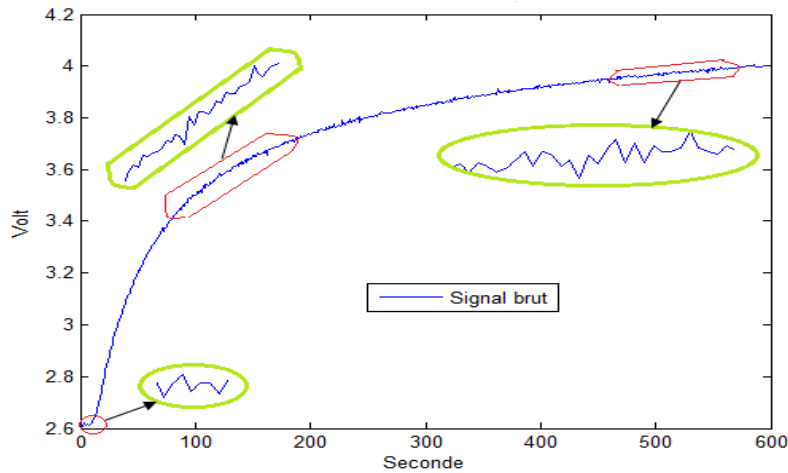


Figure III-4.a. Mise en évidence du bruit sur le signal de réponse temporelle du capteur SP-AQ1 pour 5% HE

En dérivant la courbe « brute », on obtient un signal très bruité (Figure III- 4.b), dont on ne peut pas définir correctement les caractéristiques. Par exemple ces courbes dérivées doivent présenter un maximum d'amplitude, correspondant au maximum de la convergence de la partie dynamique, qui se produit dans les premières 120 secondes pour tous les capteurs. Ce pic est intéressant à dégager, d'autant plus que l'allure de la partie dynamique varie d'un capteur à l'autre (Figures III-2 et III-3), et aussi pour un seul capteur en fonction de la concentration.

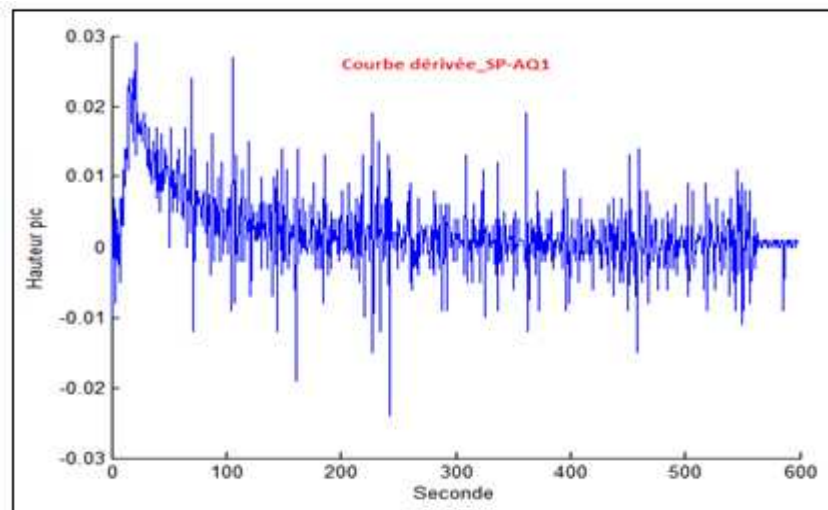


Figure III-4.b. Courbe dérivée de la réponse temporelle brute du capteur SP-AQ1 pour 5% HE

Pour obtenir une meilleure exploitation de ces courbes dérivées, nous avons décidé d'appliquer un filtrage sur le signal numérisé de la réponse temporelle de nos capteurs.

3.2. Filtrage des signaux du capteur

Le filtrage est une étape essentielle dans une chaîne d'acquisition de données, car il nous permet d'éliminer les bruits parasites, qui empêchent l'exploitation correcte des données.

Nous avons choisi d'utiliser des filtres numériques, programmes obtenus à partir d'un algorithme de calcul, qui ont pour avantage de pouvoir être implémentés dans l'unité de traitement informatique. L'avantage du filtre numérique par rapport au filtre analogique est donc son immatériabilité : il est insensible aux conditions d'utilisation, et de plus, il est aisément adaptable à chaque capteur.

Les critères de choix du filtre numérique correspondent à la meilleure élimination des bruits, en respectant l'allure du signal brut, **sans déformations, décalages ou atténuations**. De plus le filtre choisi doit être efficace pour un capteur donné, quelle que soit la concentration.

Nous avons essayé plusieurs types de filtres, tout en respectant les conditions imposées sur chacun de ces filtres. Tout d'abord, nous avons choisi des filtres simples, non récurrents (moyenne mobile).

Nous avons ensuite utilisé des filtres de type récursif (à réponse impulsionnelle infinie) à l'aide du logiciel Matlab : les fonctions de ces filtres sont déjà prédéfinies. Nous avons sélectionné les filtres « Butterworth, Chebychev, elliptique (ou Cauer) ».

En général, on doit entrer l'ordre du filtre N , et la fréquence de coupure ω_n . Le logiciel utilisé (Matlab) détermine alors les coefficients du filtre numérique choisi.

3.2.1. Filtre à moyenne mobile

La moyenne mobile (ou moyenne glissante) est un type de filtre basé sur le calcul de moyennes statistiques.

La technique est simple : on remplace chaque point de mesure par la moyenne d'un ensemble de points, composé de ce point et d'un nombre à déterminer de points voisins. Cette moyenne est donc calculée de façon itérative. Elle est généralement utilisée comme méthode de lissage de signal, car opérant une moyenne sur un certain nombre de points voisins, elle permet d'atténuer les variations brusques de la réponse.

Nous avons utilisé la formule suivante :

$$y[n] = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} y[n-k] = y[n-1] + \frac{y[n] - y[n-1]}{N} \quad \text{Equation III-1}$$

Avec $y[n]$ = la sortie d'indice n

N = le nombre de points moyennés choisi

k = le paramètre d'itération.

Dans notre étude, nous avons pris deux valeurs du nombre de points moyennés ($N=5$ et $N=10$ points), et nous avons appliqué ce filtre sur les réponses du capteur SP-AQ1 pour les deux concentrations extrêmes (1% et 7% HE).

Les figures III-5.a et c présentent les réponses temporelles brutes et moyennées (à 5 points et à 10 points) à 1% HE et 7% HE du capteur SP-AQ1, tandis que les figures III-5.b et d présentent les courbes dérivées de ces réponses temporelles. Nous avons choisi de présenter ces courbes sur un demi-domaine de temps de mesure (0 à 300 secondes), afin de bien distinguer l'effet des différents moyennages au niveau du pic.

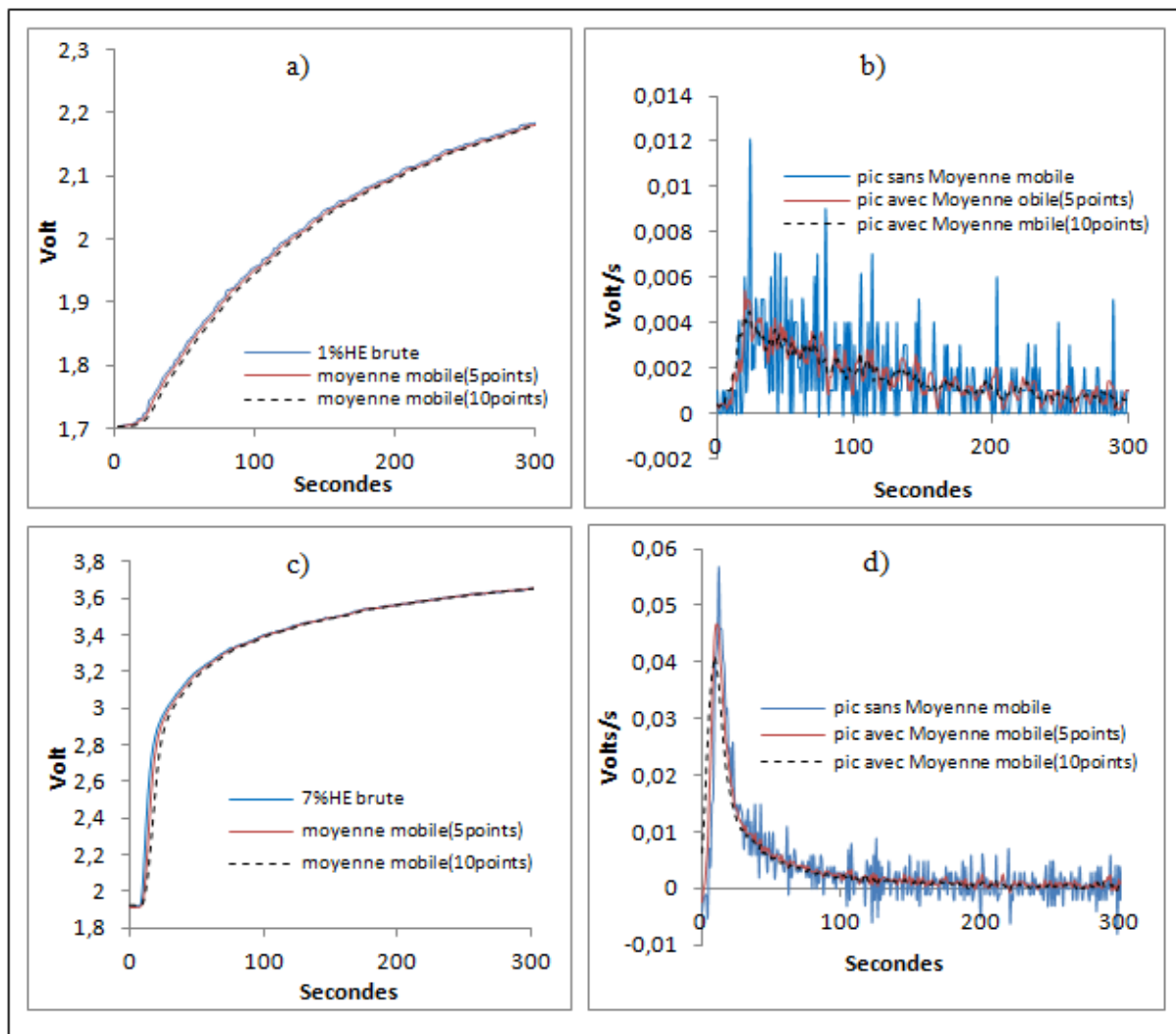


Figure III-5. Courbes temporelles et dérivées du capteur SP-AQ1 à 1% (a, b) et à 7% HE (c, d)

En observant la figure III-5.a (concentration = 1%) il y a toujours la présence de petits bruits sur les courbes temporelles après l'utilisation du filtre à moyenne mobile de 5 points ou 10 points. Ces bruits sont répercutés sur les courbes dérivées selon la figure III-5.b.

Sur la figure III-5.c (concentration = 7%), ces réponses temporelles brutes et moyennées ne présentent pas beaucoup de bruit. Par contre, on observe une différence plus nette que pour 1% HE des parties transitoires. Cette différence est répercutée sur les courbes dérivées des réponses temporelles (Figure III-5.d), avec une hauteur du pic qui diminue quand N augmente, accompagnée d'un déplacement systématique du pic en fonction du temps.

Le choix de N doit donc répondre dans notre cas à deux compromis : choisir N grand pour éliminer le plus de bruit possible dans la phase stabilisée, mais pas trop grand pour ne pas atténuer l'évolution de la phase initiale dynamique.

Malheureusement, quand les points à moyenner se situent juste avant ou après le pic de la courbe dérivée, le moyennage des valeurs entraîne automatiquement une diminution de la valeur maximale du pic, et donc une erreur d'estimation, non contrôlable, d'un capteur à l'autre ou d'une concentration à l'autre. Ceci entraîne aussi une avance temporelle du maximum du pic sur les courbes filtrées par rapport à la courbe brute.

De plus, il faut attendre un certain temps lié au nombre N de points choisis pour le calcul de la moyenne glissante, ce qui décale légèrement en fonction du temps la réponse temporelle filtrée et pénalise notre désir de travailler en temps réel.

Nous ne retenons pas ce type de filtre puisqu'il agit de manière importante sur un paramètre caractéristique de la réponse que nous souhaitons étudier : « la hauteur du pic » de la courbe dérivée.

3.2.2. Filtre récursif

Afin de prendre en compte le critère « temps réel », nous avons donc choisi plusieurs types de filtre récursif. La particularité de ces filtres est que leur sortie dépend à la fois du signal d'entrée et du signal de sortie antérieurs selon la formule suivante :

$$y[n] = \sum_{h=1}^M b_h x[n-h] + \sum_{k=1}^N a_k y[n-k] \quad \text{Equation III- 2}$$

Avec $y[n]$ = la sortie d'indice n (soit à n secondes, car la fréquence de mesure est de 1s)

$x[n]$ = l'entrée d'indice n

N= nombre de sorties précédentes utilisées (ordre du filtre)

M = nombre d'entrées précédentes utilisées.

a_k, b_h = coefficients du filtre à déterminer en fonction du type de filtre utilisé et de ses caractéristiques (ordre, fréquence de coupure).

La fréquence utile du signal représentatif de la réponse temporelle du capteur est très faible. C'est pourquoi nous pouvons choisir une fréquence de coupure du filtre très basse, avec une pente de coupure la plus raide possible, et un gain constant afin d'obtenir une courbe filtrée la plus proche possible de la courbe réelle.

Dans le cas des filtres numériques, on travaille avec la fréquence de coupure réduite f_c soit f_c/f_e , f_e étant la fréquence d'échantillonnage, qui doit être supérieure ou égale à deux fois la fréquence maximale du signal (Théorème de Shannon). Ceci dans le but de pouvoir restituer le signal sans trop de déformation.

La fréquence de coupure normalisée appartient donc à l'intervalle $[0 ; f_{\max}/f_e] = [0 ; 0,5]$. On peut aussi parler de pulsation normalisée $\omega_n = \omega_c/\omega_e = f_c/f_e$. Nous avons choisi de travailler dans la gamme de pulsations normalisées 0,08 à 0,38. On ne peut pas descendre plus bas que 0,08, car certains signaux rapides (obtenus à haute concentration HE) seraient altérés.

Nous rappelons que le filtre appliqué à un capteur doit être efficace pour toutes les concentrations utilisées. Afin de voir l'effet de chaque filtre sur nos signaux temporels et dérivés, nous avons testé différentes caractéristiques de filtre : ordre $N=2 ; 4 ; 6 ; 8$ et pulsation normalisée $\omega_n=0,08 ; 0,2 ; 0,38$, pour chaque capteur à différentes concentrations, en portant une attention particulière aux concentrations extrêmes. Nous avons choisi de travailler en premier avec un filtre numérique de Butterworth, ensuite les filtres Chebychev et elliptique ont été étudiés afin d'effectuer un choix éclairé.

3.2.2.1. Filtre numérique de Butterworth

Un filtre Butterworth présente un gain quasi-constant de l'ordre de l'unité, mais sa pente de coupure est faible. Nous avons choisi l'ordre du filtre dans une gamme allant de 2 à 8, sachant que l'augmentation de l'ordre augmente la pente de coupure, mais malheureusement introduit des oscillations dans la bande passante.

Nous avons étudié l'effet sur les signaux temporels de plusieurs filtres Butterworth différant par leur ordre, ou, pour un même ordre, différant par la valeur de la fréquence de coupure. On remarque que, dans tous les cas, la réponse temporelle filtrée suit fidèlement la réponse temporelle brute. La figure III-6 présente la superposition des signaux brut et filtré

dans les cas $N=2$, $\omega_n=0,08$; $N=2$, $\omega_n=0,2$; $N=8$, $\omega_n=0,08$ et enfin $N=8$, $\omega_n=0,2$ pour une concentration intermédiaire de 5% HE et le capteur SP-AQ1.

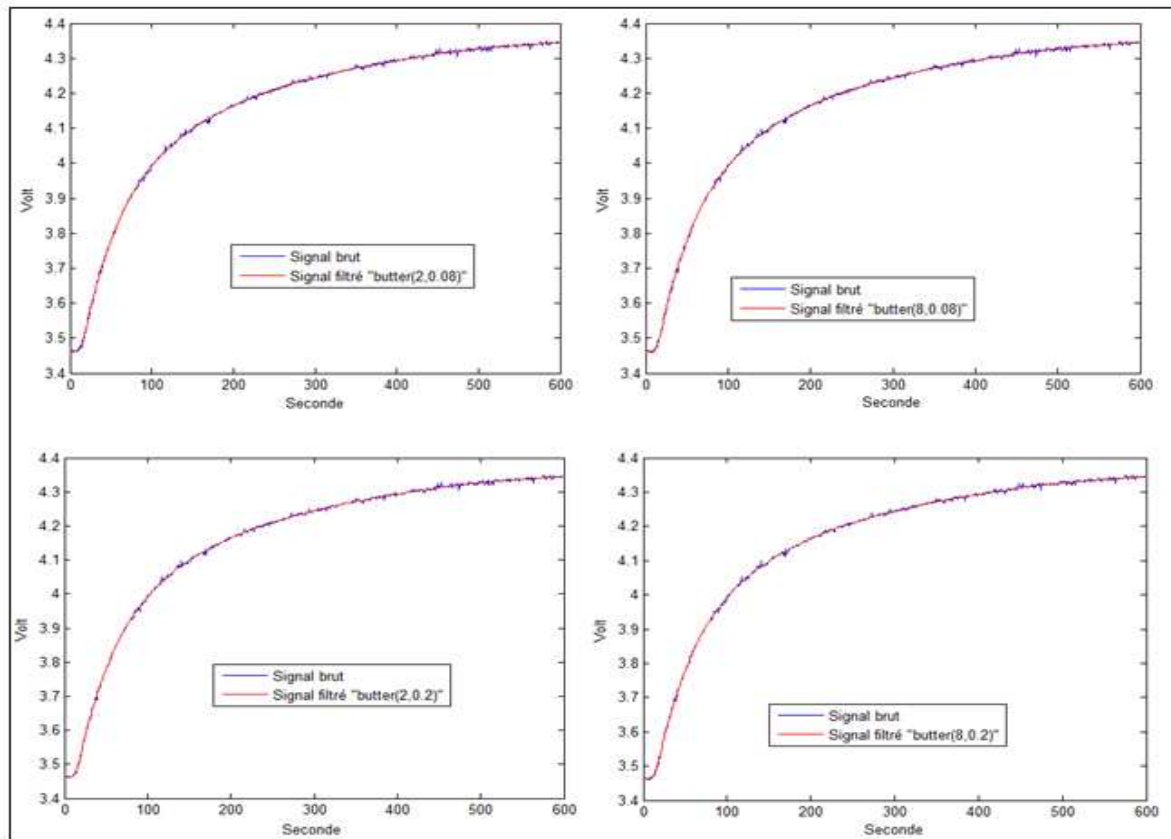


Figure III- 6. Courbes brutes et filtrées représentant les signaux à 5% HE du capteur SP-AQ1 pour différentes caractéristiques du filtre butterworth

Quel que soit l'ordre et la fréquence de coupure utilisés dans le filtre Butterworth, les courbes filtrées suivent les courbes originales. Ce type de filtre ne déforme pas l'allure, il respecte donc la condition souhaitée.

L'apport de ces filtres à l'obtention d'une courbe dérivée représentative et exploitable permettra le choix définitif des caractéristiques du filtre.

Rappelons que le filtre est choisi pour un capteur et toutes les concentrations d'huile essentielle utilisées. Le choix du filtre peut varier d'un capteur à l'autre, selon la rapidité de la réponse lors de la phase dynamique. Mais la rapidité de la réponse dynamique croît pour un même capteur avec la concentration en huile essentielle.

La figure III-7 présente les résultats bruts et filtrés calculés pour $N=2$, et différentes pulsations de coupure normalisées ω_n (0,08 ; 0,2 ; 0,38). Pour la pulsation la plus faible, le pic est bien apparent, de hauteur de l'ordre de $4 \cdot 10^{-3}$, il y a peu de bruit. Pour la fréquence suivante, il y a plus de bruit, ce qui entraîne une interrogation sur la place du pic et sa hauteur,

qui est supérieure au cas précédent (environ 5.10^{-3}). Ce phénomène est accentué dans le cas de $\omega_n=0,38$. Nous excluons cette dernière valeur de pulsation.

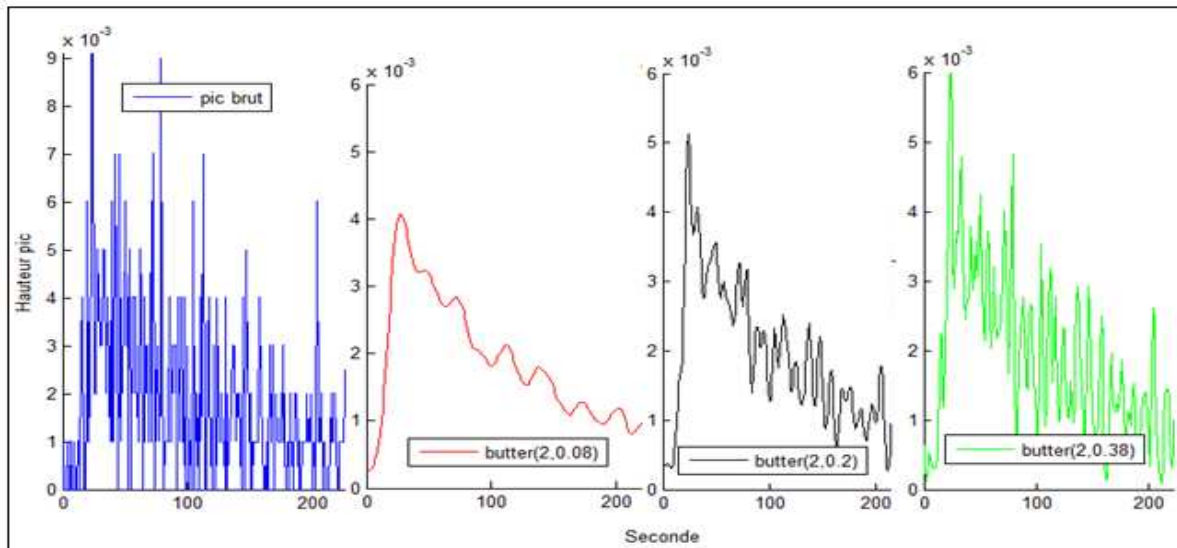


Figure III- 7. Courbes dérivées brute et filtrées avec $N=2$ et $\omega_n=0,08$; $0,2$; $0,38$ du capteur SP-AQ1 à 1% HE

Nous avons ensuite testé l'effet de l'ordre du filtre. En utilisant $N=4$; 6 ; puis 8 , nous retrouvons la même allure de courbe que dans le cas $N=2$ (Figure III-8 ; $N=6$, $\omega_n=0,08$; $0,2$). Les valeurs de hauteur de pic sont identiques à celles obtenues pour $N=2$. L'un des résultats est présenté sur la figure III-8 dans le cas : $N=6$, $\omega_n=0,08$ ou $0,2$.

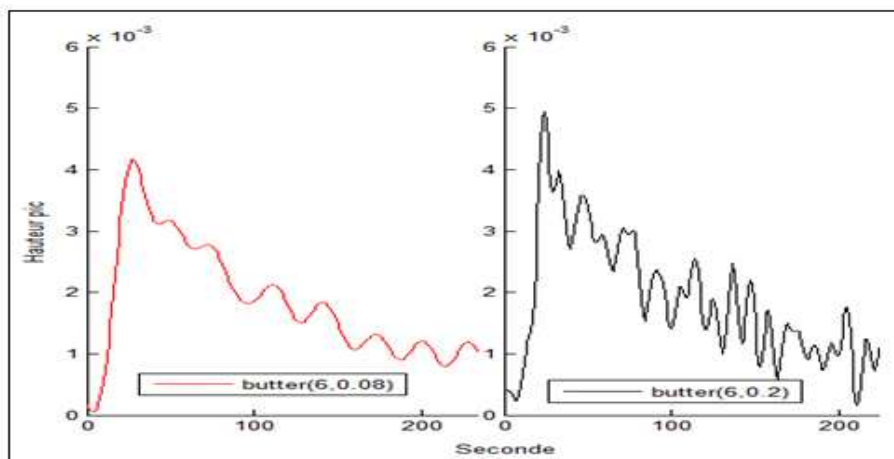


Figure III-8. Courbes dérivées filtrées avec $N=6$, $\omega_n=0,08$ ou $0,2$ du capteur SP-AQ1 à 1% HE

Pour faire le choix définitif du filtre, il faut s'assurer qu'il est efficace pour toutes les concentrations utilisées. Nous avons réalisé la même étude sur la réponse du capteur à la

concentration la plus élevée (7% HE de pin). Pour cette dernière concentration, l'amplitude de la réponse temporelle est nettement plus élevée que pour 1% HE : la courbe dérivée est donc plus nette, moins entachée de bruit. Les déterminations des différentes caractéristiques sont plus aisées.

La même étude est réalisée sur la réponse du capteur SP-AQ1 à la concentration la plus élevée (7% HE de pin). La figure III-9 présente ces résultats obtenus en utilisant le filtre $N=2$, $\omega_n=0,08$, puis $\omega_n=0,2$, et enfin $\omega_n=0,38$. On observe une meilleure définition du pic, aussi bien pour $\omega_n=0,08$ que pour les deux autres valeurs $\omega_n=0,2$ et $\omega_n=0,38$. D'autre part, la hauteur du pic est du même ordre (environ $45 \cdot 10^{-3}$) pour les deux derniers filtres, tandis qu'elle est légèrement inférieure pour $\omega_n=0,08$, et le sommet du pic est légèrement aplati. Ce dernier filtre a donc un effet trop important. De même que pour la concentration 1%, les signaux présentés pour les 4 différents ordres ($N=2 ; 4 ; 6 ; 8$) sont pratiquement identiques.

En comparant les résultats obtenus pour les deux concentrations extrêmes, nous choisissons le filtre **Butterworth $N=2$, $\omega_n=0,2$ pour le capteur SP-AQ1.**

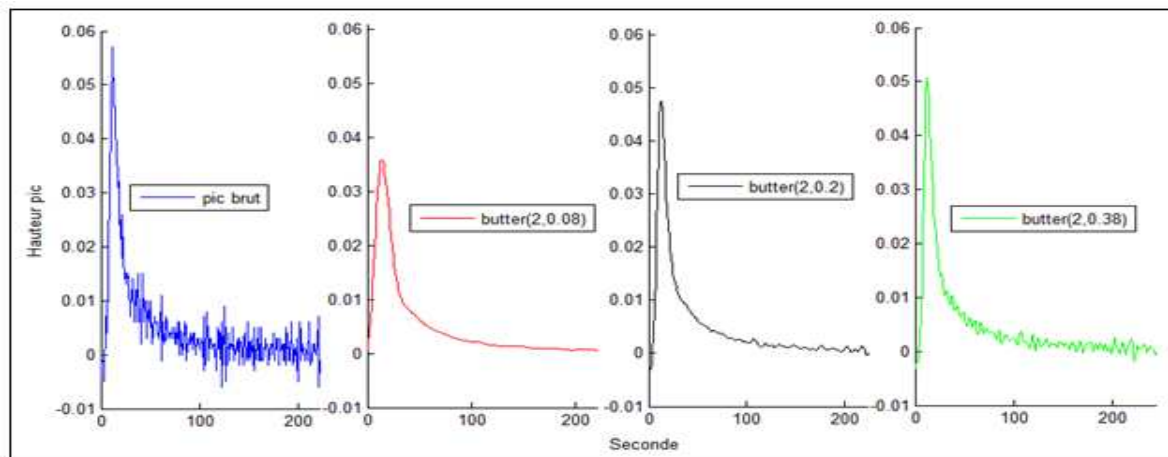


Figure III-9. Courbes dérivées brute et filtrées avec $N=2$, $\omega_n=0,08 ; 0,2 ; 0,38$ du capteur SP-AQ1 à 7% HE

Pour conclure, nous présentons sur la figure III-10 les courbes superposées entières temporelles et dérivées, brutes et filtrées du capteur SP-AQ1 pour les deux concentrations extrêmes et le filtre Butterworth choisi $N=2$, $\omega_n=0,2$. Dans les deux cas, le filtre apporte une bonne atténuation du bruit, en permettant l'exploitation de la phase dynamique de la réponse du capteur. Sur ces figures, nous avons placé des agrandissements partiels de la superposition courbe brute-courbe filtrée dans le cas des réponses temporelles du capteur SP-AQ1. On constate que la courbe filtrée est fidèle à l'allure de la courbe d'origine.

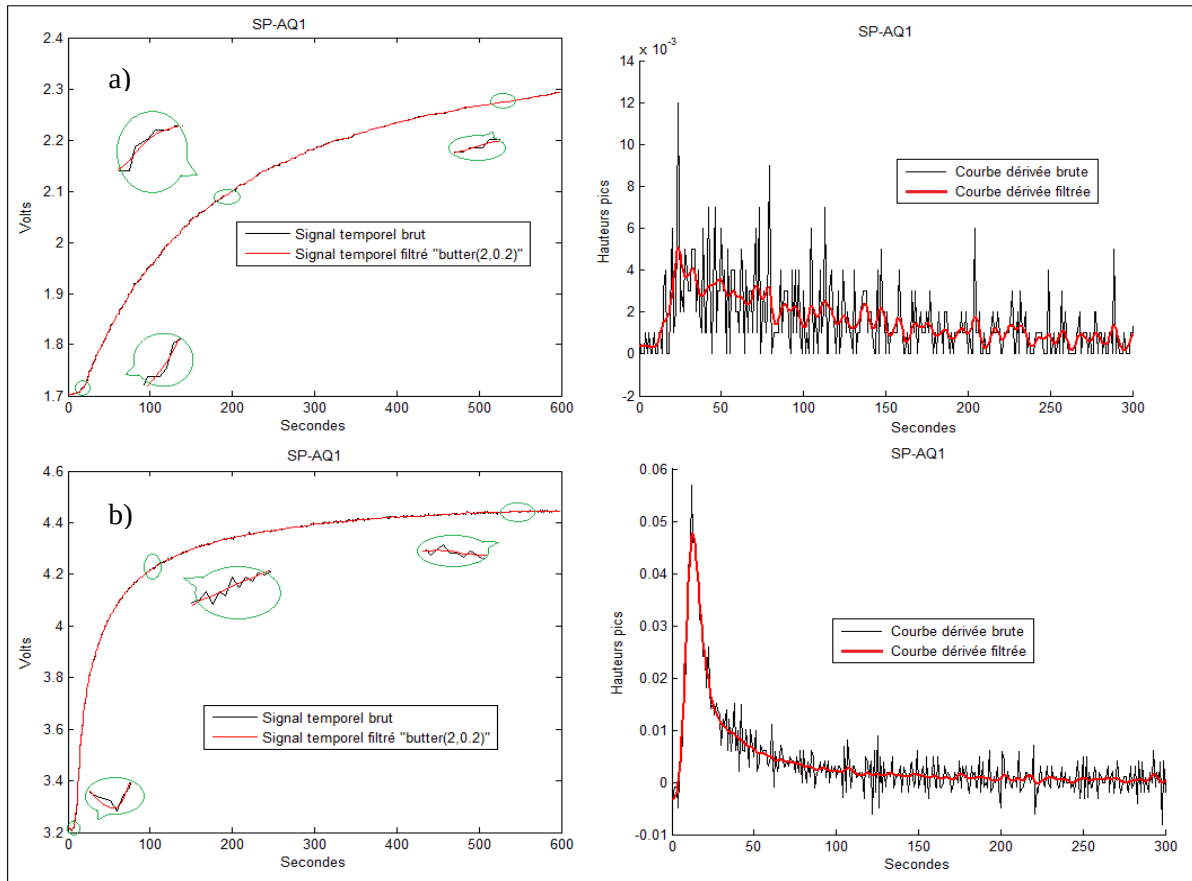


Figure III-10. Filtre Butterworth ($N=2$, $\omega_n=0,2$) appliqué à la réponse temporelle, et courbe dérivée correspondant : capteur SP-AQ1 à a) 1% HE et b) 7% HE

En utilisant le filtre Butterworth ($N=2$, $\omega_n=0,2$), nous obtenons des courbes dérivées exploitables aussi bien en réponse faible (1% HE) qu'en réponse élevée (7% HE). Le bruit est nettement atténué tout en conservant la hauteur de pic proche de la vraie valeur correspondant à la courbe dérivée brute, sans déplacement temporel.

3.2.2.2. Filtre Chebychev

Nous avons testé cette famille de filtres parce que ceux-ci sont caractérisés par une pente de coupure assez raide, pouvant permettre d'obtenir une réduction de bruit plus importante. Il existe deux types de filtres (Chebychev de type 1 ou direct, Chebychev de type 2 ou inverse).

Le filtre de Chebychev direct (type 1) est assez largement utilisé dans les applications où l'ondulation ne pose pas de problèmes, car la courbe de réponse en bande passante de ce filtre présente un certain nombre d'ondulations. La valeur maximale de ces ondulations est un paramètre de conception du filtre : plus elle est importante, plus le filtre est sélectif car sa pente est plus raide hors bande passante.

Le filtre de Chebychev de type 2 (inverse) présente une atténuation monotone en bande passante, comme le filtre de Butterworth, mais son comportement présente des ondulations en bande atténuée.

Par souci de comparaison, nous les avons testés également sur les mêmes réponses du capteur SP-AQ1 vues précédemment. Dans un premier temps, nous avons testé le filtre Chebychev direct, puis nous avons appliqué le filtre Chebychev inverse.

• Filtre Chebychev de type 1

Nous avons appliqué ce filtre sur les réponses du capteur SP-AQ1 à 1% et 7% HE (Figure III-11). Les paramètres choisis sont : $N=2$, $\omega_n=0,2$, $R_p=0,5\text{db}$ (R_p étant le taux d'ondulation en bande passante).

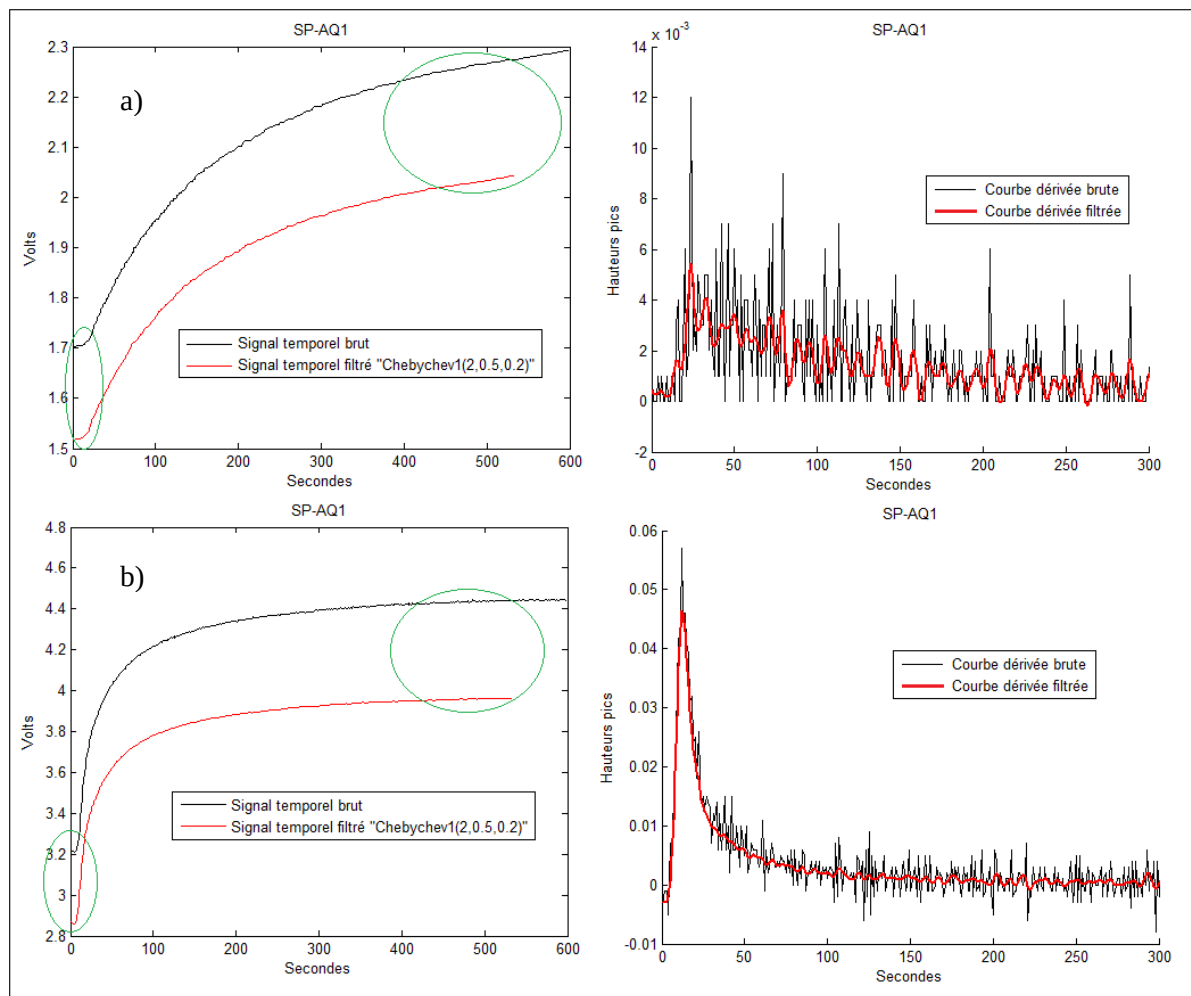


Figure III-11. Réponses temporelles et dérivées, brutes et filtrées, avec le filtre Chebychev1 ($N=2$, $R_p=0,5$, $\omega_n=0,2$) : - capteur SP-AQ1 à a) 1% HE et b) 7% HE

Dans le cas de 1% et 7% HE de pin, la réponse temporelle filtrée est complètement différente de la réponse temporelle brute : non seulement elles sont bien distinctes l'une de

l'autre, mais l'écart entre les deux n'est pas constant, ce qui induit une erreur systématique dans le calcul de la dérivée. Les courbes dérivées, pour les deux concentrations choisies sont un peu plus bruitées que celles obtenues à l'aide du filtre Butterworth précédent. De plus, on observe une atténuation du pic de la courbe dérivée pour la concentration 7% HE. Ce filtre ne convient donc pas.

• Filtre de Chebychev de type 2

Sur la figure III-12 on peut voir les résultats obtenus en utilisant pour les paramètres ($N=2$, $\omega_n=0,2$, $R_s=20$), avec R_s le taux d'ondulation en bande atténuée.

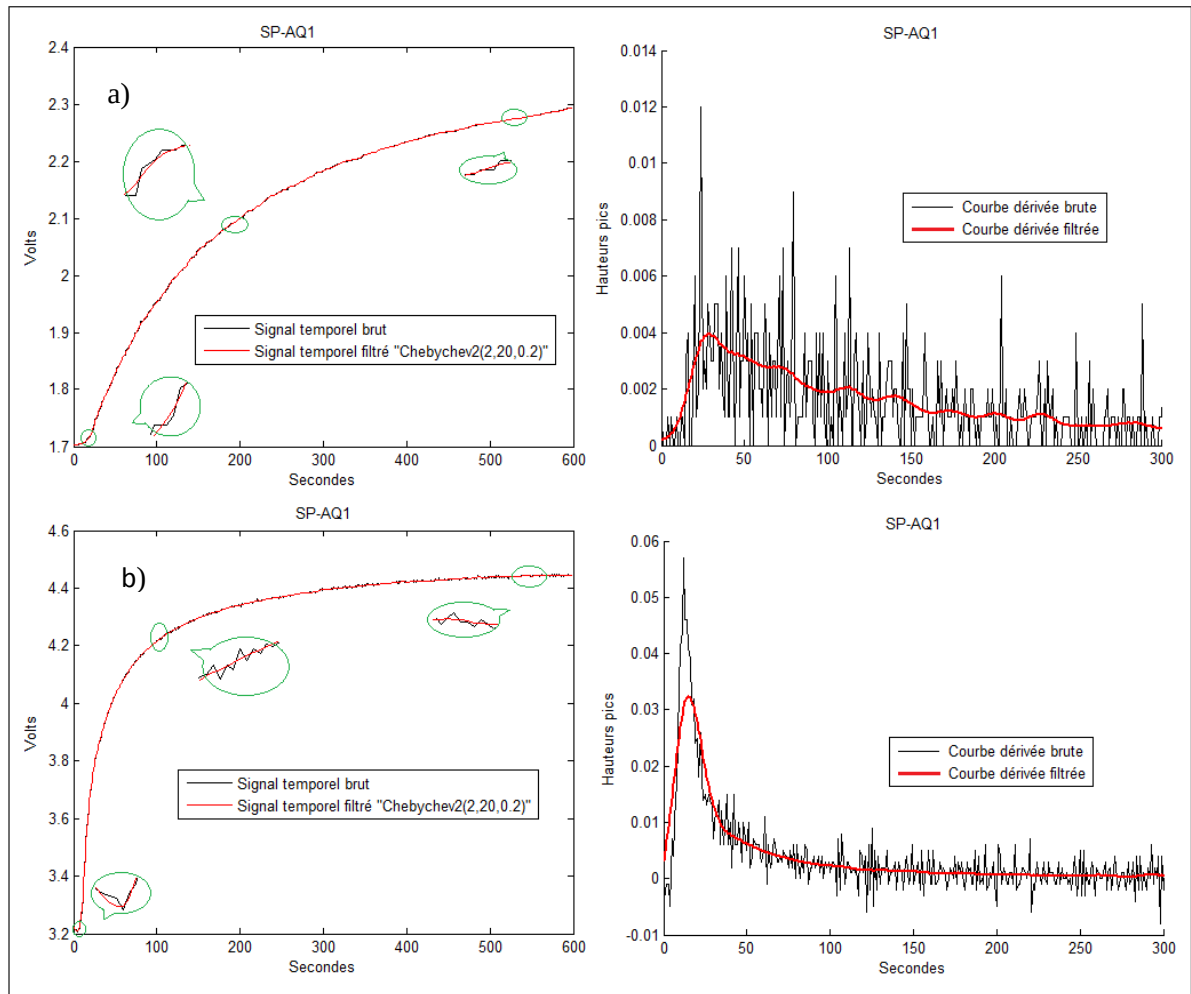


Figure III-12. Réponses temporelles et dérivées, brutes et filtrées, avec le filtre Chebychev2 ($N=2$, $R_s=20$, $\omega_n=0,2$) - capteur SP-AQ1 à a) 1% et b) 7% HE

Pour les deux concentrations de 1% et 7% HE, la réponse temporelle filtrée est assez fidèle à la réponse temporelle brute, mais présente un léger décalage dans les 15 à 20 premières secondes. Les courbes dérivées sont peu bruitées, malheureusement le pic

caractéristique de la courbe dérivée est très réduit, conséquence d'un filtre excessif. Pour notre application, ces filtres sont moins performants que les filtres Butterworth. Ils ne sont pas donc pas retenus.

3.2.2.3.Filtre elliptique

Ces filtres ont été essayés parce qu'ils présentent une pente de coupure plus raide que les autres filtres, à ordre du filtre donné. Par contre, ils présentent une ondulation, tant en bande passante qu'atténuée.

Pour ce filtre nous avons pris ($N=2$, $\omega_n=0,2$, $R_p=0,5$, $R_s=20$). Les résultats obtenus sont de même nature que les filtres Chebychev1. Nous ne les avons pas retenus.

3.2.2.4.Conclusion

Pour chaque filtre, plusieurs valeurs de paramètres ont été essayés afin d'obtenir la meilleure adéquation entre la courbe filtrée et la courbe brute (réponse temporelle et courbe dérivée). Nous nous sommes surtout intéressés à définir le filtre permettant la meilleure détermination du pic de la courbe dérivée.

La figure III-13 présente les courbes dérivées filtrées pour chacun des quatre filtres étudiés, pour la concentration limite de 7% HE de pin. Si on agrandit la zone correspondant au maximum (pic) on peut facilement voir que seul le filtre Butterworth se distingue des trois autres.

De plus, la parfaite superposition de la courbe dérivée brute et de la courbe dérivée filtrée à l'aide du filtre Butterworth (figure III-10) nous conduit au choix définitif d'un filtre Butterworth pour tous les capteurs de cette étude.

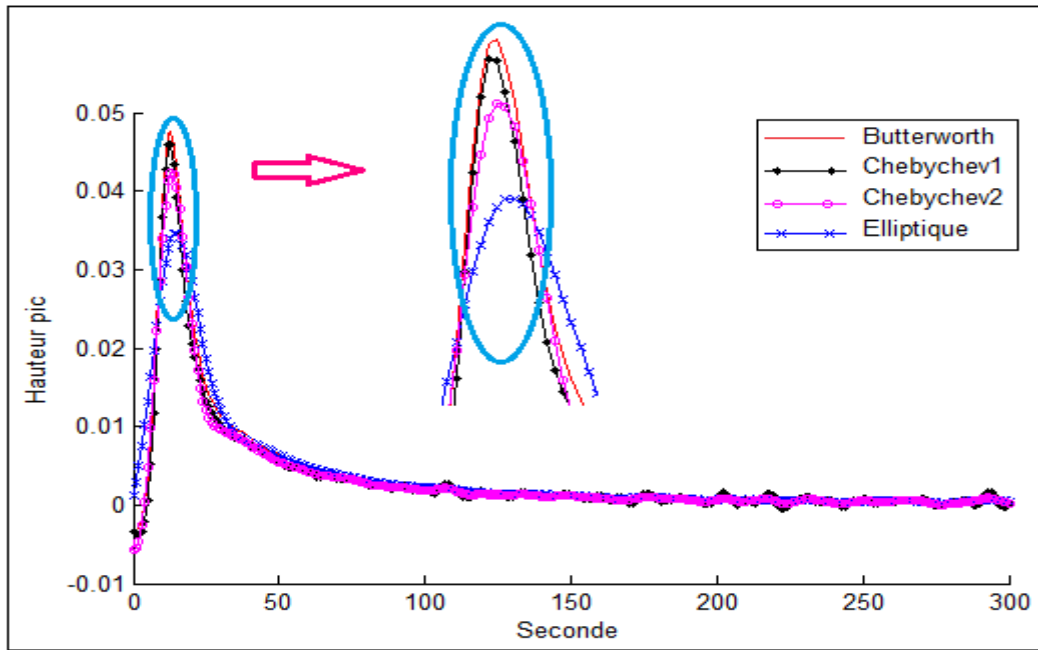


Figure III-13. Courbes dérivées par filtres (Butterworth, Chebychev1-2, elliptique) pour 7% HE et le capteur SP-AQ1

Nous résumons dans le tableau III-2 les caractéristiques des filtres Butterworth choisis, pour chaque capteur, et efficaces dans la gamme de concentrations utilisées.

Tableau III-2. Filtre Butterworth choisi par capteur

Filtre Butterworth (N , ω_n)	
$N=2$, $\omega_n=0.2$	$N=2$, $\omega_n=0.08$
Capteur SP-AQ1	Capteur TGS816 Capteur TGS882
Capteur SP-MWO	
Capteur TGS2600	
Capteur TGS2620	
Capteur TGS880	

4. Stabilité et reproductibilité des réponses des capteurs

Au début de notre travail, nous avons mené une étude sur la stabilité et la reproductibilité des réponses des capteurs, afin de valider notre protocole.

4.1. Cycles répétitifs

Afin d'étudier la stabilité des capteurs nous avons répété plusieurs fois les mesures selon le cycle adopté dans notre protocole de mesures [167] : 10 minutes de mesure à une concentration donnée de HE, suivi d'une régénération sous air synthétique sec de 20 minutes (Figure III-14.a).

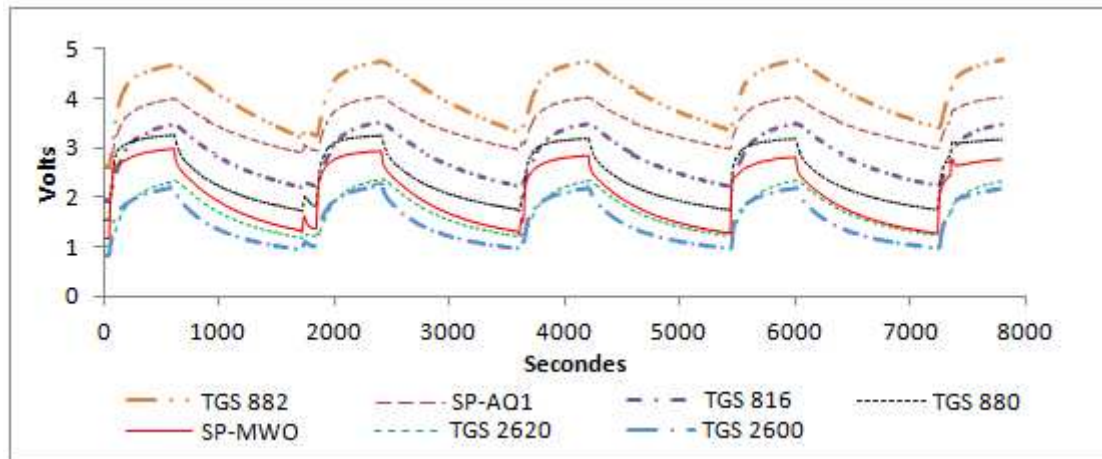


Figure III-14.a. Courbes de reproductibilité des capteurs pour 5% HE durant une journée

Les quatre cycles sont quasiment identiques. Les valeurs initiales après régénération de tous les capteurs ainsi que les valeurs maximales sont retrouvées pour des mesures répétées durant une même journée. Dans la partie « résultats », les erreurs sont calculées et présentées à chaque étape.

Pour mettre en évidence cette reproductibilité lors de la variation de la concentration, nous avons également testé un cycle de mesure à 2% HE suivi d'un cycle de mesure à 7% HE (Figure III- 14.b).

Nous constatons une différence de niveau entre la valeur maximale correspondant à 2% HE et celle correspondant à 7% HE, ce qui montre une bonne sensibilité de nos capteurs en fonction des concentrations utilisées. Nos capteurs seront donc capables de détecter une variation des concentrations d'huiles essentielles de pin dans le cas où une telle atmosphère gazeuse serait produite en continu dans notre installation durant plusieurs heures.

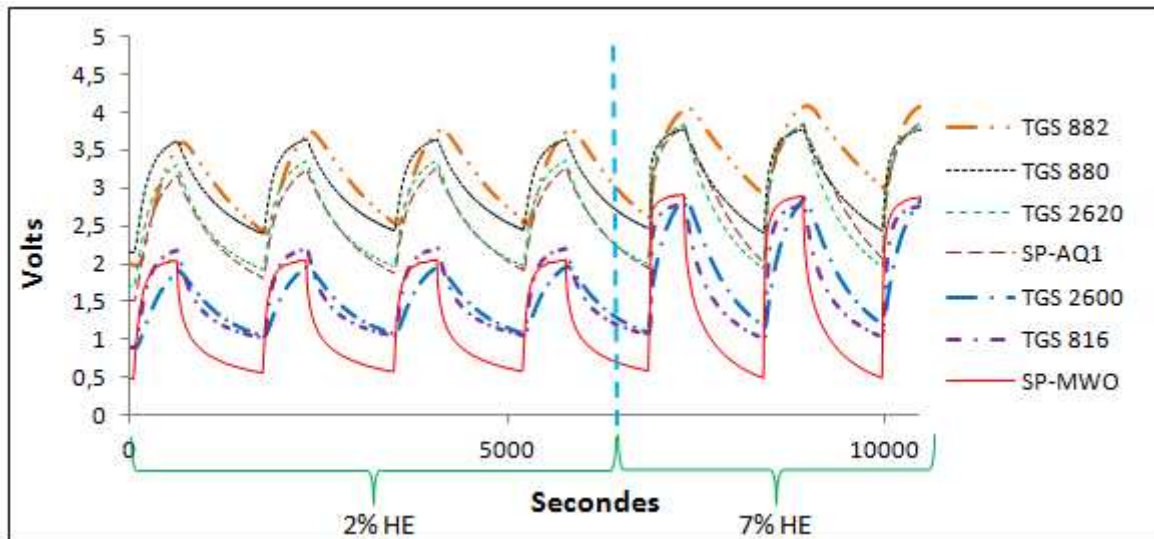


Figure III-14.b. Reproductibilité des capteurs pour 2% et 7% HE de pin durant une journée

Nous voyons donc que la valeur initiale est stable pour une série de mesures de même concentration, le niveau s'est quasiment remis à sa position initiale d'une régénération à l'autre. Lors d'un changement de concentration, on remarque également que la régénération est suffisante : on retrouve le même niveau minimal pour les deux concentrations utilisées.

Dans ces deux cas (quatre répétitions d'une même concentration ou changement de concentration), les valeurs minimales et maximales correspondantes sont presque respectées. Ces résultats valident notre protocole : 10 minutes d'exposition HE suivies de 20 minutes de régénération pour le domaine de concentration choisi.

4.2. Augmentation de concentration sans régénération (mesure en continu)

Nous avons aussi voulu contrôler si les capteurs sont capables d'indiquer un changement soudain de concentration. Nous avons choisi 3 concentrations voisines (2%, 3%, 5% HE). Nous avons exposé nos capteurs durant 30 minutes à ces trois concentrations successives, la durée de chaque exposition étant de 10 minutes.

La figure III-14.c présente trois paliers distincts augmentant avec la concentration. Par exemple, les capteurs SP-MWO et TGS816 ont des paliers visiblement bien séparés correspondant aux concentrations utilisées.

Malgré l'absence de régénération, nos capteurs sont sensibles aux différentes variations de concentrations en continu, ils réagissent bien à ce test particulier.

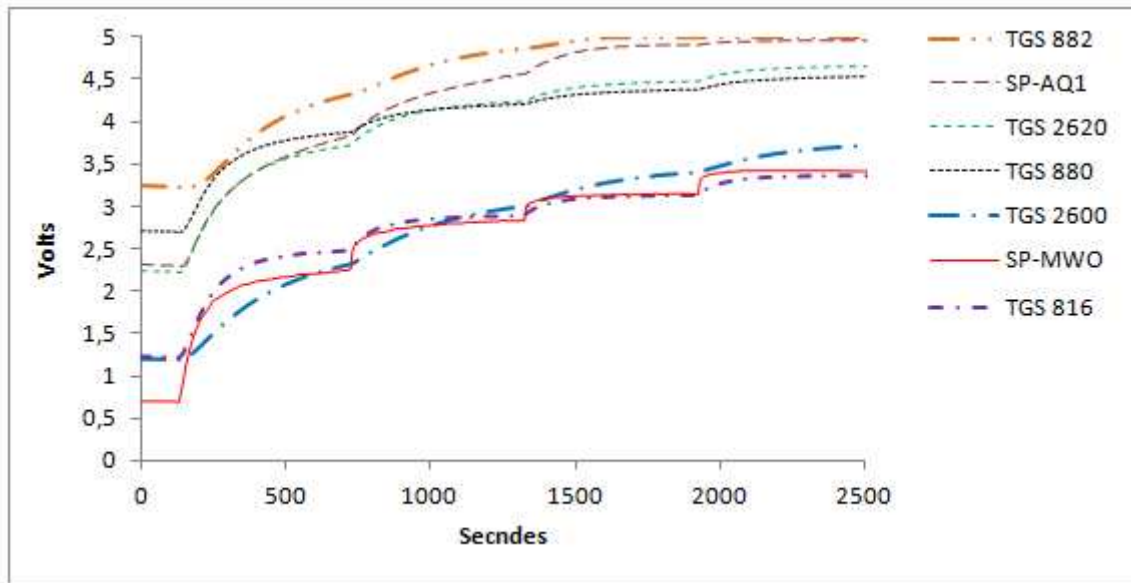


Figure III-14.c. Mesures consécutives sous 2%, 3%, 5% HE de pin

5. Dérives des capteurs

5.1. Dérive à court terme de la valeur initiale

La caractérisation complète sous atmosphère sèche d'huile essentielle de pin a nécessité plusieurs mois de mesures. Les concentrations ont été changées parfois dans la même journée de mesure, parfois d'un jour à l'autre. Afin d'évaluer la dérive à court terme, nous avons relevé les différentes valeurs de la tension initiale V_0 au début de chaque mesure. Chaque concentration a fait l'objet de mesures sur environ deux semaines. Les figures III-15 a, b, c présentent ces valeurs pour, respectivement les capteurs a) TGS880, b) TGS2620, c) SP-AQ1. Nous voyons que les valeurs de V_0 , lors de mesures sous 2% d'huile essentielle de pin, sont légèrement inférieures (de l'ordre de 0,1V) aux valeurs de V_0 correspondant aux mesures sous 4% et 7% d'huile essentielle de pin. On retrouve ce résultat pour les autres capteurs.

Il y a donc une légère influence de la concentration d'huile essentielle sur la valeur initiale de la réponse temporelle des capteurs. Ce qui pourrait provenir d'un temps de régénération un peu trop juste. Mais cette durée a été choisie afin de pouvoir faire plusieurs mesures dans une journée d'exploitation.

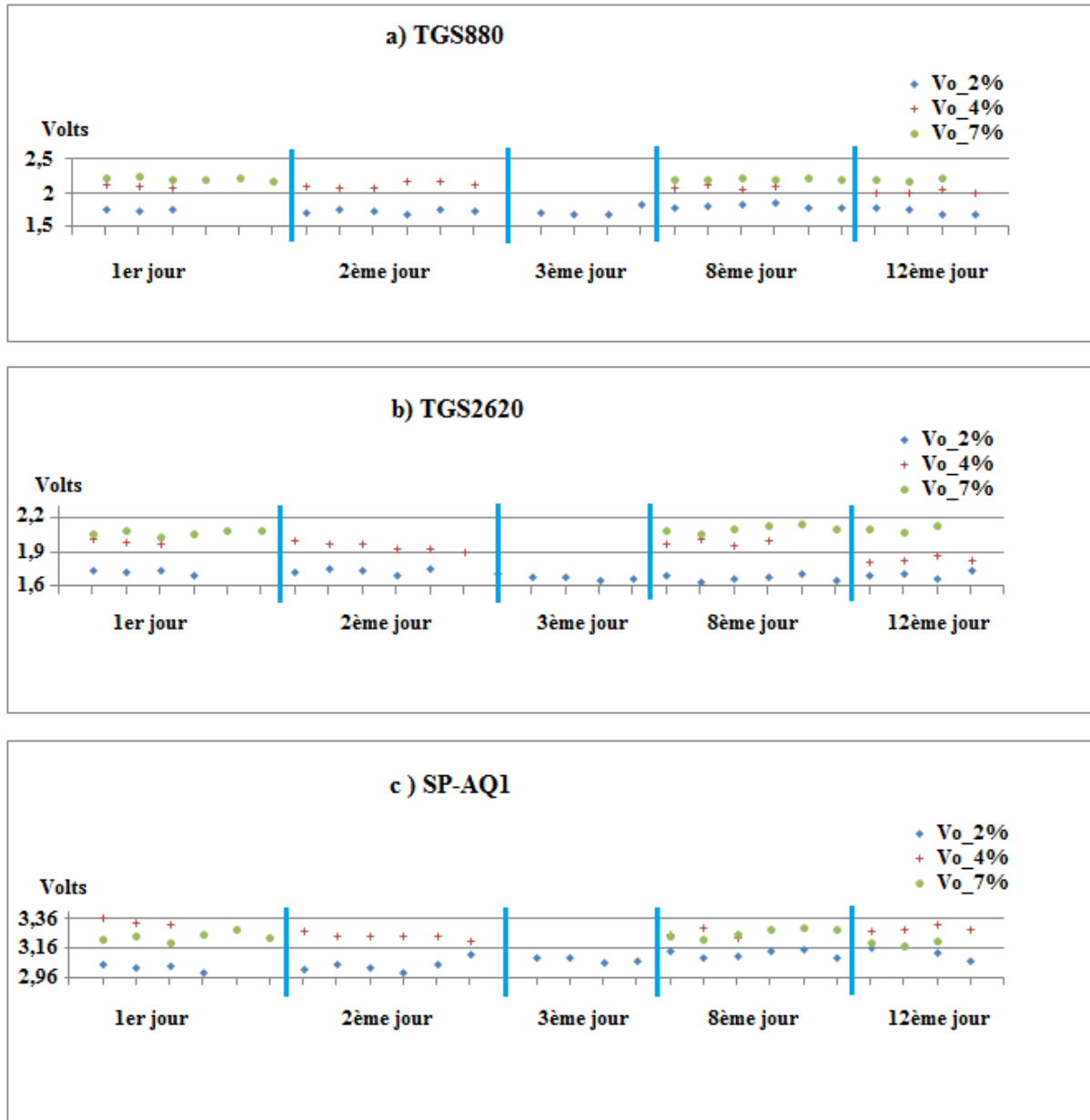


Figure III-15. Tension initiale après exposition à 2%, 4%, 7% HE de pin au cours de deux semaines pour a) capteur TGS880 ; b) capteur TGS2620 et c) capteur SP-AQ1

Dans la phase d'extraction des paramètres et d'identification des concentrations, il faudra donc impérativement prendre en compte cet effet, comme dans les travaux précédents [149, 150, 166, 168-169] de notre groupe.

Nous allons essayer de nous affranchir de cet obstacle en utilisant des paramètres indépendants, grâce à la courbe dérivée de la réponse temporelle.

5.2. Dérive à long terme

Nous nous sommes interrogés aussi sur la dérive à long terme des capteurs, en comparant des mesures prises à un an de distance.

Entre ces mesures identiques, nous avons réalisé des mesures sous atmosphère humide et sous autres huiles essentielles. Par conséquent la surface sensible des capteurs a été soumise à diverses réactions chimiques entraînant une possible altération des réponses des capteurs.

Nous avons choisi de présenter l'écart entre la valeur finale et la valeur initiale de la réponse temporelle des capteurs ($V_s - V_o$). Ces résultats sont résumés, pour deux concentrations (3% et 5%) d'huile essentielle de pin, et tous les capteurs.

Pour tous les capteurs, nous observons une baisse de $V_s - V_o$, en général inférieure à 10%, avec une très faible dérive pour le capteur SP-MWO.

Ce résultat est encourageant. Les capteurs sont robustes, et le nez électronique peut être utilisé de manière fiable sur au moins une demi-année.

Tableau III-3. Dérive à long terme représentée par l'écart ($V_s - V_o$)

Paramètre	Capteurs	Mesure de 3% HE de Pin pour un an d'intervalle (Volts)		Mesure de 5% HE de Pin pour un an d'intervalle (Volts)	
		1	2	1	2
Ecart $V_s - V_o$	TGS882	0,78	0,59	0,94	0,73
	SP-AQ1	0,93	0,79	1,02	0,87
	TGS816	1,32	1,27	1,42	1,33
	TGS2620	1,51	1,41	1,62	1,47
	TGS2600	1,65	1,51	1,78	1,63
	TGS880	1,44	1,33	1,62	1,49
	SP-MWO	1,47	1,44	1,62	1,57

6. Comportement des capteurs sous atmosphère humide et huile essentielle de pin

L'atmosphère que respirent les êtres humains doit être chargée d'humidité. Le pourcentage d'humidité agréable se situe dans la fourchette 40% à 60% d'humidité relative (HR) [145]. Des études précédentes [149,150, 166,168], ont souligné le fait que les capteurs à oxydes métalliques répondaient de manière plus ou moins importante à la présence

d'humidité. Il nous faut caractériser le fonctionnement du système à des taux d'humidité usuels et agréables pour les expériences thérapeutiques.

Nous avons d'abord observé le comportement des sept capteurs sous air synthétique avec un taux d'humidité relative : 40% HR (Figure III-16).

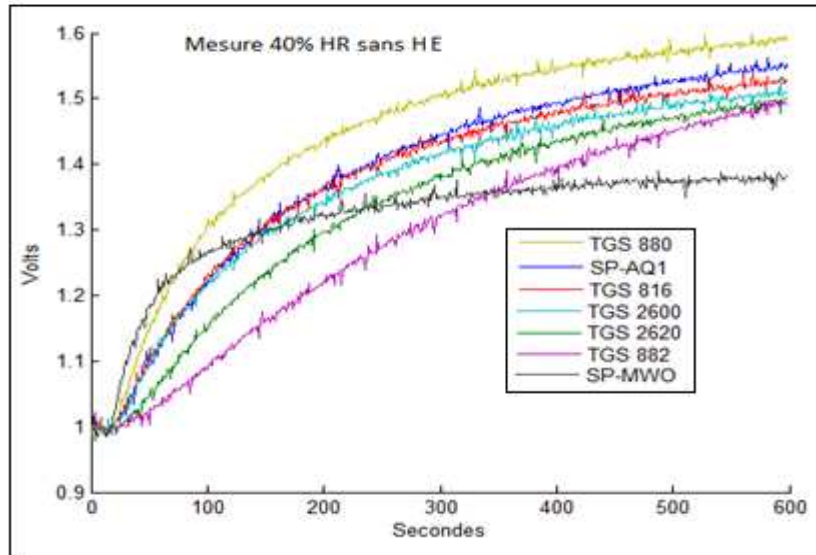


Figure III-16. Réponses des capteurs en présence de 40% d'humidité sans huile essentielle

Comme l'on peut voir sur cette figure, tous les capteurs répondent à l'humidité, plus ou moins fortement. La réponse du capteur SP-MWO a une allure très différente des autres réponses, plus rapide, et plus faible en amplitude.

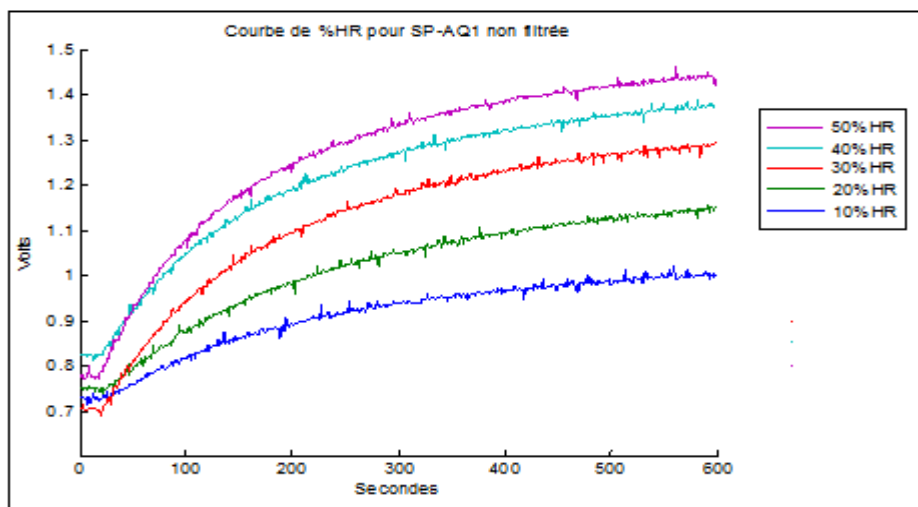


Figure III-17. Réponses temporelles du capteur SP-AQ1 pour différents taux d'humidité

Nous avons ensuite choisi cinq taux d'humidité allant de 10% à 50%, afin d'observer l'effet dû à la variation de l'humidité sur les réponses temporelles de chaque capteur.

La figure III-17 présente la réponse temporelle non filtrée du capteur SP-AQ1 pour les différents taux d'humidité étudiés. On voit que les réponses se déduisent les unes des autres en fonction du taux d'humidité, qui se comporte comme un gaz réducteur.

L'écart ($V_s - V_o$) varie pour ce capteur de 0,25 à 0,55 volt environ. On retrouve le même comportement pour les six autres capteurs, avec des valeurs plus faibles pour le capteur SP-MWO. L'effet de l'humidité s'ajoute à l'effet dû à l'exposition sous huile essentielle, d'une manière non linéaire, les réactions chimiques sur la couche sensible étant différentes aussi bien sous huile essentielle sans humidité que sous humidité sans huiles essentielles.

Ceci est mis en évidence sur la figure III-18 qui présente la réponse temporelle des capteurs a) SP-AQ1, b) SP-MWO aux trois atmosphères suivantes : humidité seule à 40% HR, 5% HE seule, 5% HE plus 40% HR.

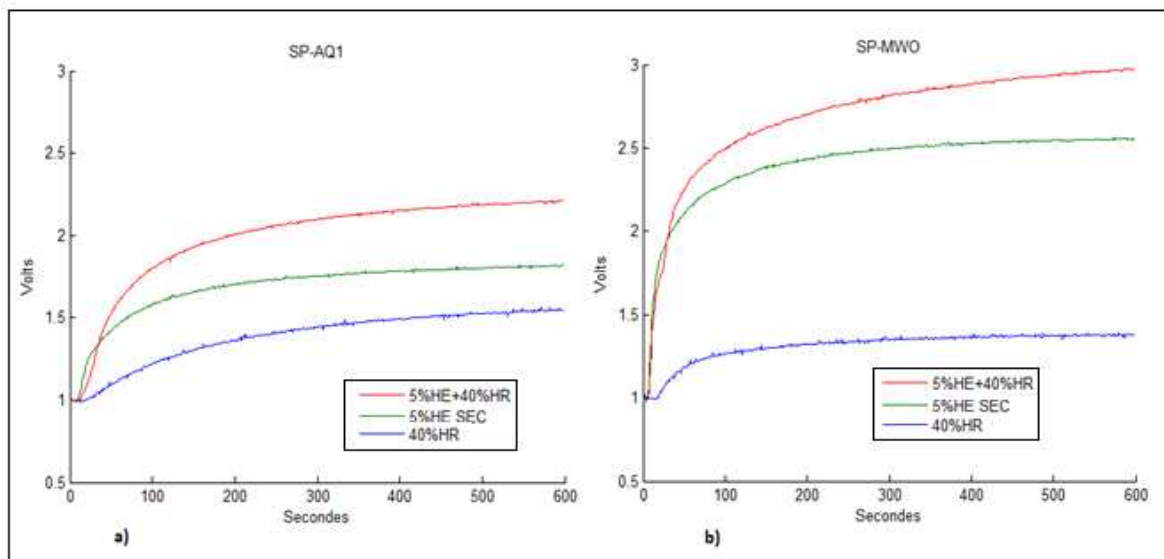


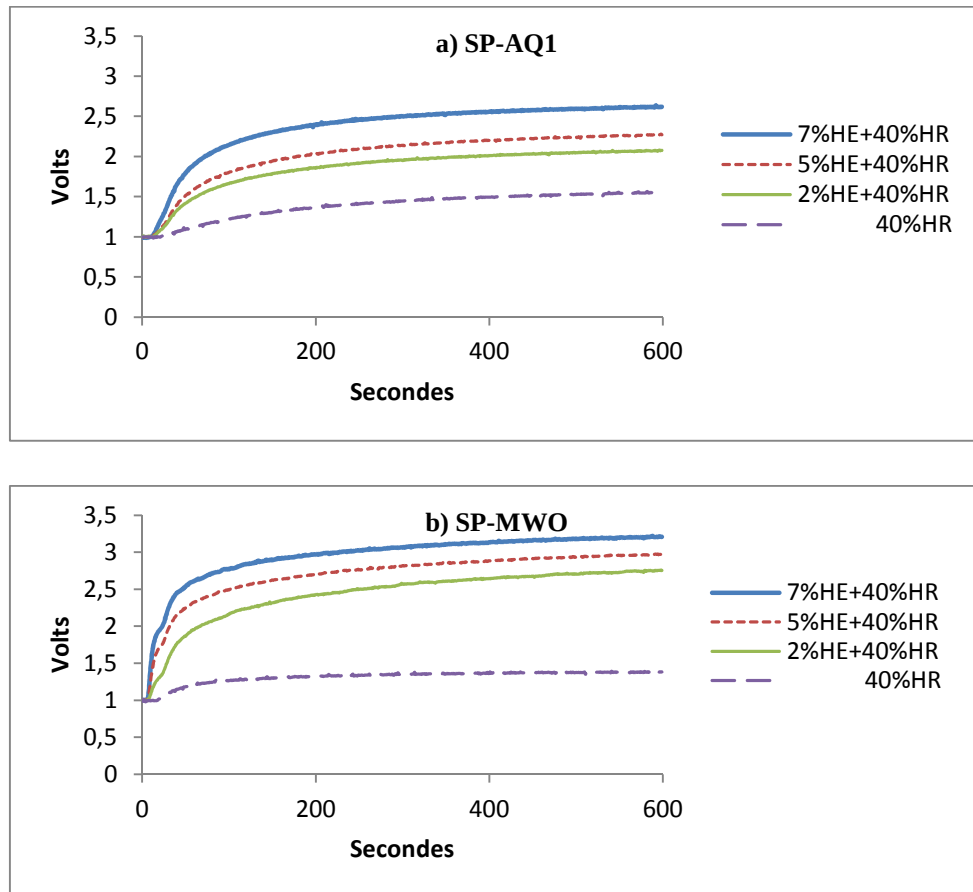
Figure III-18. Réponses aux trois atmosphères (humidité seule 40% HR, 5% HE, 5% HE + 40% HR) des capteurs –a) SP-AQ1 et –b) SP-MWO

Le capteur SP-MWO possède une réponse beaucoup plus importante à l'huile essentielle de pin qu'à l'humidité seule, comme le montrent les rapports calculés suivants :

$$\frac{V_s(5\%HE)}{V_s(40\%HR)} = 4,2 \quad \text{et} \quad \frac{V_s(5\%HE + 40\%HR)}{V_s(40\%HR)} = 5,3$$

La plupart des capteurs présentent aussi une grande différence de réponse, favorisant l'huile essentielle de pin à l'humidité. Par contre le capteur SP-AQ1 a une réponse moins tranchée entre l'huile essentielle et l'humidité. Les valeurs des rapports sont plus basses (respectivement 1,5 et 2,25). Malgré ces différences, à taux d'humidité constant, l'humidité ne masque pas la sensibilité de tous nos capteurs à la variation de la concentration des huiles essentielles.

Nous avons ensuite mené une caractérisation en fonction de la concentration d'huile essentielle de pin sous deux taux d'humidité : 40% HR et 50% HR. Le choix de ces taux voisins va nous permettre de contrôler l'influence d'une faible variation d'humidité sur la détermination d'un taux de concentration d'huile essentielle.



La figure III-19 présente la réponse des capteurs SP-AQ1 et SP-MWO à 40% HR sans huile essentielle, et à 2%, 5%, 7% d'huile essentielle de pin. Que ce soit sous atmosphère sèche ou humide, les réponses à 2%, 5%, 7% HE sont bien différenciées, l'écart entre ces

réponses, étant augmenté dans le cas d'une atmosphère humide. On voit bien que le capteur SP-MWO est nettement moins sensible à l'humidité qu'à l'huile essentielle.

Nous avons observé que le début de la réponse temporelle à l'humidité des capteurs est légèrement en retard par rapport à celle correspondant à l'huile essentielle. Ceci est dû au dispositif expérimental, la ligne de l'air humide étant plus en amont que les autres lignes.

L'exploitation des données issues des mesures humides sera menée d'une manière identique à celle sous atmosphère sèche. Les filtres utilisés pour obtenir les courbes dérivées sont ceux choisis précédemment pour chaque capteur.

7. Conclusion

Lors de la caractérisation, sept capteurs ont montré une bonne sensibilité aux différentes concentrations choisies. Les réponses temporelles traduisent un comportement de type réducteur, mais variant d'un capteur à l'autre, aussi bien dans la partie transitoire que stabilisée, ce qui est bon pour l'analyse de données. Les mesures se sont révélées reproductibles, la valeur de référence sous air synthétique variant peu.

Le souci d'avoir une information rapide nous a incités à travailler sur la partie dynamique de la réponse temporelle, à l'aide de la courbe dérivée de cette réponse temporelle. Comme les signaux de réponse présentaient trop de bruit, pour le calcul de cette courbe dérivée, nous nous sommes attachés à trouver pour chaque capteur un filtre numérique qui soit fidèle, et valable pour un capteur donné, pour toutes les concentrations utilisées, et pour les atmosphères sèche et humide. Cette dernière partie clôturant ce chapitre. Les résultats obtenus vont nous permettre d'aborder le traitement des données en vue de l'exploitation par analyse de données.

Chapitre IV. Analyse et quantification de l'huile essentielle de pin

IV. Analyse et quantification de l'huile essentielle de pin

1. Introduction

Ce chapitre est dédié à l'identification des concentrations d'une huile essentielle à partir des données issues de l'apprentissage sous atmosphère sèche et humide décrit dans le chapitre précédent.

Tout d'abord, nous décrivons les paramètres obtenus par l'exploitation des réponses temporelles des capteurs ainsi que de leurs courbes dérivées. Ces paramètres sont utilisés comme variables explicatives dans les deux méthodes d'analyse statistique utilisées.

La première méthode utilisée est l'Analyse en Composantes Principales (ACP), non supervisée, utilisée pour la classification des données multidimensionnelles. Son principe est de réduire le nombre de dimensions, tout en conservant le maximum d'informations contenues dans les données initiales. Elle nous donnera d'une manière descriptive les classes de concentration de l'huile essentielle étudiée.

La seconde méthode, supervisée, est l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD) [170]. Elle génère des axes discriminants donnant la meilleure discrimination possible en classes connues a priori grâce à l'apprentissage. Elle établit des lois de discrimination servant à l'identification des échantillons inconnus. Cette méthode nous permet, en premier lieu, de valider la performance de l'apprentissage, et, ensuite, de reconnaître d'une manière fiable des concentrations d'huile essentielle.

2. Etude des paramètres représentatifs

2.1. Introduction

Nous avons mentionné précédemment que notre protocole de mesure est de 10 minutes d'exposition au gaz suivies de 20 minutes de régénération. Une mesure représente les réponses en tension (volts) des capteurs lors de l'exposition à l'huile essentielle, enregistrées à la cadence d'un point par seconde. L'analyse des signaux de réponse commence par l'extraction et la sélection de paramètres représentatifs de ces réponses. Le fonctionnement d'un nez électronique dépend de l'application envisagée : la sélection des paramètres représentatifs lui est fortement liée.

Dans cette étude, nous avons d'une part travaillé avec les paramètres classiques, extraits directement des courbes temporelles, et, d'autre part, nous avons cherché à identifier puis

utilisé des nouveaux paramètres extraits de la courbe dérivée de la réponse temporelle du capteur.

Rappelons que la réponse temporelle des capteurs présente essentiellement deux phases : une phase dynamique, avec une augmentation de la réponse, puis une phase stabilisée. Le temps mis pour arriver à la stabilisation varie d'un capteur à l'autre pour une même atmosphère gazeuse. Un comportement similaire se rencontre dans le cas d'un seul capteur soumis à différentes concentrations gazeuses. Ceci est observé pour tous les capteurs.

La phase stabilisée est caractérisée par un palier d'amplitude V_s plus ou moins importante selon le capteur ou la concentration d'huile essentielle. Les réponses partent d'une valeur de référence V_o , qui est soumise à une dérive qu'il faut prendre en compte. Ces deux valeurs constituent les paramètres classiques de caractérisation de la réponse des capteurs.

La dérivée de la réponse temporelle présente un maximum, que nous appelons pic, correspondant à son point d'inflexion et caractérisant la phase transitoire. Les nouveaux paramètres de caractérisation étudiés dans ce travail sont définis à partir de cette courbe dérivée.

Nous avons étudié les variations des paramètres sélectionnés en fonction de la concentration de l'huile essentielle diffusée, afin de retenir les meilleurs paramètres pour les analyses ultérieures. Chaque mesure a été répétée plusieurs fois, une analyse d'erreur a été réalisée.

Les critères de sélection des paramètres sont :

- la robustesse du paramètre, c'est-à-dire la stabilité de sa valeur pour des mesures identiques,
- une variation sensible à la modification de la concentration,
- et si possible, la rapidité de la réponse.

2.2. Définition des paramètres

2.2.1. Paramètres extraits des courbes temporelles

Les paramètres que nous appelons « primaires » sont regroupés sur la figure IV-1 suivante :

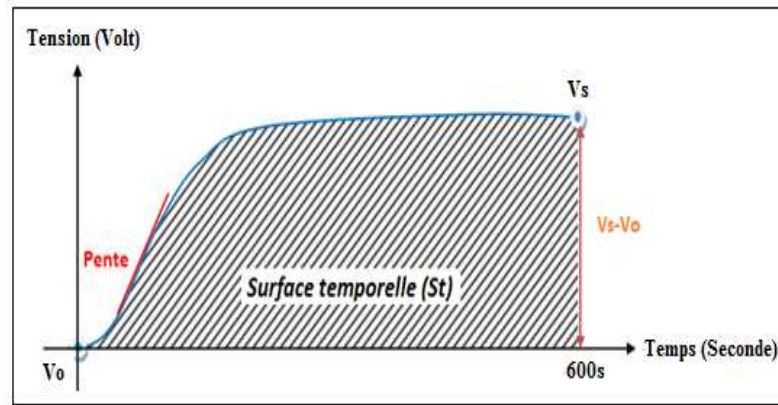


Figure IV-1. Représentation des paramètres extraits de la courbe temporelle

• Valeur initiale Vo

Le paramètre Vo caractérise la réponse d'un capteur après une régénération sous air pur de 20 minutes et avant l'introduction de l'air porteur d'huile essentielle.

Pour calculer cette valeur initiale, il est nécessaire de calculer une moyenne sur plusieurs points afin de minimiser l'erreur due aux bruits qui parasitent les signaux. Nous l'avons obtenue en ne moyennant que les 6 premiers points enregistrés (Equation IV-1), étant donné la courte durée de cette phase (entre 6 à 30 secondes).

$$V_o = \frac{1}{6} \sum_{k=1}^6 V_k \quad \text{Equation IV-1}$$

• Valeur finale Vs

Ce paramètre correspond à la réponse stabilisée des capteurs durant l'exposition aux huiles essentielles. Cette valeur maximum est calculée en utilisant la moyenne sur les 20 derniers points d'enregistrement (Equation IV- 4)

$$V_s = \frac{1}{20} \sum_{k=580}^{600} V_k \quad \text{Equation IV-2}$$

• Ecart Vs -Vo

Ce paramètre représente l'écart entre le début et la fin d'une mesure d'une atmosphère gazeuse chargée d'huile essentielle pour une concentration donnée : ceci correspond à l'amplitude de la réponse temporelle du capteur.

- **Ecart relatif $(V_s - V_o)/V_o$**

C'est le rapport entre l'amplitude de la réponse des capteurs et sa valeur de base. Ce paramètre est présenté fréquemment dans la littérature, lorsqu'on travaille en impédance (résistance, conductance) du capteur. Il permet d'obtenir un même ordre de grandeur des réponses de tous les capteurs utilisés.

Dans un même ordre d'idée, le rapport V_s/V_o peut être utilisé. Nous ne l'avons pas retenu car il présente un comportement similaire à celui de $(V_s - V_o)/V_o$.

- **Pente**

La phase transitoire apparaît quelques secondes après l'exposition sous gaz. Sur la courbe de réponse, cette partie montante suit le palier court initial. Le paramètre pente est déterminé par le calcul d'une droite de régression sur 10 ou 15 points de mesure selon les capteurs (rapidité de la réponse). Le premier point de mesure correspond au début de la montée de la réponse transitoire. Il est déterminé par comparaison de valeurs successives croissantes.

- **Surface temporelle totale St**

Nous nous sommes également intéressés au paramètre surface temporelle totale qui est obtenu à partir du calcul de la surface sous la courbe temporelle filtrée. Il est calculé sur toute la durée de la mesure, soit 10 minutes.

- **Surface temporelle à 5 minutes de mesure St_{5mn}**

Avoir un bon paramètre au bout de 5 minutes permettra au système automatisé final de réajuster plus rapidement la concentration de consigne. Ce paramètre est obtenu de la même manière que St mais en considérant seulement les cinq premières minutes de la réponse temporelle.

La connaissance de St_{5mn} et St va nous permettre de déterminer si le premier paramètre est aussi performant que le second.

2.2.2. Paramètres extraits des courbes dérivées

Les courbes dérivées déduites des réponses temporelles filtrées de tous les capteurs, sous toutes les concentrations étudiées, offrent la même allure : montée rapide jusqu'à un maximum, puis une descente plus ou moins raide.

Nous présentons l'ensemble des paramètres nouveaux sur la figure V-2.

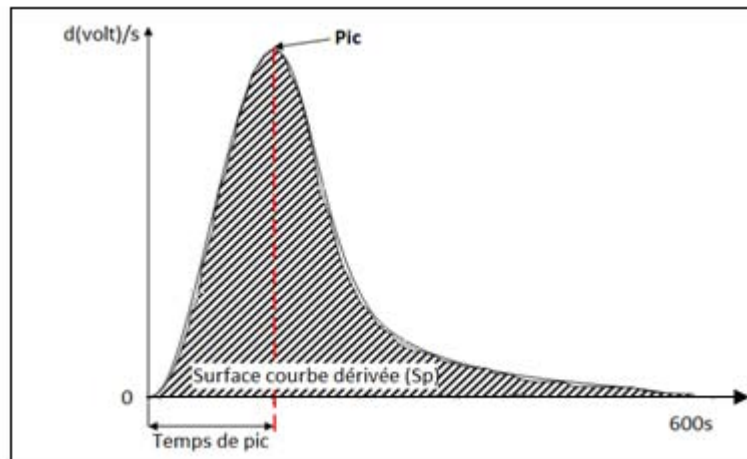


Figure IV-2. Les nouveaux paramètres de caractérisation

- **Hauteur de pic Pic**

Ce paramètre reprend la valeur du maximum de la courbe dérivée. Nous avons aussi pris en compte le temps d'apparition « pic » : temps de pic. Ce dernier paramètre s'est révélé constant pour un capteur donné à toutes les concentrations utilisées. Nous ne l'avons pas retenu pour notre application.

- **Surface de la courbe dérivée Sp**

La surface sous la courbe dérivée durant le temps complet de la mesure (10 minutes) nous a semblé un paramètre prometteur tout comme le pic : stabilité pour des mesures répétitives, et variation en fonction de la concentration.

2.3. Comportement des capteurs sous huile essentielle de pin : variation des paramètres en fonction de la concentration

Dans cette partie, nous étudions la variation des paramètres, que nous venons de présenter, en fonction de la concentration d'huile essentielle de pin (1 à 7%) de l'atmosphère gazeuse envoyée sur les capteurs.

Les résultats présentés dans cette partie sont les valeurs moyennes de toutes les mesures identiques effectuées. L'erreur de mesure a été estimée à partir du calcul de l'écart-type. Suivant le paramètre étudié, on peut classer les capteurs en deux ou trois familles présentant des évolutions similaires.

• Ecart Vs-Vo

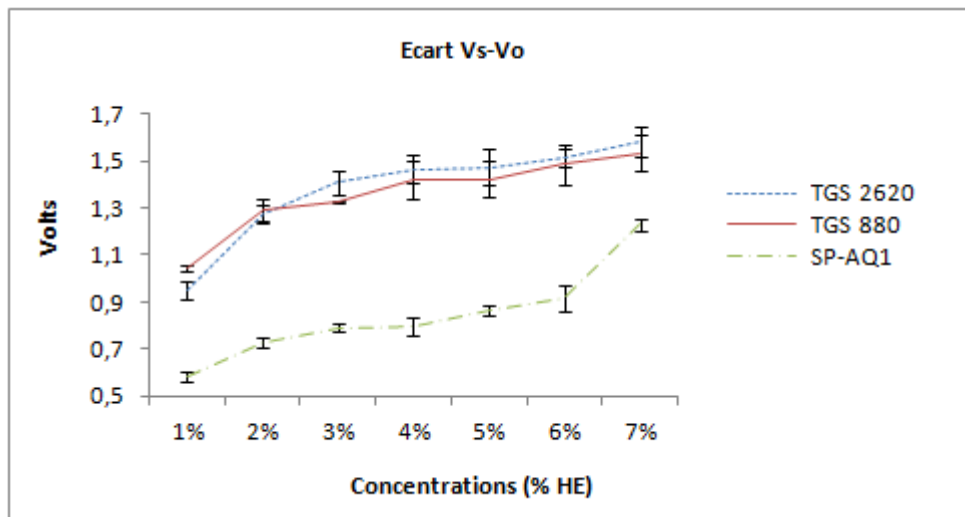


Figure IV-3. Variation de l'amplitude Vs-Vo

Quand la concentration augmente, le paramètre $V_s - V_o$ suit cette évolution. La variation est importante à faibles concentrations pour certains capteurs (TGS880 et TGS2620) et à plus fortes concentrations pour d'autres (SP-AQ1). C'est cette différence, exploitée par l'analyse de données, qui permettra une différenciation de concentrations. L'erreur de mesure est acceptable.

• Surface temporelle sur 5 minutes

Sur la figure IV-4 la variation de la surface temporelle sur 5 minutes en fonction de la concentration montre les valeurs qui augmentent de manière notable avec la concentration. L'erreur est faible, pour presque toutes les concentrations.

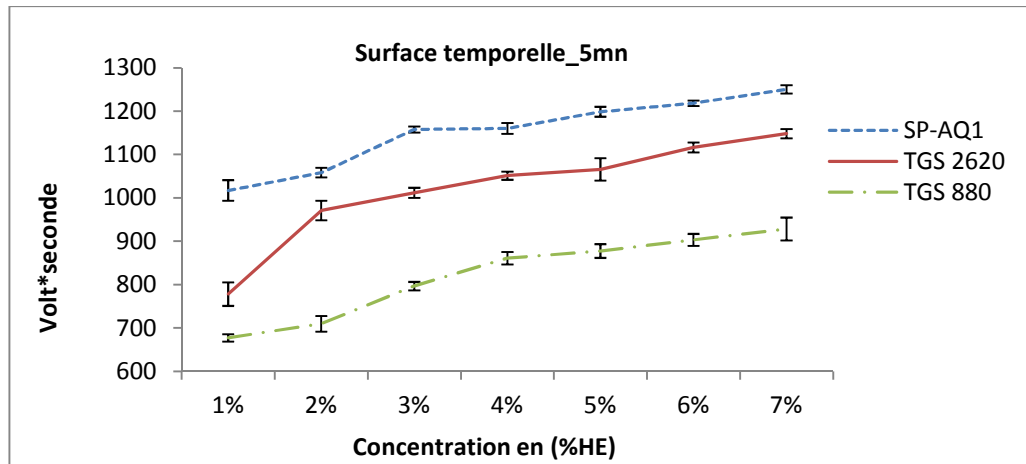


Figure IV-4. Variation de la surface temporelle sur 5 minutes

• Surface temporelle totale

Si l'on compare les figures IV-4 et IV-5 qui présentent respectivement les surfaces temporelles sur 5 minutes et totale (à 10 minutes), les variations de ces paramètres en fonction de la concentration ont une allure identique, pour un capteur donné. Dans ces deux cas, les erreurs sont faibles. Nous vérifierons, à l'aide des méthodes d'analyse de données, que le paramètre St_{5mn} est aussi performant que St_{10mn} , en ce qui concerne la différenciation des concentrations.

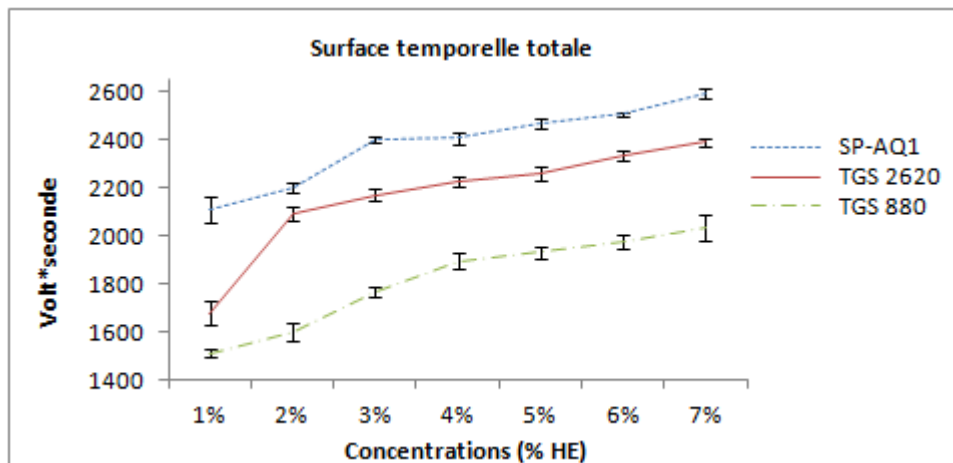


Figure IV-5. Variation de la surface temporelle totale

• Pente

La présentation des réponses temporelles des capteurs a mis en évidence des phases dynamiques différentes d'un capteur à l'autre pour une concentration donnée, mais aussi d'une concentration à l'autre pour un même capteur. C'est pourquoi il semble naturel d'étudier l'évolution de la pente de la réponse temporelle des capteurs, au démarrage de la phase transitoire. La figure IV-6 présente l'évolution de la pente des 3 capteurs en fonction de la concentration d'huile essentielle de pin. L'erreur de mesure est acceptable (environs 15%).

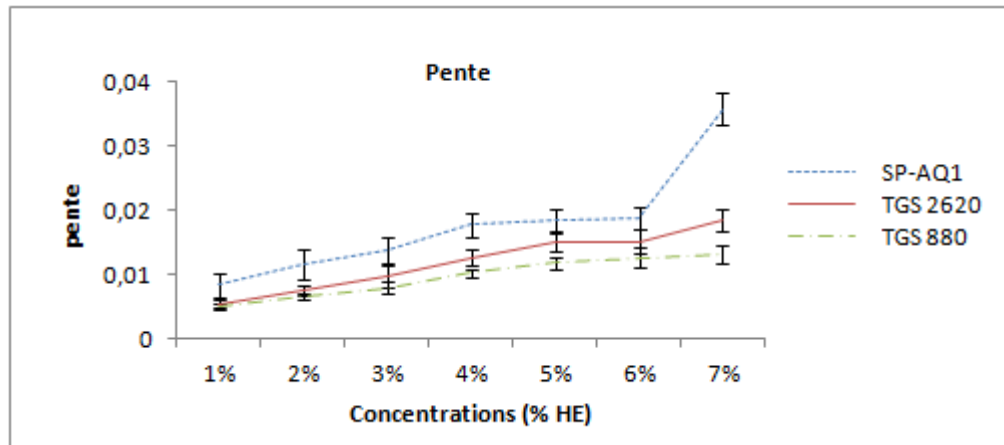


Figure IV-6. Variation de la pente

• Ecart relatif $(V_s - V_o)/V_o$

Ce paramètre ne présente pas une allure particulière, à cause de l'instabilité de V_o : il ne suit pas l'évolution des concentrations. Nous présentons les courbes des 3 capteurs sur la figure IV-7. Ce paramètre ne semble pas fiable, quel que soit le capteur.

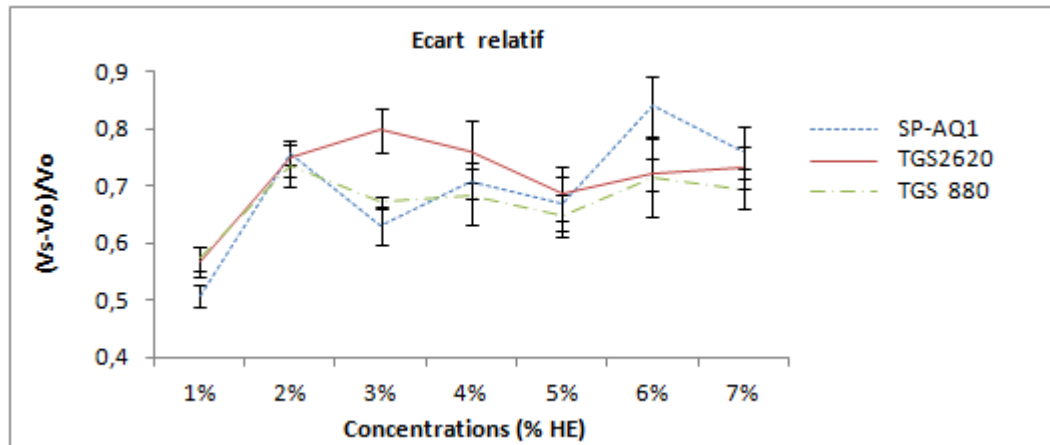


Figure IV-7. Variation de l'écart relatif $(V_s - V_o)/V_o$

• Pic

Le maximum de la courbe dérivée de la réponse temporelle (Pic) apparaît dans les 100 premières secondes de la mesure, et permet une estimation rapide de la concentration d'huile essentielle envoyée sur les capteurs.

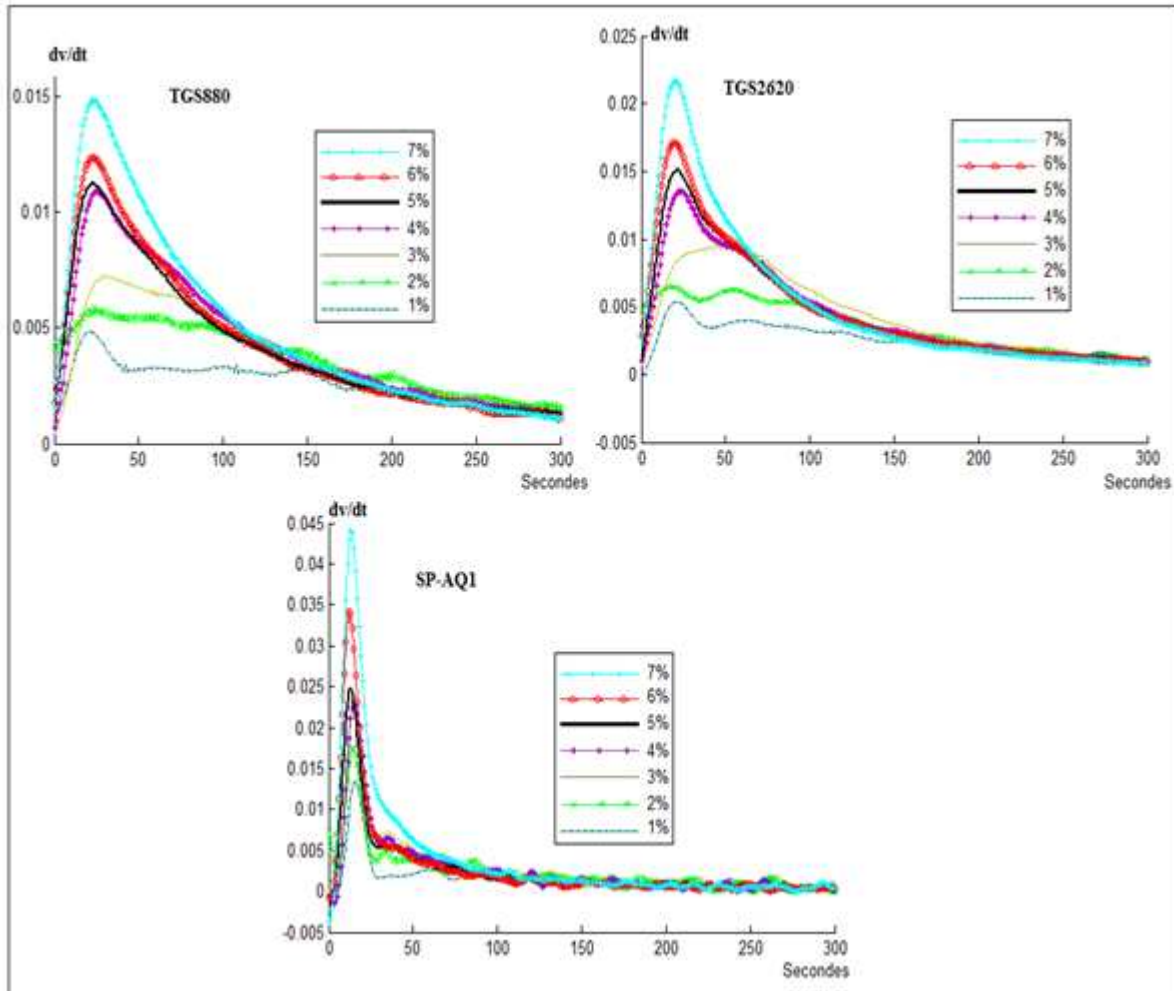


Figure IV-8. Courbes des pics des capteurs

Les figures IV-8 présentent les courbes dérivées pour toutes les concentrations étudiées des capteurs TGS880, TGS2620 et SP-AQ1. On note que les amplitudes du pic sont différentes pour une même concentration d'un capteur à l'autre. L'allure, aussi, est différente : largeur de pic, descente après ce maximum. Rappelons que le temps d'apparition du pic d'un capteur donné est identique pour toutes les concentrations. Il est différent d'un capteur à l'autre.

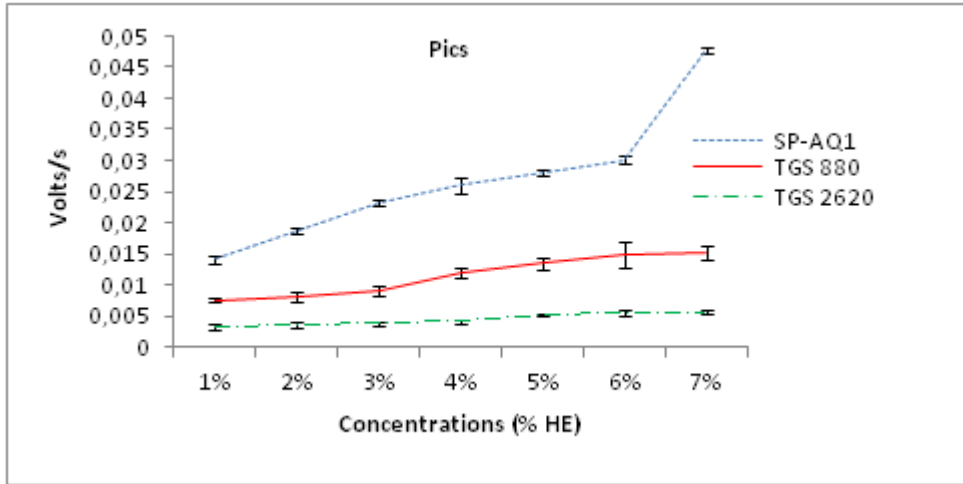


Figure IV-9. Variation des pics

• Surface de la courbe dérivée

Ce paramètre prend en compte toute la partie dynamique de la réponse temporelle du capteur. Sa variation en fonction de la concentration (Figure IV-10) est notable, malgré un taux d'erreur plus important (environ 15%). Ce paramètre semble donc un bon candidat.

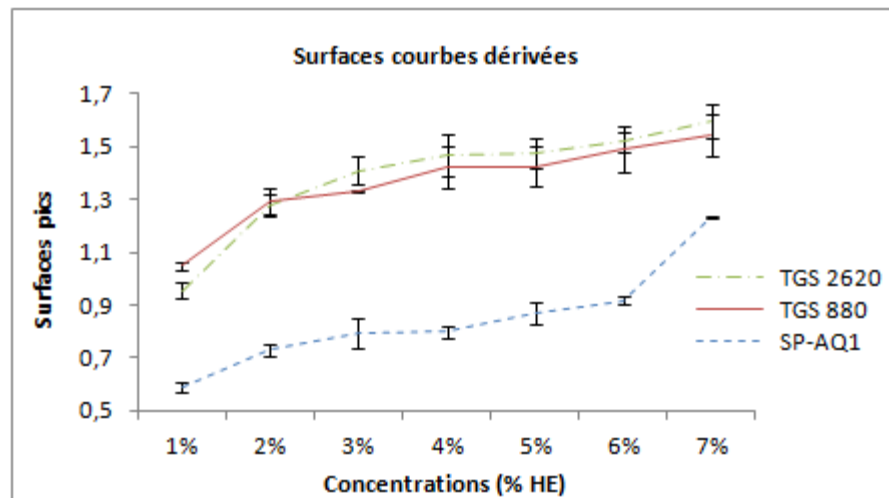


Figure IV-10. Variation de la surface de la courbe dérivée

2.4. Comportements des capteurs sous huile essentielle de Pin avec humidité : variation des paramètres en fonction de la concentration

Afin de mettre en évidence l'effet de l'humidité, nous avons comparé les différents paramètres représentatifs obtenus dans le cas d'une atmosphère sèche (0% HR) et humide (40% et 50% HR). D'une manière générale, nous avons observé pour tous les paramètres des valeurs supérieures dans le cas d'une atmosphère humide. Il y a donc une séparation

systématique entre « pas humidité » et « humidité ». Par contre, la séparation entre 40% et 50% d'humidité relative n'a pas la même importance selon les paramètres et selon les capteurs.

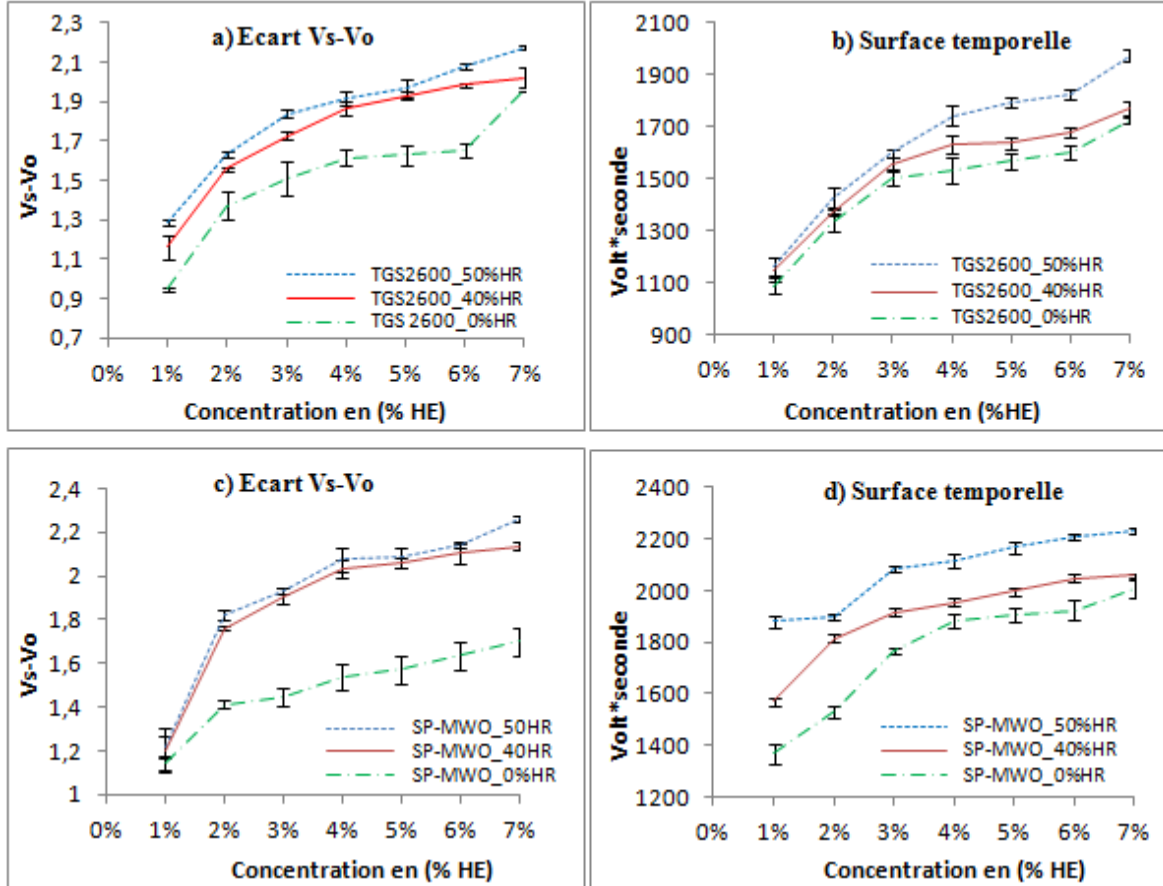


Figure IV-11. Comparaison des mesures à 40% et 50% d'humidité relative à l'aide des paramètres Vs-Vo et St pour les capteurs : TGS2600 (a, b), SP-MWO (c, d)

Ceci est illustré dans la figure IV-11, où nous présentons deux paramètres : Vs-Vo et St, pour deux capteurs TGS2600 et SP-MWO. Le paramètre Vs-Vo semble moins influencé par une variation d'humidité que le paramètre St. La comparaison des figures IV-11 b et d montre une plus grande sensibilité du capteur TGS2600 à l'humidité. Par contre, le paramètre Vs-Vo est bien sensible à l'humidité pour les deux capteurs (Figure IV-11a et c).

Ces différences entre paramètres et entre capteurs permettront d'optimiser la discrimination souhaitée.

2.5. Organisation et étude de la base de données

La caractérisation des capteurs a permis l'étude du comportement des capteurs soumis à différentes concentrations d'huile essentielle de pin avec ou sans humidité, afin d'en déduire

les paramètres représentatifs de leurs réponses. L'analyse statistique des données doit prendre en compte toutes ces grandeurs et nous permettre de déterminer la concentration de l'huile essentielle de pin concernée, ainsi que sa nature. Tous les paramètres caractéristiques sont entrés dans un tableau constituant la base d'apprentissage. Les lignes représentent les différentes mesures (individus) tandis que les colonnes se décomposent en deux groupes : les deux variables à expliquer (nature de gaz ou concentrations) et les variables explicatives issues des 7 paramètres caractéristiques. Le Tableau IV-1 représente l'organisation de la base de données [171] où sont regroupées toutes les mesures de ce travail.

Puisque nous avons utilisé 7 capteurs, chaque paramètre représentatif donne lieu à 7 colonnes, avec un indice correspondant au numéro du capteur. Ce tableau global contient en tout 7 paramètres x 7 capteurs = 49 = p variables explicatives. Les deux variables à expliquer permettent d'affecter une valeur entière à la « Nature » de l'huile essentielle étudiée (1 définit l'huile essentielle de pin, 2 la lavande, et 3 l'orange douce) ou à la « concentration » d'une seule huile essentielle (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7% pour le pin, 3, 4, 5, 6, 7% pour la lavande, et 5, 6, 7% pour l'orange douce).

Nous avons exploité ce tableau à l'aide du logiciel d'analyse de données SPSS V18, en utilisant successivement les deux méthodes : l'Analyse en composantes Principales (ACP) et l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD).

L'ACP est une méthode factorielle (Annexe I) non supervisée, linéaire. Les données ne sont pas a priori attribuées à des groupes ou classes connues et elle a pour objectif principal de réduire la dimension du tableau selon les premières composantes principales [$\mathbb{R}^p$ à $\mathbb{R}^2$]. Cette réduction permet de représenter graphiquement les données (sur 3 ou 2 axes), tout en conservant un maximum d'informations du tableau initial, ce qui facilite l'interprétation des données initiales décrites à partir d'un grand nombre de variables. Pour être valable, 80% des données doivent être représentées dans le graphique.

Dans le cas de cette étude, la projection de l'ensemble des données sur deux axes permet de vérifier la formation espérée de groupes ou « classes de données » selon la nature de plusieurs huiles essentielles ou les différentes concentrations d'une seule huile essentielle, sans affectation préalable. Cette méthode est seulement descriptive. Elle permet ainsi d'estimer la performance des paramètres représentatifs sélectionnés ou de leurs combinaisons, et d'en déduire les meilleurs candidats à utiliser dans une analyse décisionnelle. L'ACP nous

donne également des informations sur la redondance (forte corrélation) de certains capteurs ou de certains paramètres représentatifs.

Tableau IV-1. Base d'apprentissage pour l'analyse de données

Variables à expliquer			Variables explicatives											
Nom de fichier	Concentration	Nature	Vs-Vo			Pic			St-5mn					
			Vo_1		7	Pic_1		.._7	St-5.		7			
Individus	Pin_1%	1	1											
			1											
	Pin_7%	7	1											
	Pin1%+40%HR	1	2											
			2											
	Pin7%+40%HR	7	2											
	Pin1%+50%HR	1	3											
			3											
	Pin7%+50%HR	7	3											
	Lavande_3%	3	4											
			4											
	Lavande_7%	7	4											
	Orange douce_5%	5	5											
			5											
	Orange douce_7%	7	5											

La deuxième méthode est l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD) (Annexe I). C'est une méthode supervisée. Les observations sont affectées a priori à un groupe d'appartenance connu, grâce à l'apprentissage. Cette méthode est tout d'abord descriptive, on peut visualiser les m classes connues initialement. Lorsqu'il y a m classes, cette méthode détermine (m-1) axes factoriels, qui correspondent aux fonctions de discrimination interclasses. Ces fonctions de discrimination sont calculées par le logiciel en « minimisant » la distance entre les données d'une même classe, et en « maximisant » la distance entre les différentes classes. Ces axes sont numérotés par ordre d'importance de représentation des données.

La projection de l'ensemble des données sur le plan défini par la première paire de fonctions discriminantes apporte beaucoup sur la structure des données et permet de visualiser la discrimination entre les différents groupes de mesure.

Dans un deuxième temps, l'AFD nous donne les règles de séparation des groupes, dont l'utilisation nous permet de déterminer l'appartenance d'une mesure inconnue à l'une des groupes prédéfinis.

Afin de pouvoir conclure sur l'efficacité de ces règles d'affectation, les erreurs de classement sont évaluées systématiquement par des méthodes de reclassification des données telles que la validation croisée, à l'aide d'une « matrice de confusion ». Cette méthode de validation croisée consiste à prélever un certain nombre de données de la base originale, d'obtenir de nouvelles règles de décision avec la base de données réduite, puis de classer les données prélevées avec ces nouvelles règles. Cette opération est renouvelée afin de réaliser un classement de l'ensemble des données originales. La matrice de confusion récapitule ces résultats de classification en les comparant avec les appartenances connues a priori.

3. Analyse et quantification de l'huile essentielle de pin (atmosphère sèche)

Nous avons réalisé une étude approfondie de caractérisation sous huile essentielle de pin, en utilisant les sept concentrations choisies, voisines les unes des autres (1% à 7%, par pas de 1%).

Cette caractérisation a été menée tout d'abord sous atmosphère sèche, puis sous atmosphère humide, à des taux correspondant à des atmosphères agréables de vie. Les taux choisis sont de 40% et 50% d'humidité relative.

3.1. Analyse en Composantes Principales (ACP)

Cette étude s'est déroulée par étapes, afin de sélectionner les paramètres ou les associations de paramètres les plus performants.

3.1.1. Associations de paramètres

Nous avons tout d'abord utilisé les 7 paramètres représentatifs des sept capteurs : $V_s - V_o$, $(V_s - V_o)/V_o$, pente, pic, Sp , St_{10mn} , et St_{5mn} . Ce qui correspond à $p=49$ variables explicatives, pour un total de 124 mesures (individus), soit environ vingt mesures par concentration. La projection (Figure IV-12) de ces mesures sur un plan composé des deux premières composantes principales (CP1 et CP2) montre des groupes bien définis pour certaines concentrations. Par contre, on observe un rapprochement des groupes 4%, 5% et 6%, ce qui pourrait provoquer une confusion de l'identification. Le pourcentage de données représentées est de 85,98%.

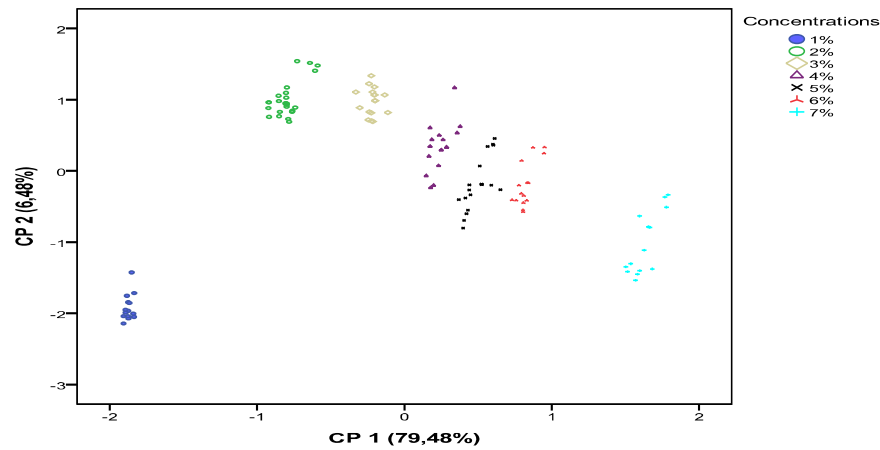


Figure IV-12. ACP en utilisant tous les paramètres représentatifs

C'est un premier résultat acceptable, cependant nous avons trop de paramètres représentatifs par rapport au nombre de mesures. Nous allons essayer de réduire le nombre de variables explicatives, afin de respecter un bon rapport entre ce nombre et le nombre de mesures. D'après la littérature [172], ce dernier nombre doit être supérieur à trois fois le nombre de variables explicatives.

L'étude de l'écart relatif $(V_s - V_o)/V_o$ montrait une grande instabilité. Nous avons éliminé ce paramètre de la base de données et relancé l'analyse. La nouvelle représentation (Figure IV-13) montre une meilleure séparation des groupes, et un resserrement des points à l'intérieur de chaque groupe, avec 89,74% de données représentées. Nous avons décidé d'exclure définitivement le paramètre « écart relatif » de la base de données.

D'autre part, l'étude de l'évolution de la surface temporelle totale St et celle de la surface temporelle sur 5 minutes St_{5mn} montrait une grande similitude de variation en fonction de la concentration d'huile essentielle.

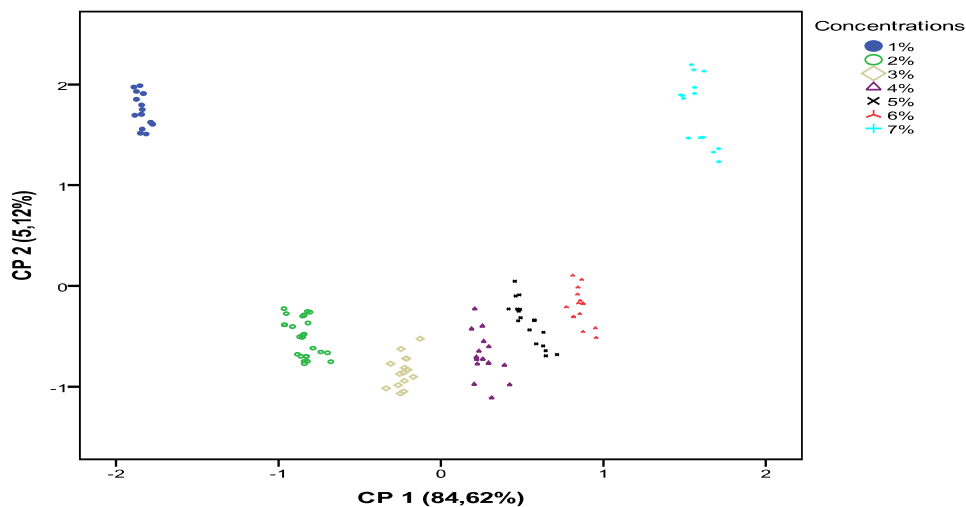


Figure IV-13. ACP avec tous les paramètres représentatifs sauf $(V_s - V_o)/V_o$

Nous avons appliqué l'ACP en supprimant St, et nous avons obtenu une représentation quasiment identique à celle de la figure IV-13. Ce qui nous a amené à supprimer St au profit de St_5mn.

Nous avons ensuite supprimé le paramètre pente, qui montrait une évolution très faible en fonction de la concentration : il reste donc 4 paramètres représentatifs : Vs-Vo, pic, Sp, et St_5mn. La projection des données donne une excellente représentation (Figure IV-14), avec 90,40% de données représentées.

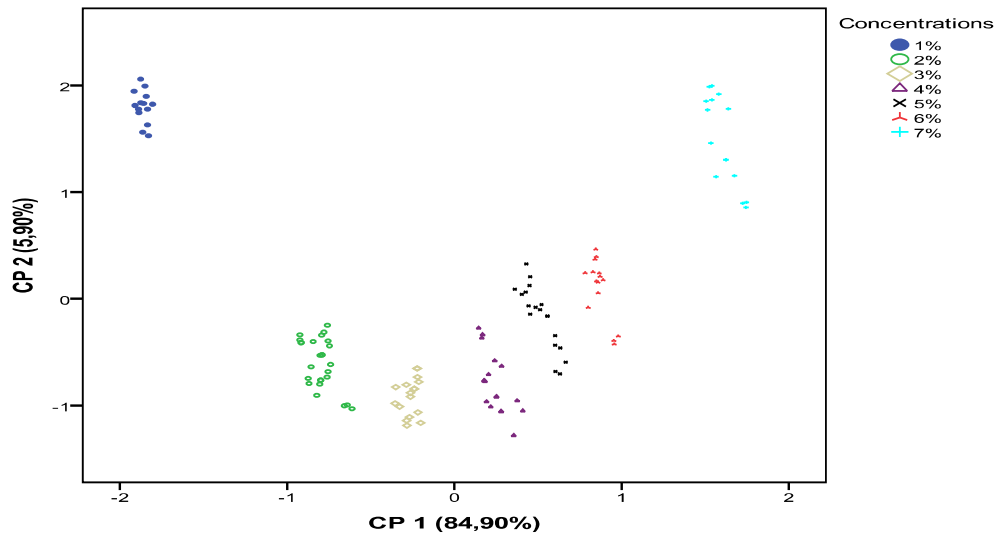


Figure IV-14. ACP avec les paramètres Vs-Vo, pic, Sp, et St_5mn

Ces résultats doivent être validés à l'aide d'une méthode supervisée, qui donnera différents taux de succès de classification.

3.1.2. Comparaison de la performance des paramètres seuls

Nous présentons la comparaison de trois paramètres qui se sont révélés importants dans notre étude précédente, afin d'évaluer leur puissance de classification :

- Vs-Vo, obtenu après 10 minutes de mesure
- St_5mn, obtenu après 5 minutes de mesure
- Pic, représentatif de la phase transitoire qui survient, quels que soient le capteur ou la concentration, dans un délai inférieur à 1,5 minute.

L'ACP appliquée à toutes les données en utilisant un seul paramètre représentatif montre différents résultats de classification. Sur la figure IV-15.a obtenue à partir de Vs-Vo, on voit que les concentrations médianes (3 à 6%) ne sont pas bien différenciées.

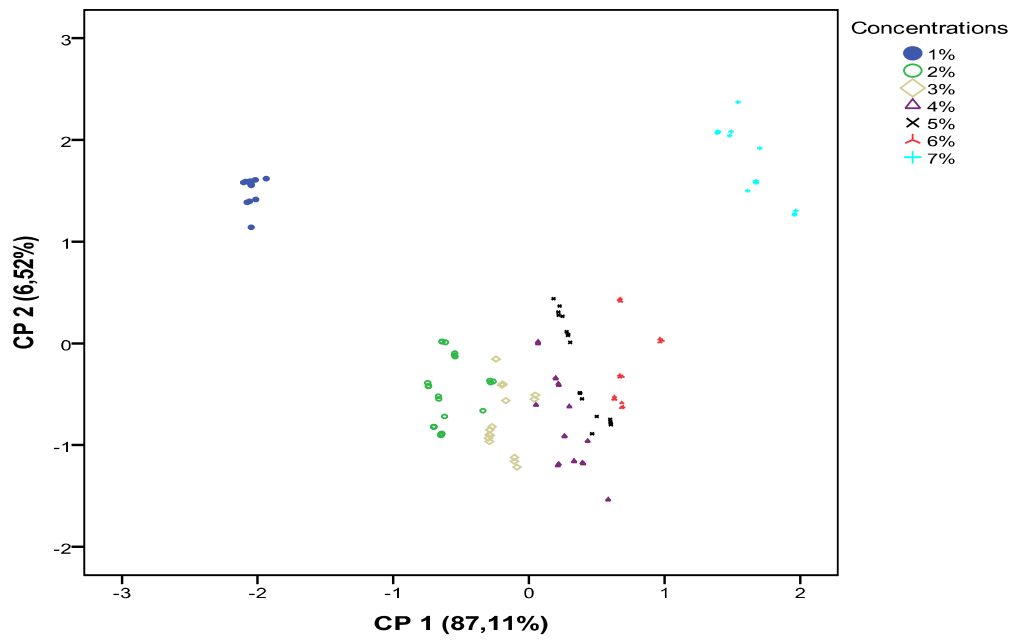


Figure IV-15.a. ACP avec le paramètre Vs-Vo

L'utilisation du paramètre St_5mn (figure IV-15.b) donne un résultat légèrement meilleur. Rappelons que ce paramètre représente un compromis entre la réponse stabilisée à 10 minutes, et la phase dynamique. En mettant la mesure à 5 minutes, tout en prenant en compte le début de la phase stabilisée, ce paramètre représentatif met en valeur la partie transitoire.

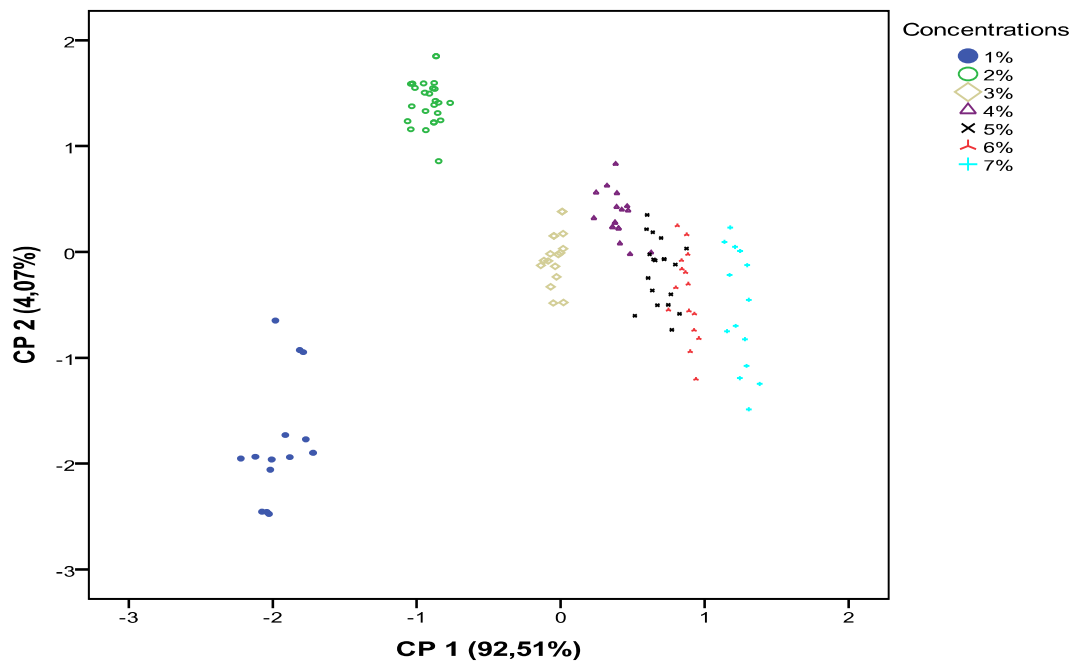


Figure IV-15.b. ACP avec le paramètre St_5mn

La classification obtenue à partir du paramètre « Pic » (Figure IV-15.c), est meilleure que les deux précédentes. **Ceci conforte l'intérêt de ce paramètre représentatif, aussi bien du point de vue permanence du paramètre, que rapidité d'obtention.** En effet, dans le cas des faibles concentrations, l'inconvénient des capteurs à oxydes métalliques est qu'ils ont un temps de réponse important. La stabilisation commence après 5 minutes pour certains capteurs, d'où les conditions expérimentales adoptées.

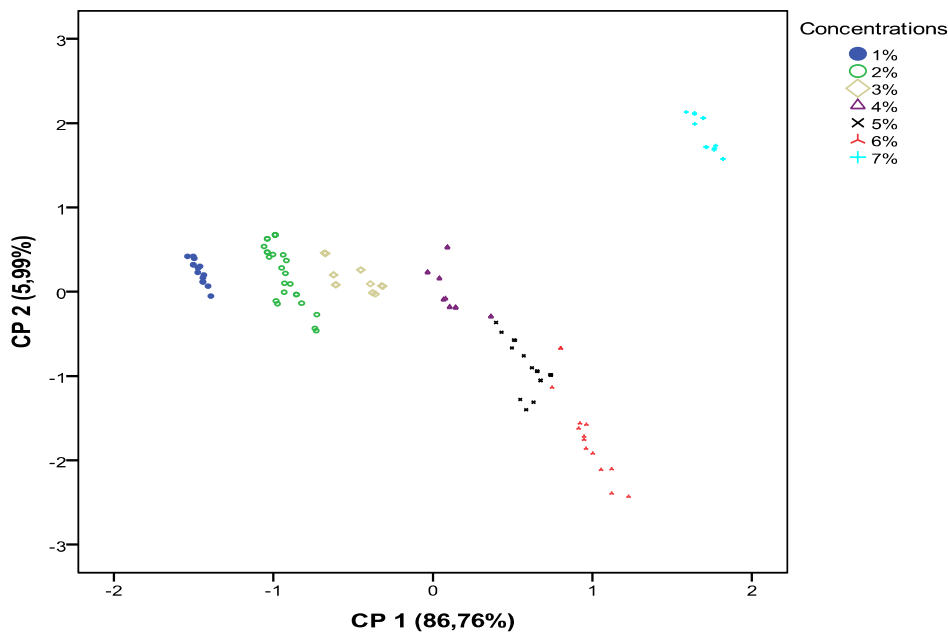


Figure IV-15.c. ACP avec le paramètre Pic

3.2. Classification par Analyse Factorielle Discriminante (AFD)

Les résultats obtenus à l'aide de l'Analyse en Composantes Principales nous ont montré la distinction de groupes de concentration. L'utilisation de 4 paramètres représentatifs sur 124 mesures nous a donné un bon classement selon la concentration.

Nous avons voulu valider ce résultat à l'aide de l'Analyse Factorielle Discriminante qui peut également être interprétée comme une Analyse en Composantes Principales sur l'ensemble des m barycentres des classes prédéfinies. L'examen visuel de la projection des groupes sur les deux premiers axes factoriels permet de contrôler la séparation des groupes étudiés. La méthode détermine aussi des règles de séparation des groupes validées par un taux de reclassement des données initiales. Ces règles seront utilisées pour identifier des atmosphères inconnues. Cette étape est essentielle pour le contrôle en continu de la concentration en huile essentielle dans une enceinte d'expérimentation.

L'AFD a été réalisée tout d'abord en utilisant les quatre paramètres représentatifs sélectionnés préalablement à l'aide de l'ACP (Figure IV-16). La projection sur les deux premières fonctions discriminantes montre une bonne séparation des groupes de concentrations, avec un taux de représentation de 95% des données. Les données du tableau ont été reclassées par la technique de validation croisée, avec un taux de réussite de 100%.

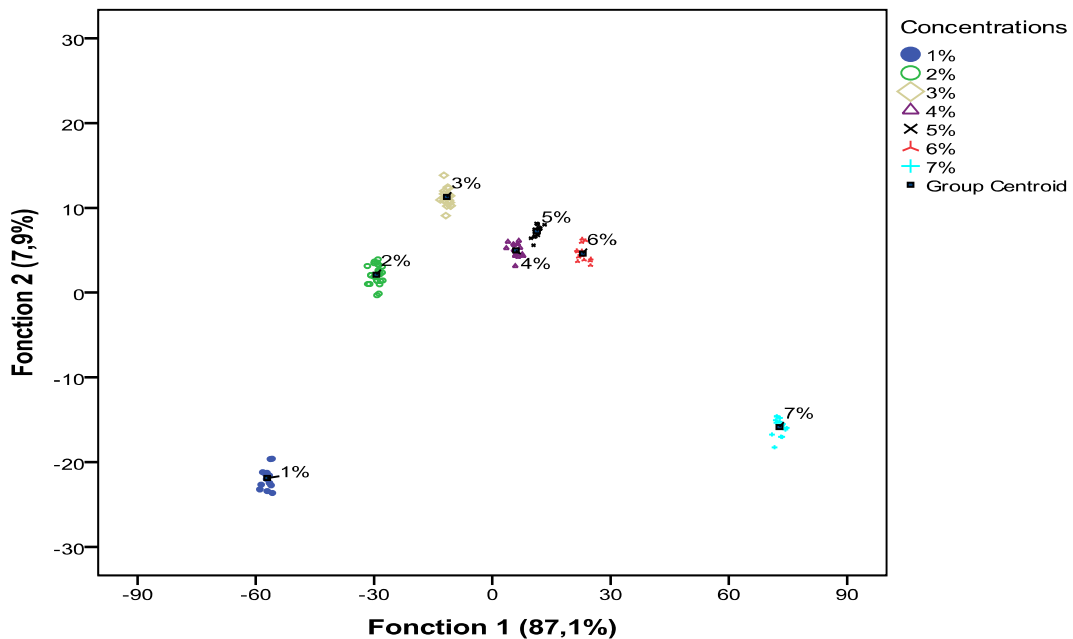


Figure IV-16. AFD avec les paramètres Vs-Vo, Pic, Sp, et St_5mn

Le choix définitif de l'association de paramètres représentatifs utilisés sera fixé après l'étude sous humidité. Cependant, pour avoir une idée complète de l'intérêt de chaque paramètre, nous avons appliqué l'AFD en utilisant successivement chacun d'eux. Nous obtenons 100% de taux de validation croisée en utilisant Sp, ou Pic, c'est-à-dire 124 mesures bien classées sur 124. L'utilisation de St_10 mn, St_5mn, et Vs-Vo montre des paramètres représentatifs un peu moins performants, avec respectivement 2, 3, et 4 mesures mal classées sur 124. Comme nous nous y attendions, les plus mauvais résultats sont donnés par (Vs-Vo)/Vo et Pente (respectivement 7 et 6 mesures mal classées).

Il nous faut comparer ces résultats qui représentent des mesures sous atmosphères sèches, avec ceux correspondant aux deux atmosphères humides choisies.

Afin de conforter le choix précédent de l'ensemble des 4 paramètres représentatifs, nous avons testé le pouvoir de discrimination des associations possibles de deux et trois paramètres. La plupart, sous air sec, nous a donné un taux de validation croisée de 100%.

4. Analyse et identification de l'huile essentielle de pin en atmosphère humide

Nous avons étudié successivement l'influence d'un taux d'humidité relative égal à 40%, puis nous avons effectué la même analyse pour un taux de 50% d'humidité relative. Afin de distinguer l'influence d'une variation d'humidité sur le pouvoir d'identification de notre matrice de capteurs, nous avons ensuite travaillé sur l'ensemble des mesures correspondant à ces deux taux d'humidité.

La base de données comporte 42 mesures à 40% HR et 42 à 50% HR.

4.1.Mesure à taux fixe (40% ou 50% HR)

Bien évidemment nous avons testé le pouvoir de représentation et de discrimination de tous les paramètres représentatifs, et des différentes combinaisons. Les résultats obtenus ont conforté la sélection opérée en étudiant l'atmosphère sèche.

En utilisant la combinaison des quatre paramètres représentatifs (Vs-Vo, Pic, Sp, St_5mn) l'ACP montre une bonne séparation des groupes de concentrations aussi bien pour 40% HR que pour 50% HR, avec toutefois des distances entre les groupes inférieures à celles obtenues dans le cas de l'atmosphère sèche, avec 94,43% et 95,6% des informations représentées sur les deux axes.

L'Analyse Factorielle Discriminante donne des taux de réussite par validation croisée de 97,6% à 40% HR et 100% à 50% HR. Ce qui correspond à 1 point sur 42 mal classé pour les mesures à 40% HR.

L'étude de différentes combinaisons de trois paramètres, sous atmosphère sèche, a donné des résultats différents selon la combinaison choisie. Les taux de classification obtenus sont inférieurs à celui obtenu en utilisant la combinaison des quatre paramètres représentatifs précédents.

L'étude des paramètres représentatifs seuls donne des résultats non satisfaisants, même dans le cas de Pic, ou Sp, avec de 1 à 3 mesures mal classées.

4.2.Mesure à 40% et 50% d'humidité relative

L'analyse à l'aide de l'ACP montre des groupes plus ou moins bien séparés, selon la concentration, mais aussi le taux d'humidité relative. C'est la combinaison des quatre paramètres Vs-Vo, Pic, Sp, St_5mn (Figure IV-17) qui offre la meilleure séparation en termes de concentration.

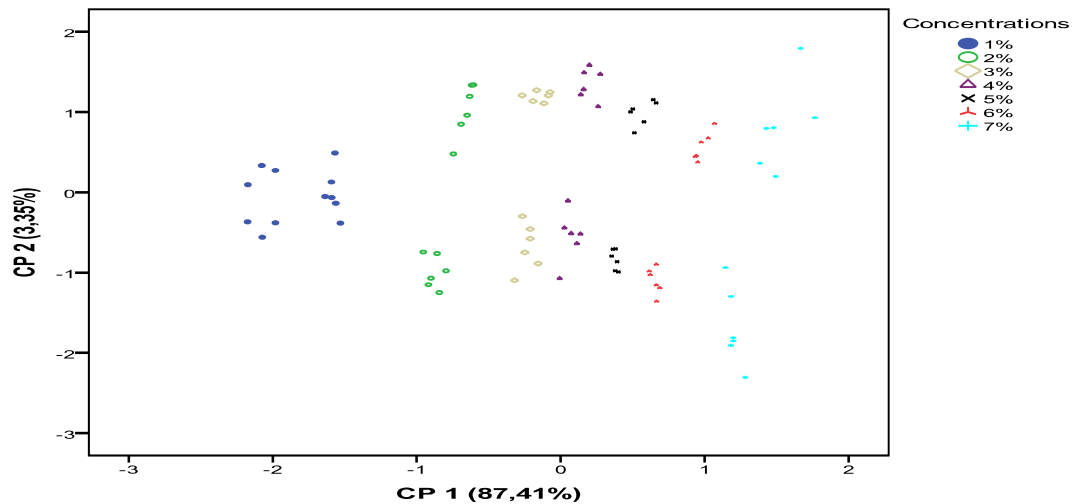


Figure IV-17. ACP du 40%+50%HR avec l'ensemble des quatre paramètres représentatifs Vs-Vo, Pic, Sp, et St_5mn

Ce résultat est conforté par l'Analyse Factorielle Discriminante. L'utilisation de la combinaison précédente a un taux de réussite par validation croisée de 98,8% soit 1 mesure mal classée sur 84 du tableau IV-2.

Tableau IV-2. Tableau de classification ou matrice de confusion

Groupes de concentration		Affectation a priori							Total
		1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%	
Groupe de données a priori	1%	12	0	0	0	0	0	0	12
	2%	0	12	0	0	0	0	0	12
	3%	0	0	12	0	0	0	0	12
	4%	0	0	1	11	0	0	0	12
	5%	0	0	0	0	12	0	0	12
	6%	0	0	0	0	0	12	0	12
	7%	0	0	0	0	0	0	12	12

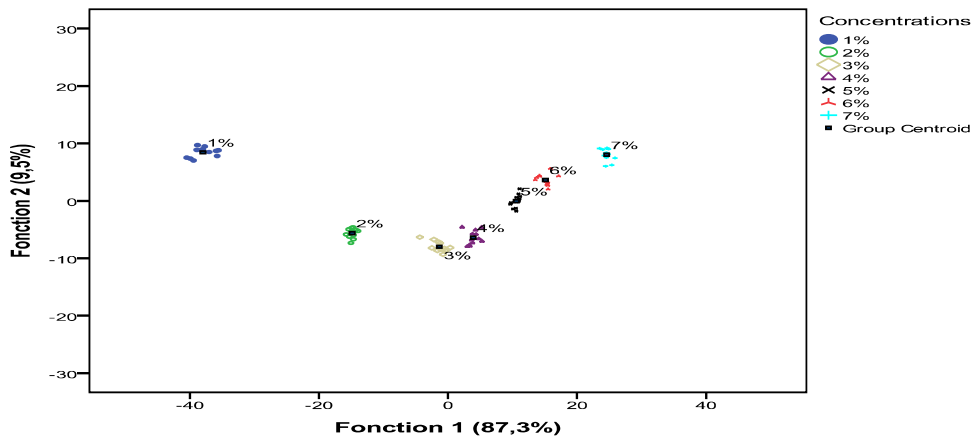


Figure IV-18. AFD du 40%+50%HR avec les paramètres Vs-Vo, Pic, Sp, et St_5mn

La figure IV-18 représente la projection des données sur les deux premiers axes de fonctions discriminantes, avec 96,8% de représentation de ces deux premiers axes. On voit bien les groupes de concentrations, sans séparation selon le taux d'humidité relative. Ceci est justifié par le principe de la méthode qui cherche à resserrer les données d'un même groupe autour de son barycentre, et à augmenter la distance entre les divers barycentres.

L'utilisation d'une combinaison de trois paramètres donne des résultats variant de 98,8% pour la combinaison (Vs-Vo, Pic, St_5mn) à 95,2% pour la combinaison (Vs -Vo, Pic, Sp).

L'étude des paramètres représentatifs pris individuellement a donné des résultats non satisfaisants, avec 8 mesures mal classées dans le cas de Pic et de Vs-Vo, mais 15 à 20 pour les autres paramètres.

Ces résultats montrent à nouveau l'intérêt de l'utilisation de plusieurs paramètres représentatifs tout en respectant le rapport entre le nombre de paramètres utilisés et le nombre de mesures constituant la base d'apprentissage.

4.3. Conclusion

Avec les règles de décision réalisées en utilisant les données à 40 et 50% HR réunies, nous avons pu identifier la concentration avec un taux de probabilité très correct. Ceci montre que, si le taux d'humidité varie légèrement aux cours des essais thérapeutiques, les règles de décision implantées dans le système intelligent de contrôle restent valides. Par contre, la caractérisation sous atmosphère sèche a montré trop de différences avec celle sous humidité, par conséquent les règles de décision sous atmosphère sèche ne pourront pas être appliquées à des mesures sous humidité.

5. Identification d'atmosphères inconnues à atmosphère sèche

Le but de ce travail est de tester la puissance de notre système automatisé à détecter une concentration inconnue, et à la classer parmi les groupes de concentration déterminés par l'apprentissage que nous avons réalisé au préalable. L'utilisation de l'AFD nous a donné des règles de décision (Annexe I), qui vont nous permettre d'affecter un « individu inconnu » à l'un des groupes déterminés par apprentissage.

L'algorithme nous fournit deux règles d'identification. La première utilise les coefficients de Fisher qui caractérisent la dissymétrie de la distribution des classes de concentration, tandis que la seconde consiste en une approche purement géométrique, avec un

calcul de distance euclidienne par rapport aux barycentres des classes de concentration. Dans le cas d'une estimation quantitative, la méthode géométrique est plus intéressante, parce que, par comparaison de proximité avec divers barycentres, on approche mieux l'identification des concentrations. Nous utilisons aussi la méthode de Fisher, qui cherche à identifier l'appartenance à un groupe, afin de valider le pouvoir de quantification de la méthode de reconnaissance utilisée.

5.1. Méthode de Fisher

Dans cette phase de reconnaissance, nous allons utiliser les règles de décision données par l'analyse de Fisher, sous forme de la matrice de coefficients **F** (Tableau IV-3). Chaque colonne (j) correspond à une classe (concentration) et chaque ligne (i) représente un paramètre représentatif pour un capteur (7 lignes pour 7 capteurs). Un coefficient de Fisher pour la jème classe et le ième capteur est noté f_{ij} . Une huitième ligne représente la distance (cst_j) entre l'origine du nouveau repère d'axes (factoriels) et l'ancien repère d'axes (primitifs). Ce déplacement d'origine provient du fait que nous utilisons les données brutes, au lieu des données normées, habituellement utilisées.

Tableau IV-3. Matrice des coefficients de classement de Fisher obtenue en utilisant le paramètre Pic seul

	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%
$\mathbf{F}_{pic} =$	36378,26	48470,81	59287,04	65808,34	70201,38	73196,79	107886,68
	6623,16	7515,82	8035,9	9343,15	9650,12	10025,77	12101,28
	64149,42	104729,61	134409,25	136446,59	146870,86	158017,31	187415,49
	-7883,56	-13247,17	-15999,57	-15146,3	-15655,22	-15646,18	-19858,58
	67493,55	82352,13	95335,1	107026,92	123857,69	132634,62	137604,72
	4328,1	4653,96	4682,79	8172,3	9297,88	9047,39	19026,41
	43561,44	57840,19	68174,89	72917,85	84574,86	89686,53	107113,36
	-753,45	-1256,53	-1784,68	-2219,22	-2617,25	-2906,7	-5161,72

Un échantillon inconnu est caractérisé par les paramètres représentatifs extraits de la réponse temporelle de chacun des 7 capteurs. Dans le cas présenté ici, nous utilisons le paramètre représentatif Pic de chaque capteur, et les coefficients m_i , qui représentent les valeurs de ce paramètre, forment la matrice colonne **M**.

Tableau IV-4. Matrice des valeurs du paramètre Pic, pour une mesure inconnues correspondant à une concentration (6%)

$$\mathbf{M}_{\text{pic}} = \begin{bmatrix} 0,02828576 \\ 0,09156136 \\ 0,00981502 \\ 0,01563278 \\ 0,00640270 \\ 0,02609161 \\ 0,00599819 \end{bmatrix}$$

La possibilité pour que cet échantillon appartienne à une classe j est calculée par la relation linéaire suivante :

$$P_j = \sum_{i=1}^n f_{ij} \cdot m_i + cst_j \quad \text{Equation IV-3}$$

Nous obtenons ainsi 7 valeurs différentes correspondant à la possibilité d'appartenance à chacun des groupes de concentration (Tableau IV-5).

Tableau IV- 5. Résultat de l'analyse de Fisher pour la classification de la concentration d'une mesure inconnue

j =	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%
P =	194,7	2619,13	2838,69	2936	2991,74	3011,29	2546,95

La valeur maximale indique le groupe d'attribution de l'échantillon inconnu ; dans l'exemple présenté, c'est la concentration 6% qui a été reconnue. La méthode de Fisher a été appliquée à 14 échantillons inconnus, 2 par concentration. Ils ont tous été bien classés.

L'utilisation d'un autre paramètre représentatif que le paramètre Pic entraîne un changement de coefficients dans les matrices **F** et **M**, qui gardent cependant les mêmes dimensions. Par contre, avec l'emploi simultané de plusieurs paramètres représentatifs, la matrice **M** subira un changement du nombre de lignes, soit 7 lignes x nombre de paramètres utilisés.

Les valeurs des coefficients de Fisher obtenues pour un même paramètre (par exemple Pic) sont différentes lorsqu'on utilise ce paramètre seul ou lorsqu'il fait partie d'un ensemble de paramètres (Annexe II).

5.2. Méthode canonique

Dans cette méthode, il s'agit de calculer la distance euclidienne d'un point inconnu par rapport aux barycentres des classes de concentration. Le repère utilisé est formé par les m-1 axes factoriels (Fonctions Discriminantes) (Annexe II). L'indice n représente le nombre de classes prédéfinies, soit n=7 classes de concentration.

Cette analyse nous fournit une matrice **C** de 6 colonnes et 8 lignes. Les colonnes correspondent aux j=6 fonctions discriminantes, et les lignes correspondent aux i=7 capteurs, et à une constante d'ajustement.

Le tableau IV-6 représente cette matrice pour le seul paramètre représentatif Pic. L'emploi d'un autre paramètre représentatif changera les valeurs de la matrice, l'emploi de plusieurs paramètres multipliera le nombre de lignes représentant les capteurs (7) par le nombre de paramètres représentatifs utilisés, plus la ligne de constantes d'ajustement.

Tableau IV-6. Matrice des coefficients des fonctions canoniques discriminantes obtenue en utilisant le paramètre Pic

	Fct ₁	Fct ₂	Fct ₃	Fct ₄	Fct ₅	Fct ₆
$C_{pic} =$	1084,17	-316,76	-375,79	142,04	-492,25	-40,69
	85,74	14,29	64,38	-204,71	51,82	37,33
	1804,22	2303,39	-1940,23	-68,89	585,35	142,61
	-138,28	-155,46	495,17	2,59	-896,44	331,1
	1122,86	2004,48	1833,41	567,56	202,54	-2446,56
	228,88	-345,84	235,6	-56,72	385,11	-9,19
	987,47	808,63	419,87	1659,9	1213,38	1745,47
	-62,11	-12,84	-3,4	4,36	-1,35	-2,09

La méthode donne également les coordonnées des barycentres de chaque classe de concentration sur les 6 axes factoriels sous forme de la matrice B.

Tableau IV-7. Coordonnées des barycentres de chacune des 7 classes de concentrations (1%-7%)

	Fct ₁	Fct ₂	Fct ₃	Fct ₄	Fct ₅	Fct ₆	
$B_{pic} =$	-26,73	-5,73	3,23	0,28	-0,43	-0,05	1%
	-15,3	-0,92	-1,25	0,01	0,44	0,12	2%
	-5,88	2,34	-4,29	0,56	-0,39	-0,09	3%
	1,39	0,67	-0,31	-1,51	-0,11	-0,06	4%
	6,8	2,86	2,10	0,38	0,37	-0,16	5%
	10,15	5,54	2,38	0,17	-0,36	0,20	6%
	37,90	-6,26	-0,77	0,21	-0,21	0,03	7%

Le point inconnu à identifier est, comme précédemment, représenté par la matrice colonne **M** donnée par le tableau IV-4 puisque nous travaillons avec la même mesure à 6% utilisée lors de l'exploitation de la méthode de Fisher. Les coefficients de la matrice **M** sont donc les valeurs du paramètre représentatif Pic des 7 capteurs.

La projection de ce point inconnu sur chacun des axes factoriels (Fct_j) est obtenue selon la formule suivante :

$$\mathbf{Proj}(\mathbf{Fct}_j) = \sum_{i=1}^7 \mathbf{C}_{ij} \cdot m_i + cst_j \quad \text{Equation IV-4}$$

Nous devons donc calculer 6 projections, puisqu'il y a 6 axes factoriels. Nous présentons ici les projections sur les deux premiers axes factoriels, qui représentent 98,2% d'informations, dans le cas d'une analyse AFD avec le paramètre représentatif Pic. Nous obtenons ainsi les coordonnées du point inconnu:

$$x = \text{Proj}(\mathbf{Fct}_1) = 10,21$$

$$y = \text{Proj}(\mathbf{Fct}_2) = 7,61$$

Il faut déterminer ensuite la distance entre ce point inconnu et les 7 barycentres des classes de concentration. Nous utilisons la distance euclidienne. La plus petite distance nous déterminera l'affectation de la concentration inconnue.

L'utilisation de l'ensemble de 4 paramètres représentatifs (Vs-Vo, Pic, Sp, St_5mn) donnera d'autres axes factoriels, et donc les coordonnées des barycentres de classes de concentration et du point inconnu seront différentes de celles obtenues avec le seul paramètre représentatif Pic. Le tableau IV-8 présente les distances entre le point inconnu et les barycentres des 7 classes de concentrations : en utilisant a) le paramètre représentatif Pic seul, b) un ensemble de 4 paramètres (Vs-Vo, Pic, Sp, St_5mn). On retrouve bien, par calcul, une affectation du point inconnu dans le groupe de 6%.

Tableau IV-8. Distances du point inconnu M par rapport aux barycentres en utilisant a) paramètre représentatif Pic, b) ensemble de 4 paramètres représentatifs

		1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%
a)	x _M	-26,73	-15,3	-5,88	1,39	6,8	10,15	37,9
	y _M	-5,73	-0,92	2,34	0,67	2,86	5,54	-6,3
	distance	39,09	26,32	15,56	11,43	3,20	2,07	305

b)

	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%
x_M	-60,595	-30,872	-10,538	6,085	12,549	25,308	73,949
y_M	-20,970	1,129	11,164	4,164	7,481	5,722	-17,390
distance	90,78	57,26	35,10	19,56	12,81	2,39	52,90

Nous tenons à rappeler que l'algorithme de calcul pour la reconnaissance de concentration utilise tous les axes discriminants, et non seulement les deux premiers. Ceci permet une attribution plus fiable.

La figure IV-19 présente la projection des barycentres des classes de concentration, et du point inconnu en utilisant a) le paramètre représentatif Pic, b) l'ensemble des 4 paramètres représentatifs (Vs-Vo, Pic, Sp, St_5mn).

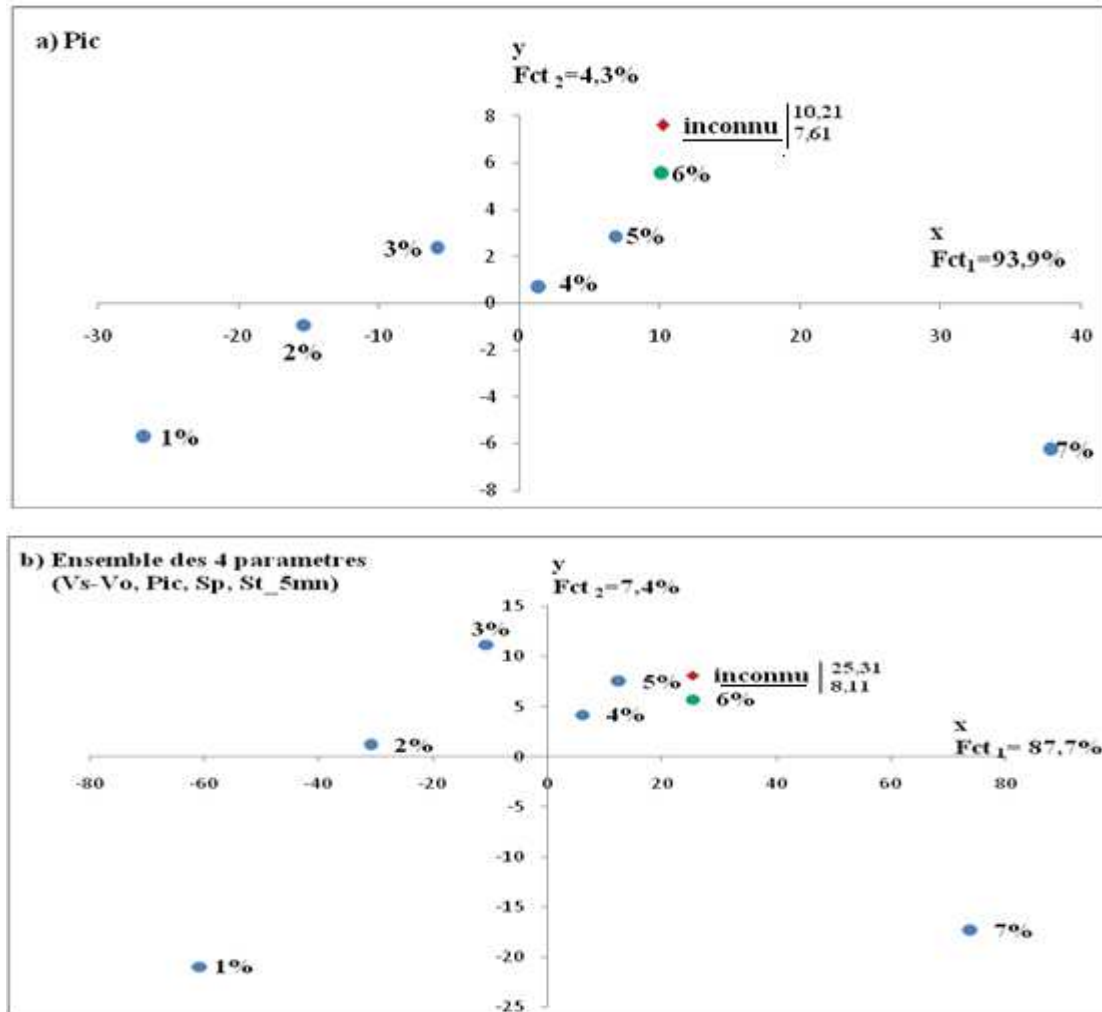


Figure IV-19. Projection des barycentres et du point inconnu sur les deux premières fonctions discriminantes a) paramètre représentatif Pic, b) ensemble de 4 paramètres représentatifs

Nous remarquons une position différente aussi bien des barycentres que du point inconnu selon les cas a et b. Dans les deux cas, l'axe Fct_1 est nettement plus représentatif que l'axe Fct_2 : la séparation des classes de concentration se fait selon des plans quasi-perpendiculaires à l'axe Fct_1 . Dans les deux cas a et b, on voit bien que ce point inconnu se place au-dessus du barycentre du groupe de concentration 6%.

Ce premier test étant concluant, nous avons travaillé avec 14 points inconnus, deux par concentrations. Leurs coordonnées et leur placement par rapport aux barycentres de classes de concentrations sont présentés en Annexe II. La figure IV-20 représente la projection des barycentres des groupes et des 14 points inconnus, en utilisant l'ensemble de 4 paramètres représentatifs déjà cités.

Les matrices utilisées dans les deux analyses et selon les deux critères (paramètre représentatifs Pic seul et ensemble de 4 paramètres représentatifs) sont regroupées en Annexe II.

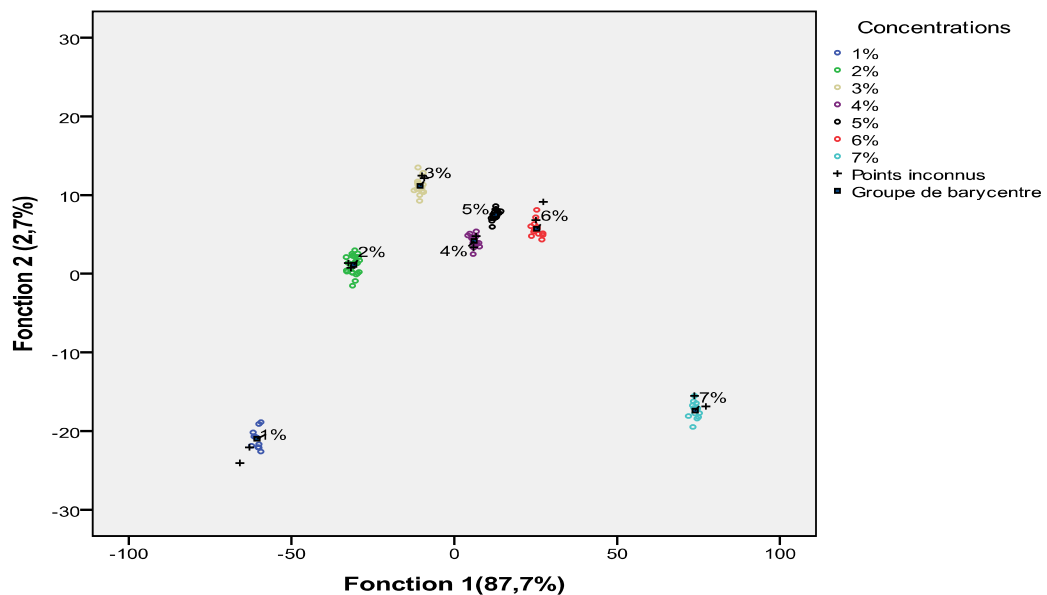


Figure IV-20. Discrimination des concentrations d'huile essentielle de pin sous air sec, et représentation des 14 échantillons-tests

6. Détection rapide

Nous avons choisi un temps d'exposition au gaz de 10 minutes, afin d'atteindre la stabilisation de la réponse temporelle pour tous les capteurs et toutes les concentrations choisies. Cependant l'objectif final est d'assurer automatiquement une concentration constante d'huile essentielle dans une enceinte de mesure, sous une humidité relative de 40% à 50%.

Une régulation automatique est d'autant meilleure si la concentration à appliquer est faible. Nous avons donc cherché à réduire le temps d'estimation des paramètres représentatifs en travaillant sur les cinq premières minutes de la réponse temporelle, au lieu de 10 minutes.

Nous avons Pic et St_5mn déjà extraits des mesures précédentes. Nous allons calculer le paramètre Vs_5mn, correspondant à l'amplitude du signal de réponse à 5 minutes, et formerons le paramètre représentatif Vs_5mn-Vo. De même, la surface sous la courbe dérivée a été réduite à 5 minutes : Sp_5mn.

Dans le cas des atmosphères sèches, l'association de ces quatre paramètres représentatifs donne 100% de réussite en validation croisée. Pour les atmosphères humides, on obtient 97,6% pour 40% et 50%HR pris séparément, et 98,8% pour les deux atmosphères réunies.

Cette combinaison donne des résultats identiques à ceux obtenus en travaillant avec 10 minutes d'exposition, sauf un taux de réussite légèrement plus faible dans le cas de 50% HR (97,6% au lieu de 100%)

La figure IV-21 représente la projection sur les deux premières fonctions discriminantes pour 40+50% HR, en utilisant les quatre paramètres sélectionnés Vs_5mn-Vo, Pic, Sp_5mn, et St_5mn.

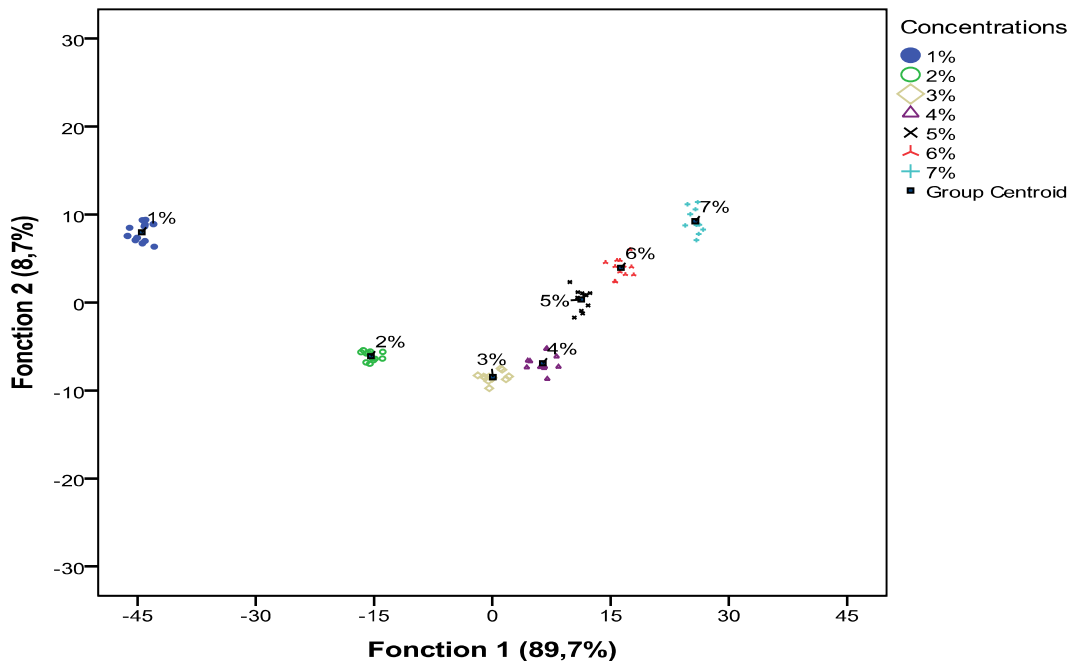


Figure IV-21. AFD du 40%+50%HR avec l'ensemble des paramètres représentatifs Vs_5mn-Vo, Pic, Sp_5mn, et St_5mn

7. Conclusion

L'identification d'une atmosphère est d'autant plus rapide, bien qu'efficace, si le nombre de données à classer n'est pas trop important, tout en étant suffisant. Dans ce chapitre, nous développons les résultats sur l'huile essentielle de pin. Les données brutes des réponses temporelles des capteurs à un stimulus odorant ainsi que de leurs courbes dérivées représentent trop de données.

Nous avons donc défini des paramètres représentatifs de ces courbes, permettant une exploitation des données rapide et fiable, à l'aide de l'Analyse en Composantes Principales (ACP) et de l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD). Il s'agit tout d'abord de paramètres déjà connus et exploités dans les travaux précédents de notre groupe, et dans la littérature, correspondant plutôt à la phase stabilisée de la réponse des capteurs, donc à une caractérisation durant 10 minutes.

Or le but de notre application nécessite un contrôle rapide de la concentration d'huile essentielle testée par les capteurs. Nous avons alors défini un nouveau paramètre issu de la courbe dérivée de la réponse temporelle, « Pic », représentatif de la réponse dynamique et obtenue dans les trois premières minutes de la mesure, jamais exploité dans la littérature. Nous avons aussi exploité la surface sous la courbe dérivée : « Sp »

Tous les paramètres représentatifs sélectionnés, ainsi que des combinaisons de ces paramètres, ont été regroupés dans une base d'apprentissage, et testés sur les données de la caractérisation de l'huile essentielle de pin. Nous avons retenu la solution la plus performante, comprenant un ensemble de 4 paramètres, dont « Pic ». C'est cet ensemble qui a aussi donné de bons résultats pour les atmosphères humides même lorsque le taux d'humidité varie de 10%.

L'AFD nous a donné les règles de discrimination des groupes d'humidité (0%, 40%, 50%HR), et les groupes de concentrations dans le cas d'une seule huile essentielle, ce qui nous a permis de reconnaître avec 100% de réussite des atmosphères de concentration inconnue.

Enfin, dans un souci de rapidité, nous avons repris certains paramètres représentatifs correspondant à une durée de 10 minutes de mesure, et les avons recalculés en retenant seulement les premières 5 minutes. Les résultats de classification sont excellents, et nous encourageant à continuer dans cette voie.

Chapitre V. Réponses des capteurs aux autres huiles essentiels

V. Réponses des capteurs aux autres huiles essentielles

1. Introduction

Nous avons développé longuement les réglages de notre système en utilisant l'huile essentielle de pin, notamment le circuit électrique de conditionnement des capteurs, le protocole de mesures, le filtrage, le choix des atmosphères sèche et humides.

D'autre part, les trois huiles essentielles ont été choisies parce que leurs composés aromatiques sont différents, comme nous l'a montré l'analyse par chromatographie en phase gazeuse et par spectrométrie de masse.

Lors de la caractérisation de l'huile essentielle de pin, nous avons pu mettre en évidence l'effet de l'humidité. Celui-ci est bien caractéristique, et peut donc être extrapolé aux deux autres huiles essentielles.

C'est pourquoi l'étude menée pour l'huile essentielle de lavande et d'orange douce n'a été effectuée que sous atmosphère sèche.

2. Caractérisation de l'huile essentielle de lavande

2.1. Réponses temporelles des capteurs en fonction de la concentration

Notre première préoccupation a été de chercher la gamme de concentrations détectable par l'ensemble des capteurs, en évitant leur saturation, qui fausserait nos mesures.

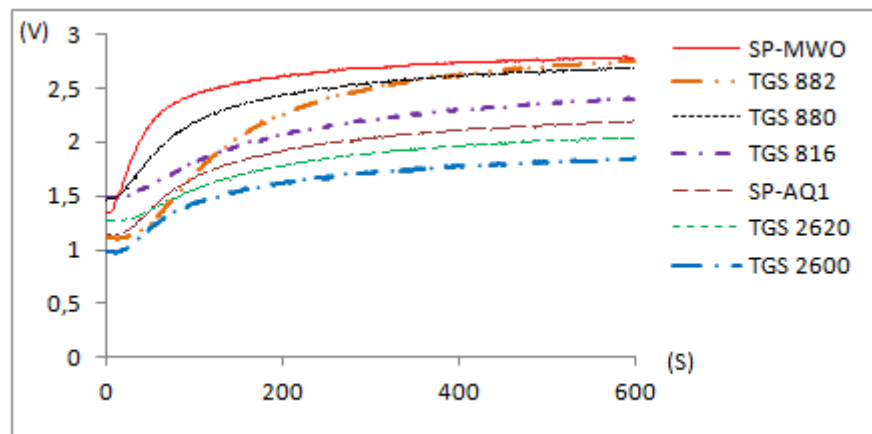


Figure V-1. Réponses de l'ensemble des capteurs sous huile essentielle de lavande à 5%

Nos premiers essais ont montré que les capteurs ne commençaient à répondre qu'à une concentration de 3% HE, avec une saturation à 8% HE.

Nous avons donc choisi une gamme de concentration de 3% à 7%, par pas de 1%. La figure V-1 présente les réponses temporelles de sept capteurs pour la concentration de 5% HE, qui est une concentration moyenne, que nous avons d'ailleurs utilisée pour présenter les résultats obtenus avec l'huile essentielle de pin. Tous les capteurs répondent.

L'allure de la réponse temporelle étant différente suivant les capteurs, nous approfondissons l'observation de ces réponses suivant les trois capteurs « types » déjà utilisés : TGS880, TGS2620, et SP-AQ1. Les réponses temporelles de ces capteurs sont représentées pour toutes les concentrations utilisées, en opérant une translation de la valeur initiale afin d'avoir un départ identique de toutes les courbes (de 1V).

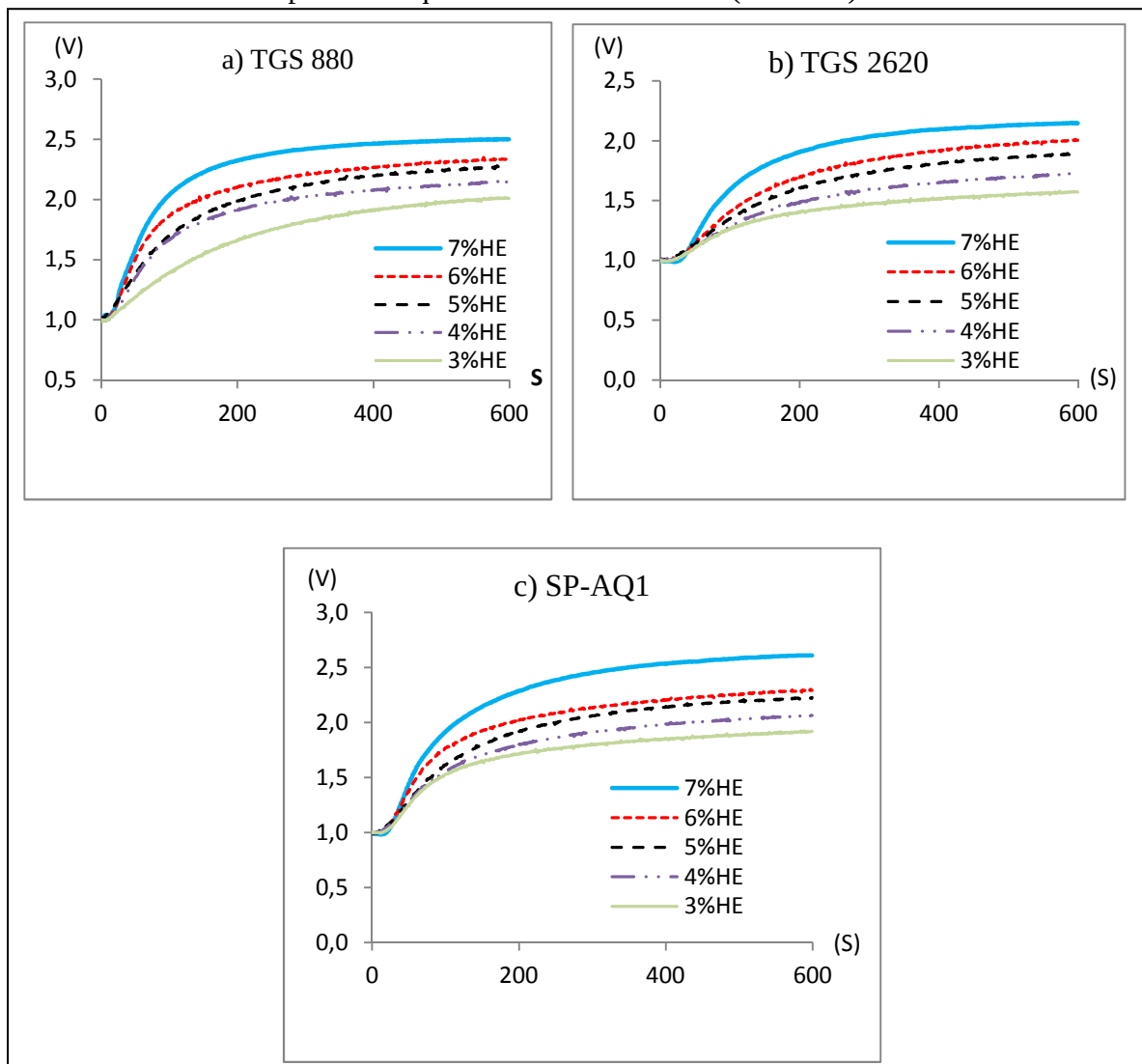


Figure V-2. Réponses temporelles des capteurs à la lavande : a) TGS880, b) TGS2620, et c) SP-AQ1

Le capteur TGS880 présente une bonne amplitude des réponses dans toute la gamme de concentration, avec toutefois une stabilisation plus rapide pour 7% HE. La réponse à 5%

avoisine celle à 4% dans la partie stabilisée. L'éventail de réponses est plus progressif pour le capteur TGS2620, avec des amplitudes réduites d'un tiers par rapport à la réponse à l'huile essentielle de pin. Le capteur SP-AQ1 a des réponses d'amplitude comparable pour les deux huiles essentielles pin et lavande. Les réponses dynamiques à 3, 4, 5% et à 6 et 7% sont confondues au départ, mais les parties stabilisées sont bien différenciées.

Les autres capteurs ont des réponses analogues à ces trois capteurs types.

2.2. Filtrage

Toujours dans la logique de garder les mêmes conditions expérimentales quelle que soit l'huile essentielle utilisée, nous avons contrôlé si les filtres numériques choisis précédemment étaient efficaces, surtout pour la détermination du maximum de la courbe dérivée. Ces filtres s'avèrent efficaces pour chaque capteur dans la gamme de concentrations choisie. La figure V-3 nous présente les réponses temporelles et les courbes dérivées obtenues par le capteur SP-AQ1 pour la concentration de lavande 7%. L'allure du pic et surtout la hauteur et l'emplacement du maximum sont bien respectés par le filtrage.

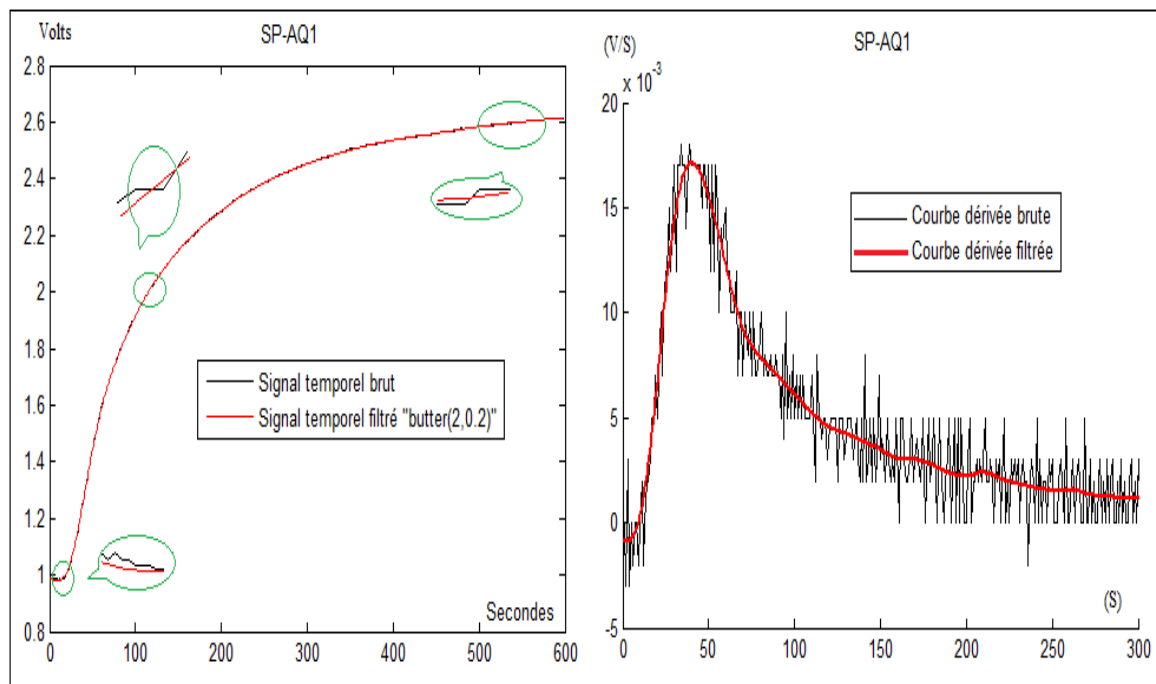


Figure V-3. Réponses temporelles et courbes dérivées (brutes et filtrées) du capteur SP-AQ1 pour 7% d'huile essentielle de lavande

En observant les courbes dérivées filtrées des capteurs types pour la gamme de concentrations choisies (Figure V-4) on voit que les pics sont environ deux fois plus larges qu'avec l'huile essentielle de pin, toutefois le maximum est atteint dans les 100 premières

secondes. D'autre part, pour la plupart des capteurs, les hauteurs de pic varient de façon significative en fonction de la concentration, avec une variation différente selon le type de capteur.

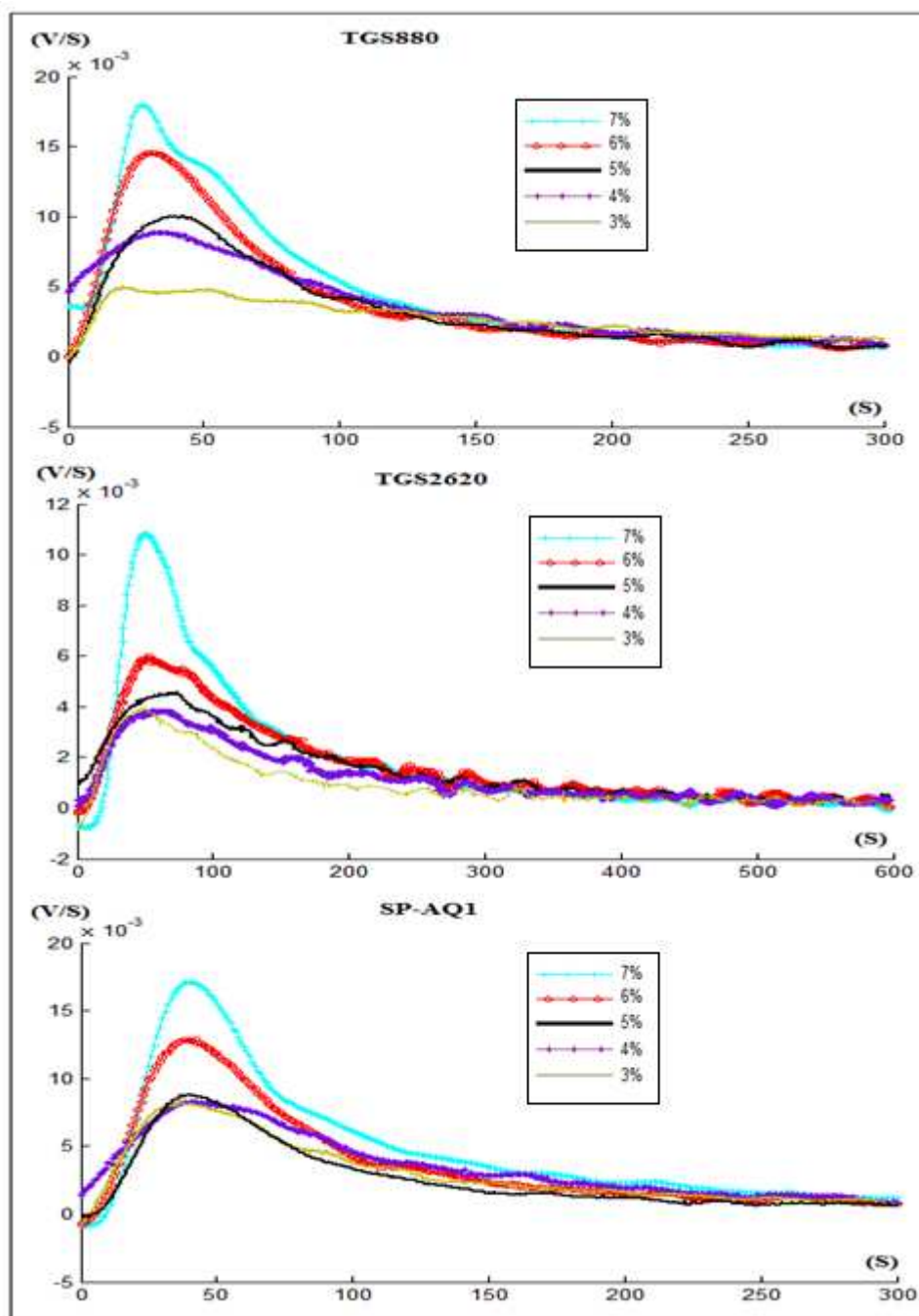


Figure V-4. Courbes dérivées des capteurs (TGS880, TGS2620, SP-AQ1) correspondant à l'huile essentielle de lavande

Nous présentons ensuite la caractérisation sous l'huile essentielle d'orange douce.

3. Caractérisation de l'huile essentielle d'orange douce en fonction de la concentration

3.1. Réponse temporelles des capteurs

La recherche des concentrations permettant d'obtenir une réponse de tous les capteurs, et aussi d'éviter la saturation, nous conduit à une gamme de concentration étroite : 5%, 6%, 7%.

On voit sur la figure V-5 que les amplitudes des réponses temporelles de tous les capteurs sont faibles, et même quasi-inexistante pour le capteur TGS2600

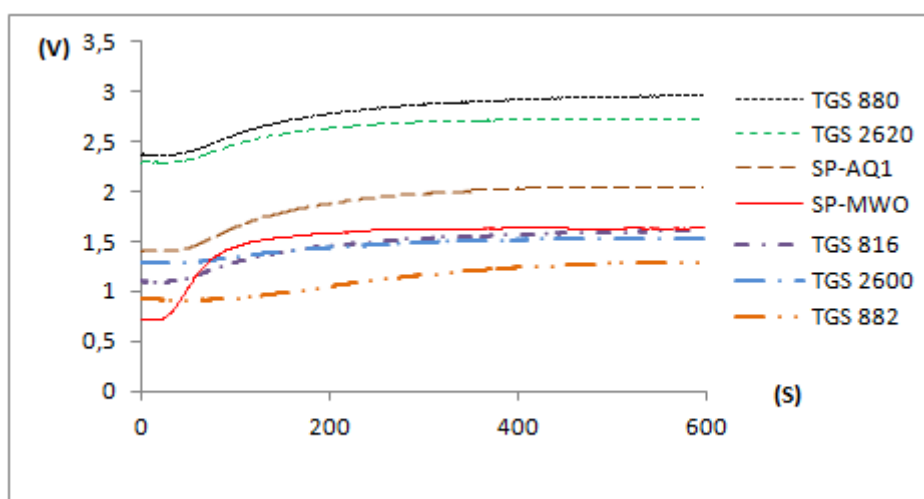


Figure V-5. Réponses de l'ensemble des capteurs sous huile essentielle d'orange douce à 5% HE

Si l'on compare avec les huiles essentielles de pin et de lavande, nous voyons que les réponses à l'huile essentielle d'orange douce sont vraiment plus faibles. Nous avons vu que cette dernière huile essentielle était composée à 97,7% de limonène, alors que les deux autres huiles essentielles sont composées de plusieurs molécules hautement volatiles. Il semblerait qu'un mélange de plusieurs composés volatils entraîne une réponse des capteurs d'amplitude plus importante.

Cependant, il existe bien une différence nette des réponses temporelles des capteurs, pour les trois concentrations étudiées, comme on peut le voir sur la figure V-6.

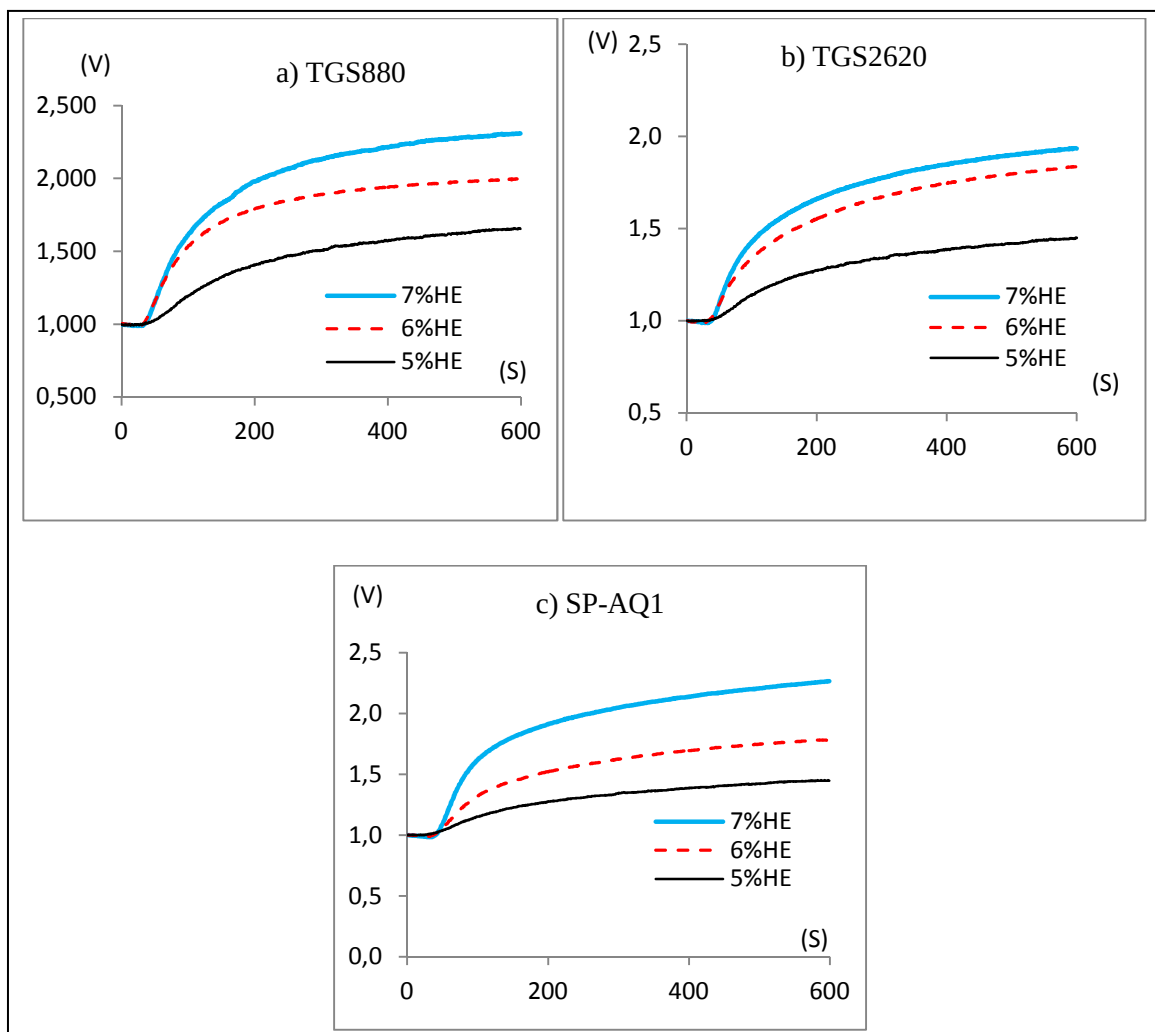


Figure V-6. Réponses temporelles des capteurs : a) TGS880, b) TGS2620, et c) SP-AQ1 à l'orange douce

3.2. Filtrage

Les filtres numériques choisis pour chaque capteur lors de la caractérisation sous huile essentielle de pin s'avèrent aussi efficaces lors de l'utilisation de l'huile essentielle d'orange douce, en respectant bien l'allure et les caractéristiques du pic.

La figure V-7 présente les réponses temporelles et courbes dérivées (brutes et filtrées) du capteur SP-AQI pour 7% d'huile essentielle d'orange douce

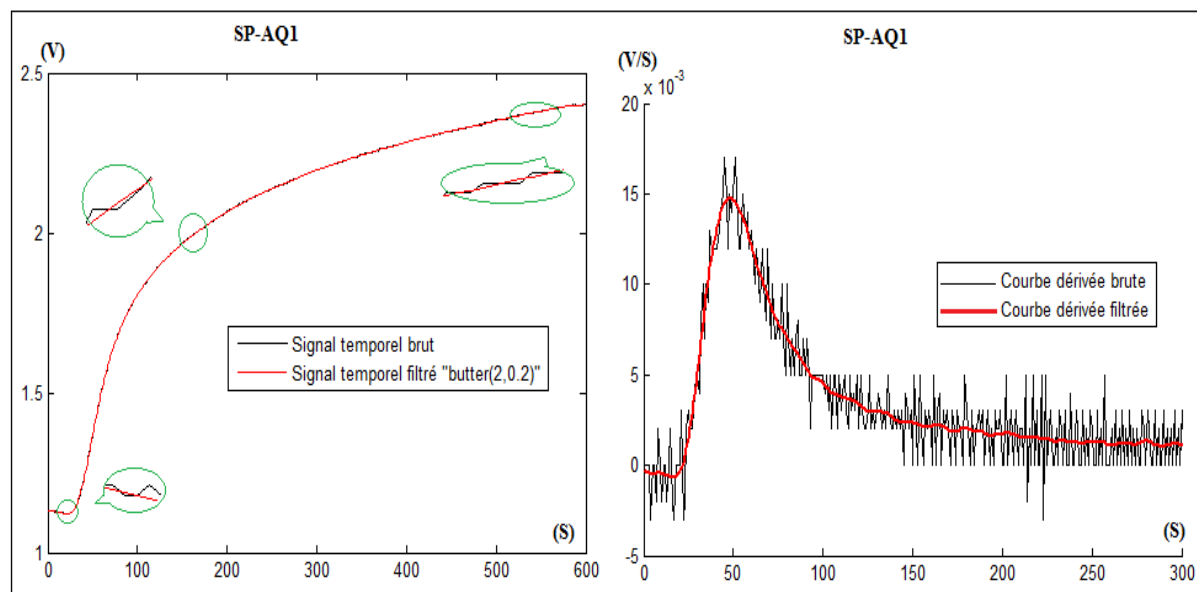


Figure V-7. Réponses temporelles et courbes dérivées (brutes et filtrées) du capteur SP-AQ1 pour 7% d'huile essentielle d'orange douce

Les courbes dérivées filtrées (Figure V-8) présentées pour ces trois concentrations étudiées et les trois capteurs types montrent un élargissement encore plus important que dans le cas de l'huile essentielle de lavande du pic de la courbe dérivée. Le maximum se produit juste avant 100 s. Les hauteurs de pic suivent bien la variation de concentration de l'huile essentielle, avec des différences selon les capteurs.

Il y a rapprochement des réponses temporelles à 6% et 7% pour les capteurs TGS880 et TGS2620, qui sont bien séparées de la réponse temporelle à 5% HE. Les réponses temporelles du capteur SP-AQ1 sont plus régulièrement espacées. Ce sont ces informations croisées données par les différents capteurs qui permettront une bonne classification des concentrations.

Ces résultats vont nous permettre de passer à l'étape suivante d'extraction des paramètres représentatifs et d'analyser les résultats.

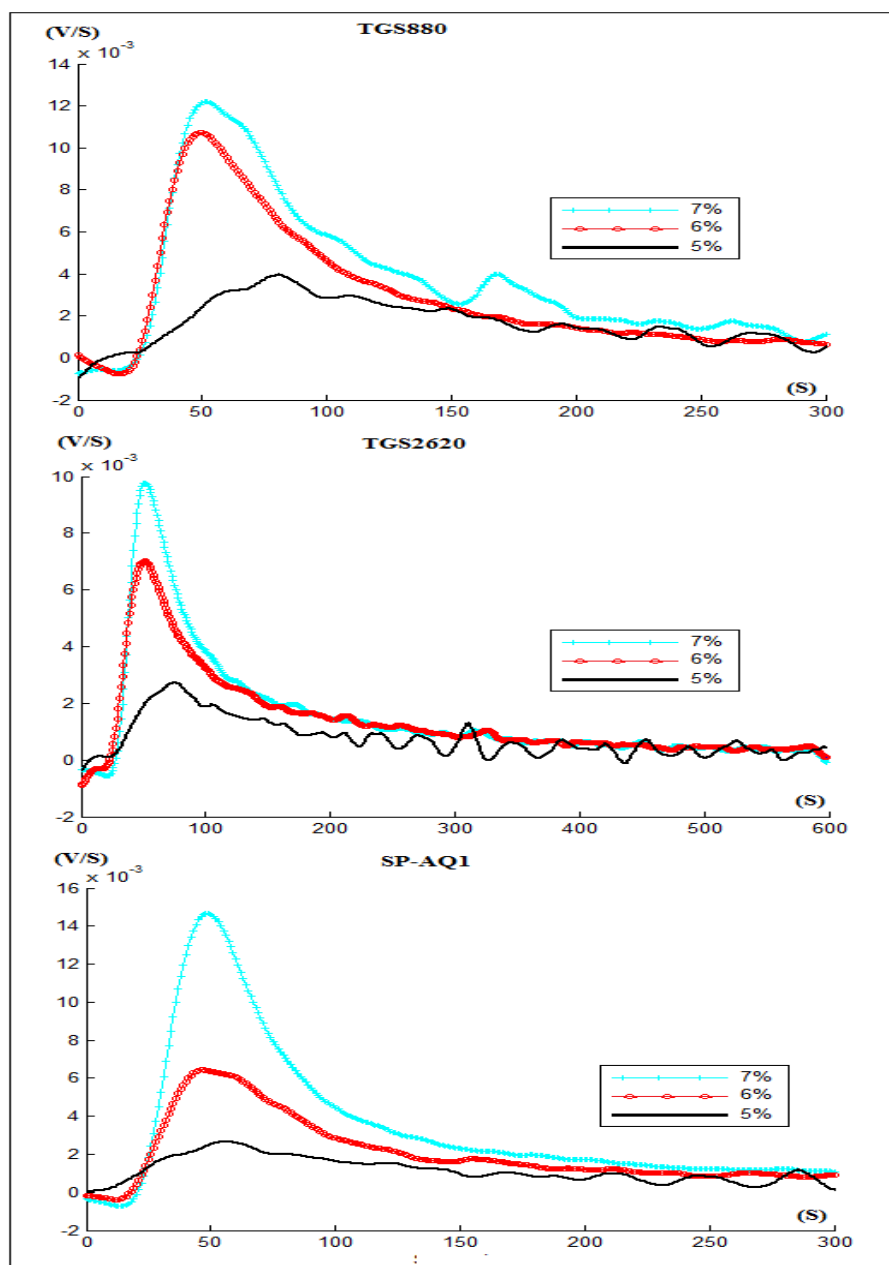


Figure V-8. Courbes dérivées des capteurs (TGS880, TGS2620, SP-AQ1) correspondant à l'huile essentielle de l'orange douce

4. Paramètres représentatifs (pin, lavande, orange douce)

La représentation des réponses temporelles des capteurs soumis aux huiles essentielles de lavande et orange douce s'est révélée de bonne qualité. Les courbes filtrées sont fidèles aux courbes brutes, aussi bien pour la réponse temporelle que pour sa courbe dérivée. Nous pouvons donc extraire de ces courbes les paramètres représentatifs nécessaires pour l'analyse de données, en suivant la méthodologie adoptée pour le pin.

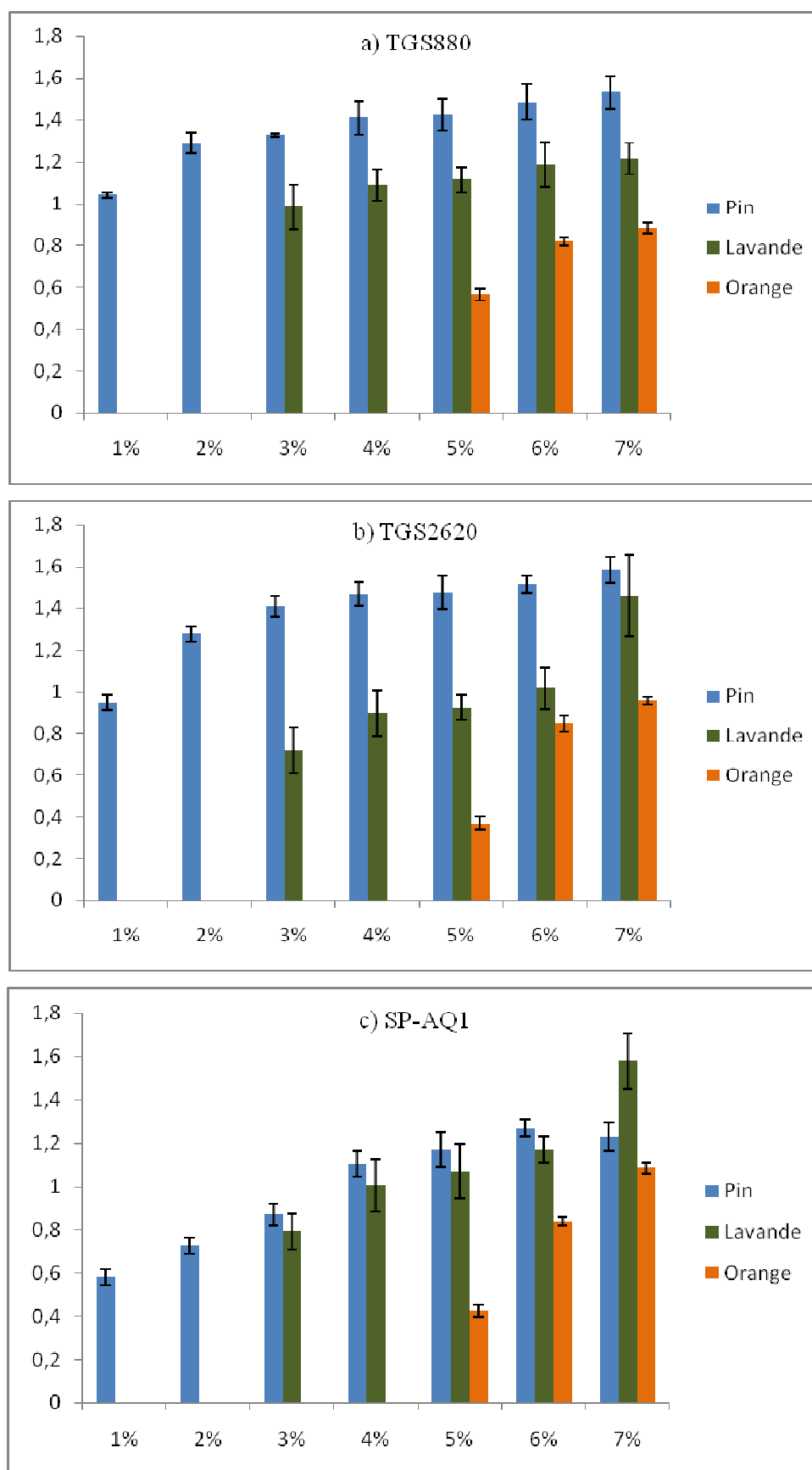


Figure V-9. Amplitude de la réponse Vs-Vo des capteurs : a) TGS880, b) TGS2620, et c) SP-AQ1 pour les 3 huiles essentielles (pin, lavande et orange douce)

De même que pour cette dernière huile essentielle, nous avons extrait tout d'abord des paramètres représentatifs classiques (amplitude de la réponse : $V_s - V_o$, surface sous la réponse temporelle à 10 mn et à 5 minutes : St , St_{5mn}), puis les paramètres nouveaux obtenus à partir de la courbe dérivée (à 10 et 5 minutes : Pic , Sp , Sp_{5mn}).

Nous présentons sur la figure V-9 sous forme de bâtonnets l'amplitude de la réponse temporelle (Volts) aux trois huiles essentielles du paramètre $V_s - V_o$ pour les capteurs a) TGS880, b) TGS2620, et c) SP-AQ1 selon la concentration.

Pour les trois capteurs, et les trois huiles essentielles, ce paramètre augmente avec la concentration. On observe une certaine saturation de la réponse à l'huile essentielle de pin pour la gamme de concentration de 5 à 7%.

Les surfaces (volt.seconde) sous la réponse temporelle à 10 minutes (St) et à 5 minutes (St_{5mn}) présentent des allures similaires. A cause de la saturation présentée pour l'huile essentielle de pin, nous préférons utiliser le paramètre à 5 minutes St_{5mn} , (Figure V-10).

Ce paramètre augmente également avec la concentration pour les trois capteurs et pour les trois huiles essentielles, avec toutefois un effet de saturation pour l'huile essentielle de pin et les capteurs TGS2620 et SP-AQ1.

Les paramètres extraits de la courbe dérivée de la réponse temporelle sont représentatifs de la partie dynamique de la réponse, et s'affranchissent donc du phénomène de saturation qui peut affecter certains capteurs.

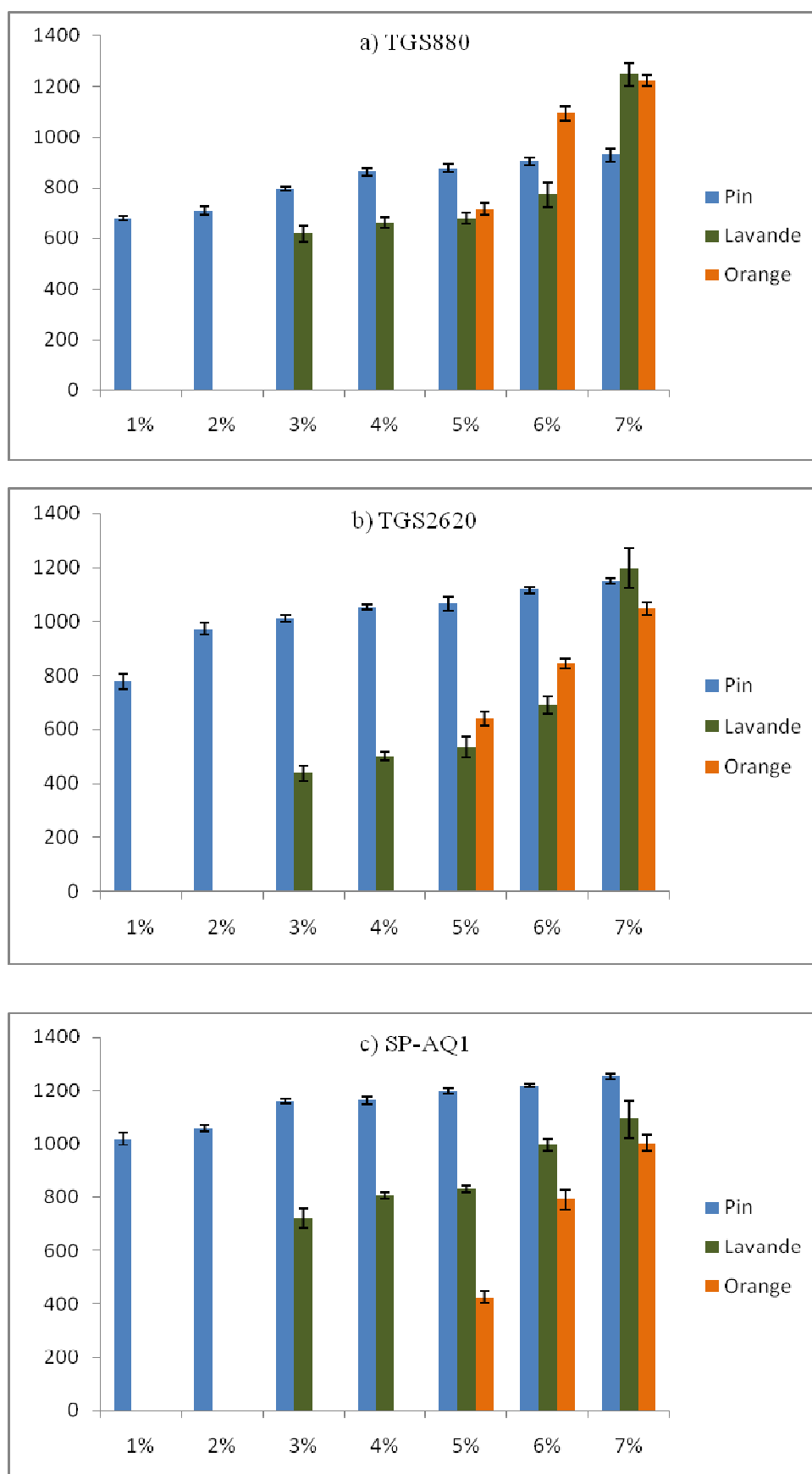


Figure V-10. Surfaces temporelles à 5mn (St_5mn) des capteurs : a) TGS880, b) TGS2620, et c) SP-AQ1 pour les 3 huiles essentielles (pin, lavande et orange douce)

La figure V-11 présente l'évolution du paramètre pic (volt/seconde) pour toutes les concentrations et les trois huiles essentielles.

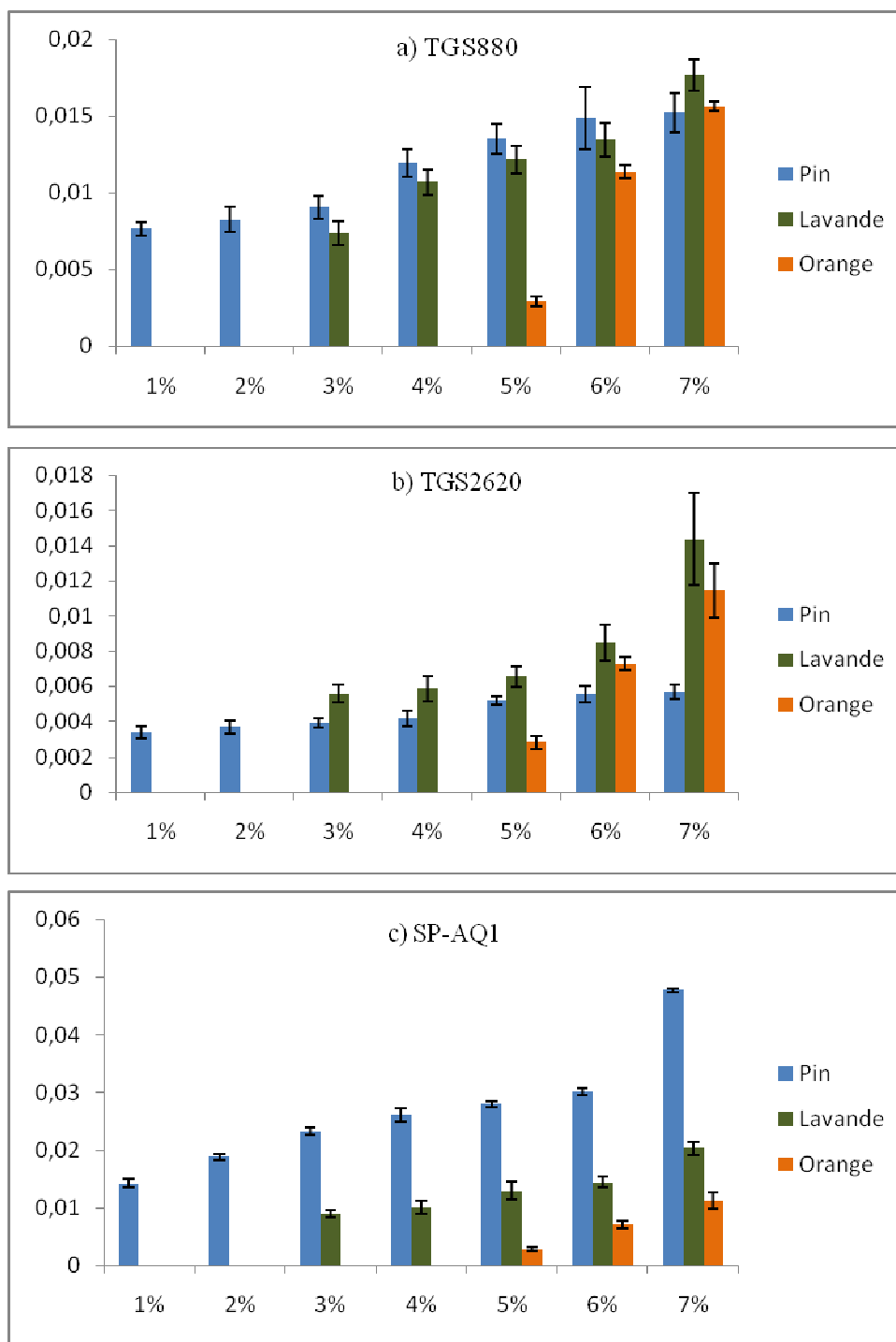


Figure V-11. Hauteur de pic des capteurs : a) TGS880, b) TGS2620, et c) SP-AQ1 pour les 3 huiles essentielles (pin, lavande et orange douce)

Le capteur TGS880 répond d'une manière identique aux huiles essentielles de pin et lavande, avec une amplitude un peu plus importante pour le pin. Son évolution est très abrupte avec l'huile essentielle d'orange douce. Le capteur TGS2620 répond très fortement à

l'huile essentielle d'orange douce, assez fortement à l'huile essentielle de la lavande, et faiblement pour l'huile essentielle de pin.

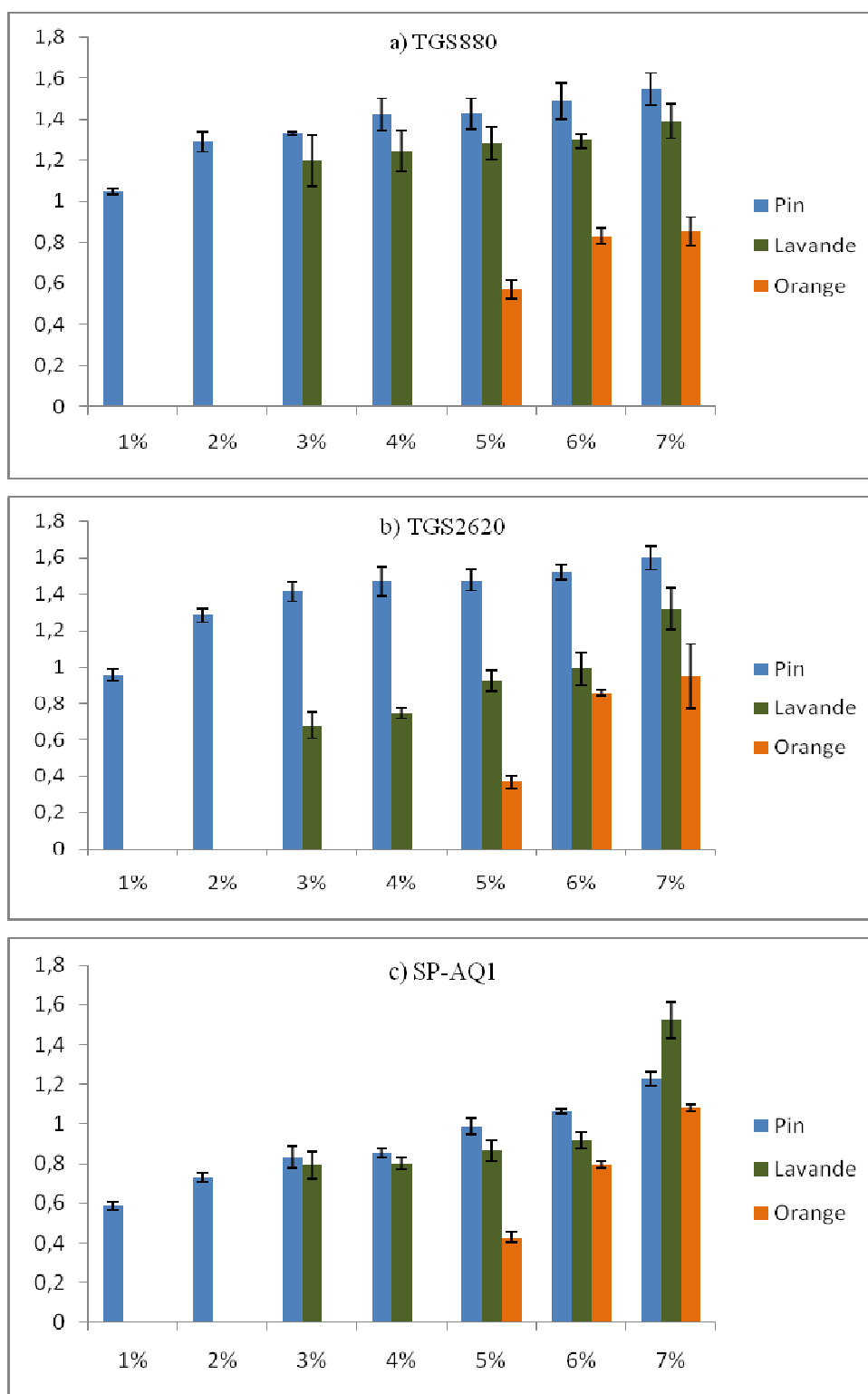


Figure V-12. Surface de la courbe dérivée (Sp) des capteurs : a) TGS880, b) TGS2620, et c) SP-AQ1 pour les 3 huiles essentielles (pin, lavande et orange douce)

Le comportement du capteur SP-AQ1 est différent, les évolutions se déduisent d'une façon quasi-parallèle de l'huile essentielle de pin, à celle de la lavande, puis d'orange douce, par ordre décroissant.

L'étude du paramètre représentatif S_p (surface courbe dérivée, volt) donne des résultats différents du paramètre représentatif P_{ic} . En effet, pour les capteurs TGS880, l'évolution pour les huiles essentielles de pin et lavande ont des pentes identiques, l'amplitude étant plus grande pour le pin. La réaction à l'huile essentielle d'orange douce est plus importante. Le capteur TGS2620 présente un comportement très peu sensible, bien qu'avec de grandes amplitudes, pour l'huile essentielle de pin, il est plus réactif pour l'huile essentielle de lavande, et encore plus pour l'huile essentielle d'orange douce.

Les autres capteurs ont des comportements analogues à l'un des trois capteurs choisis pour cette présentation. La différence de comportement d'un capteur d'une huile essentielle à l'autre nous permet d'espérer obtenir une bonne discrimination de la nature de l'huile essentielle testée, ou des concentrations d'une huile essentielle testée.

5. Analyse et Identification de la nature de l'huile essentielle

Dans ce paragraphe, nous voulons montrer que notre système est apte à travailler avec plusieurs huiles essentielles, malgré des réponses très différentes des capteurs avec les trois huiles essentielles étudiées.

Nous avons introduit les paramètres représentatifs extraits de la caractérisation sous air sec des trois huiles essentielles dans le tableau de données présenté dans le tableau IV-1, afin de pouvoir effectuer l'analyse des données. La base de données utilisée comporte un nombre identique de mesures faites pour chacune des trois huiles essentielles, soit 120 mesures par huile essentielle, et 20 par concentration.

D'autre part, comme les concentrations retenues pour l'orange douce sont seulement 5, 6 et 7%, nous avons gardé les mêmes concentrations pour les deux autres huiles essentielles, afin d'avoir une base de données équilibrée, et des résultats comparables.

5.1. Analyse en Composantes Principales (ACP)

La première question concerne l'identification de la nature de l'huile essentielle envoyée sur notre système de capteurs.

Pour cela, nous avons appliqué l'ACP à l'ensemble des données retenues. On obtient bien trois groupes distincts avec 85,75% d'informations représentées sur le plan défini par les deux premières composantes.

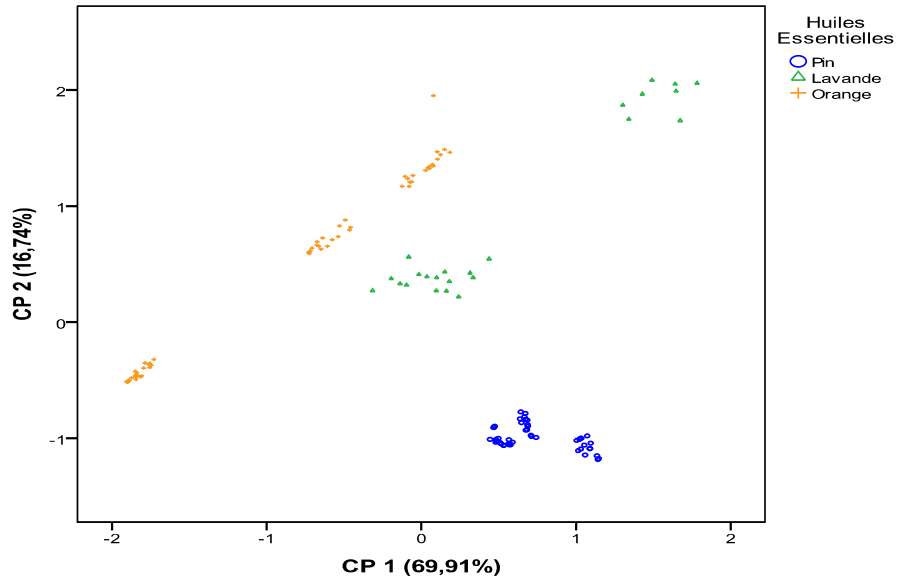


Figure V-13. ACP selon la nature de l'huile essentielle avec les 4 paramètres (Vs-Vo, Pic, Sp, St_5mn)

Ces groupes sont séparés selon une droite oblique, allant du « bas » gauche au « haut » droit, ceci car les deux composantes principales ont une représentation significative (CP1 : 69,91% et CP2 : 16,74%). L'étalement des données dans chaque groupe correspond aux différentes concentrations (5, 6, 7%). Pour le groupe lavande, on observe uniquement deux sous-groupes. Ceci peut être expliqué par les résultats de caractérisation donnés par la figure V-2, où l'on voit que, pour deux capteurs sur trois, les réponses temporelles pour 5 et 6% de lavande sont très proches.

5.2. Analyse Factorielle Discriminante (AFD)

Cette analyse est performante si le choix du nombre de paramètres représentatifs est judicieusement choisi par rapport au nombre d'expériences utilisées et au nombre de classe à discriminer. Nos études précédentes sur l'huile essentielle de pin nous ont permis de sélectionner deux critères de sélection de paramètre représentatif : un seul paramètre représentatif de la phase dynamique (Pic) qui s'affranchit de la dérive à court terme des capteurs, et un ensemble de quatre paramètres, tenant compte des phases dynamique et stabilisée (Vs-Vo, Pic, Sp, et St_5mn).

Cette sélection nous donne une bonne discrimination de la nature de l'huile essentielle (Figure V-14 a et b) avec 100% de taux de réussite et 100% validée croisée. On voit que les barycentres sont beaucoup plus éloignés quand on utilise l'ensemble de 4 paramètres, qui se révèle donc plus discriminant. Les données concernant l'huile essentielle de lavande sont plus dispersées dans les deux cas.

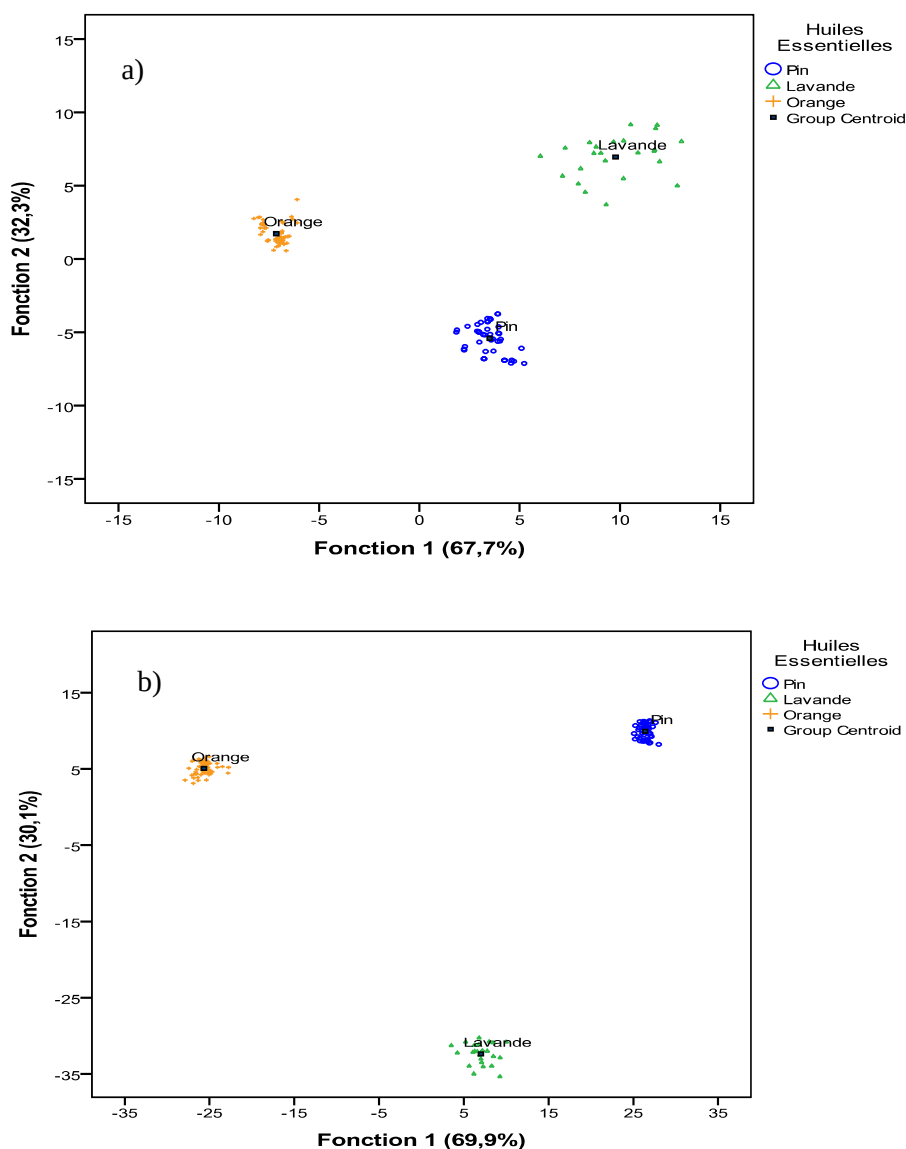


Figure V-14. AFD selon la nature d'huile essentielle (pin, lavande et orange douce) avec : a) le paramètre Pic, et b) les paramètres Vs-Vo, Pic, Sp, et St_5mn

6. Analyse et identification de la concentration

Dans cette partie, nous présentons uniquement la classification par analyse supervisée des deux dernières huiles essentielles (lavande, puis orange douce) Pour cette étude, nous avons considéré l'ensemble des concentrations réellement étudiées.

6.1. Huile essentielle de lavande

Nous avons obtenus une bonne séparation des concentrations en utilisant l'ensemble des quatre paramètres représentatifs (90% de taux de réussite en validation croisée).

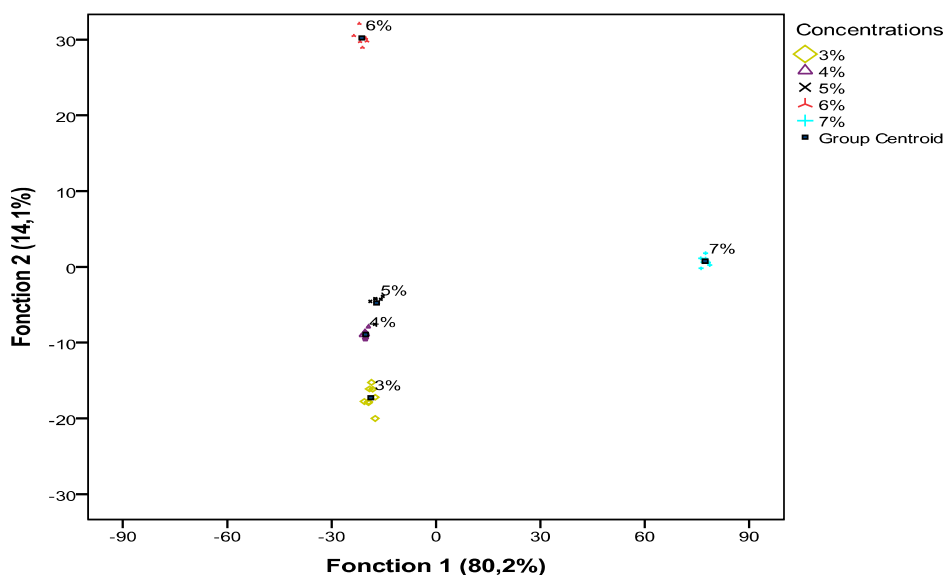


Figure V-15. Résultat de la classification des données par l'AFD avec 4 paramètres : Vs-Vo, Pic, Sp, et St_5mn (lavande).

En prenant seulement le paramètre représentatif Pic, nous obtenons un meilleur taux de validation-croisée (95%).

En comparant les matrices de confusion, nous voyons que, dans le premier cas, il y a des mauvais classements pour les concentrations 4 et 5% (4 points mal classés). Dans le second cas (pic) il y a seulement des erreurs pour la concentration 5% (deux points mal classés)

• Matrice de confusion avec le paramètre Pic pour la lavande

Groupes de concentration		Affectation a priori					Total
		3%	4%	5%	6%	7%	
Groupe de données a priori	3%	8	0	0	0	0	8
	4%	0	8	0	0	0	8
	5%	0	2	6	0	0	8
	6%	0	0	0	8	0	8
	7%	0	0	0	0	8	8

● **Matrice de confusion avec les 4 paramètres pour la lavande**

Groupes de concentration		Affectation a priori					Total
		3%	4%	5%	6%	7%	
Groupe de données a priori	3%	8	0	0	0	0	8
	4%	0	6	2	0	0	8
	5%	1	1	6	0	0	8
	6%	0	0	0	8	0	8
	7%	0	0	0	0	8	8

6.2. Orange douce

L'huile essentielle d'orange douce n'a été étudiée que pour seulement trois concentrations. La caractérisation (Figure V-16) montrait des réponses temporelles bien séparées, ce qui explique les bons résultats obtenus grâce à l'Analyse Factorielle Discriminante.

Dans les deux cas étudiés de paramètres représentatifs, tous les points sont classés correctement (100% de réussite dans les matrices de confusion).

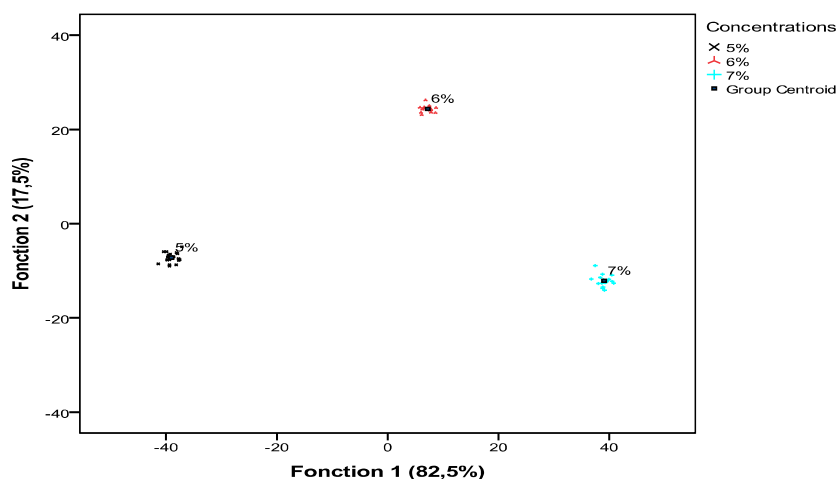


Figure V-16. Résultat AFD selon la concentration d'huile essentielle d'orange douce en utilisant les 4 paramètres Vs-Vo, Pic, Sp, et St_5mn

● **Matrice de confusion avec le paramètre Pic pour l'orange douce**

Groupes de concentration		Affectation a priori			Total
		5%	6%	7%	
Groupe de données a priori	5%	22	0	0	22
	6%	0	16	0	16
	7%	0	0	19	19

• **Matrice de confusion avec les 4 paramètres pour l'orange douce**

Groupes de concentration		Affectation a priori			Total
		5%	6%	7%	
Groupe de données a priori	5%	22	0	0	22
	6%	0	16	0	16
	7%	0	0	19	19

7. Conclusion

Cette étude a été essentiellement menée pour vérifier que notre système est efficace, pour les mêmes réglages et capteurs, pour la détection de différentes huiles essentielles.

Nous avons donc choisi de travailler uniquement sous atmosphère sèche, l'extrapolation sous atmosphère réelle, c'est-à-dire avec un certain pourcentage d'humidité, ne posant pas de difficultés.

La comparaison des paramètres représentatifs confirme la sensibilité des capteurs aux différentes huiles essentielles, malgré une sensibilité plus importante pour le pin, moyenne pour la lavande et enfin plus basse pour l'orange douce.

Les analyses non supervisées et supervisées sont efficaces aussi bien pour le classement et l'identification de la nature d'une huile essentielle que de ses concentrations. Ceci dans le cas de l'utilisation d'un ensemble de 4 paramètres qui tiennent compte à la fois des parties dynamique et stabilisée, que de celui du paramètre Pic, issu de la courbe dérivée de la réponse temporelle et donc représentatif de la réponse dynamique. Ce paramètre n'a jamais été utilisé dans la littérature. Il peut servir pour une détection rapide, notre choix est donc conforté.

Conclusion générale

Conclusion générale

Nos travaux de recherche ont pour objectif le contrôle de la concentration d'une huile essentielle diffusée dans une enceinte confinée destinée à recevoir des êtres vivants. L'atmosphère doit donc comporter principalement de l'air à taux d'humidité confortable, autour de 50%. Il s'agit d'une contribution à l'élaboration d'un nez électronique possédant une matrice de capteurs commerciaux à base d'oxydes métalliques de différents types. Nous désirons réaliser un dispositif complet et automatisé de diffusion/détection d'huile essentielle pour permettre des traitements thérapeutiques sur des personnes souffrant de problèmes comportementaux ou cognitifs, liés ou non à l'âge, comme le stress, les TOC, les maladies d'Alzheimer et de Parkinson, ou l'autisme. Ces traitements nécessitent un contrôle rigoureux de la concentration des substances actives responsables de la stimulation souhaitée.

Nous avons abordé ce travail par un état de l'art sur le pouvoir des odeurs sur les êtres vivants. Nous nous sommes ensuite interrogés sur la composition (complexe) de ces huiles essentielles. Ce qui nous a conduits à choisir 3 huiles essentielles pour cette étude : pin lavande et orange douce.

Puis nous avons détaillé les méthodes de mesure de l'intensité d'odeurs et des constituants des huiles essentielles, pour finir par la présentation du nez électronique, en particulier son application pour la reconnaissance et la classification des arômes. Ce travail de synthèse bibliographique nous a confortés dans le choix de ce système pour **une détection en continu d'une atmosphère complexe**.

Nous avons ensuite conçu le dispositif expérimental permettant la diffusion contrôlée des huiles essentielles, à concentration variable, et tout d'abord une caractérisation fiable de la matrice de capteurs. Ce dispositif comprend un système d'humidification de l'air permettant de générer de façon stable le taux d'humidité désiré. L'ensemble expérimental est piloté entièrement par un ordinateur qui assure également l'acquisition des mesures.

La mise au point du dispositif global a nécessité de choisir les concentrations d'huiles essentielles à générer, le protocole de mesures permettant une bonne reproductibilité des mesures, avec nécessairement une bonne régénération des capteurs après chaque exposition d'huile essentielle. L'analyse physico-chimique des atmosphères étudiées, en identifiant les molécules volatiles prépondérantes et leur épuisement durant les expériences de caractérisation, nous a été d'une grande utilité pour la préparation des échantillons à tester.

La caractérisation soignée de la matrice de capteurs a été effectuée en utilisant tout d'abord l'huile essentielle de pin, en atmosphère sèche puis humide, dans une gamme de concentration allant de 1 à 7%, par pas de 1%. Plus de 168 essais ont été réalisés, qui ont permis d'analyser le comportement temporel des capteurs et d'en déduire les réponses permanente et stabilisée. Notre souci de travailler en continu afin d'obtenir des informations rapides nous a incités à travailler sur la courbe dérivée de la réponse temporelle, afin d'en exploiter au mieux la partie dynamique de cette dernière. Pour ce faire, nous avons dû envisager de filtrer les signaux de réponse afin d'obtenir une courbe dérivée exploitable. Nous nous sommes attachés à déterminer pour chaque capteur un filtre unique valable pour les trois huiles essentielles, leurs gammes de concentration, et les différentes atmosphères, sèche ou humide.

Ces travaux concluants de traitement des signaux ont permis d'extraire les paramètres représentatifs des réponses des capteurs dans toutes les situations prises en compte. Nous avons identifié plusieurs paramètres représentatifs des phases dynamique et stabilisée, à partir de la réponse temporelle des capteurs et de sa courbe dérivée, qui caractérisent au mieux l'ensemble de nos expériences. Ce sont d'abord des paramètres représentatifs déjà exploités par le passé. Nous avons ensuite focalisé notre intérêt sur la courbe dérivée de la réponse temporelle des capteurs, en particulier la hauteur de son maximum, qui est caractéristique de la réponse dynamique, et la surface sous cette courbe. **Ceci nous a permis de définir deux nouveaux paramètres représentatifs (Pic et Sp) jamais utilisés dans la littérature.**

L'ensemble des paramètres représentatifs constitue la base d'apprentissage, que nous avons ensuite exploitée à l'aide de méthodes d'analyse de données multidimensionnelles. Cette analyse nous a permis de tester le pouvoir de discrimination des paramètres seuls ; Pic s'est révélé un bon paramètre. Nous avons aussi déterminé la combinaison la plus performante pour le contrôle fiable des concentrations d'huile essentielle en atmosphères sèche et humide. Les règles de décision obtenues à l'aide de l'Analyse Factorielle Discriminante ont permis l'identification avec 100% de succès d'échantillons-tests inconnus, dans le cas de l'utilisation du paramètre représentatif Pic seul et dans le cas de la meilleure combinaison de quatre paramètres (Vs-Vo, Pic, Sp, St_5mn). La variation du taux d'humidité d'environ 10% s'est révélée sans grande conséquence sur l'identification des concentrations de l'huile essentielle de pin.

Nous avons obtenu des résultats équivalents dans le cas des huiles essentielles de lavande et d'orange douce.

Enfin une étude de détection rapide a été menée avec succès, en utilisant que les données obtenus dans les cinq premières minutes de la mesure.

Notre recherche a montré la possibilité de réaliser un dispositif de diffusion/détection, basé sur le principe du nez électronique, permettant le contrôle sûr de la présence d'une huile essentielle dans un volume confiné à une concentration fixée. La méthodologie adoptée, ainsi que le traitement des données, le choix des paramètres représentatifs et des méthodes de classification, vont nous permettre de réaliser le prototype à utiliser pour la validation en situation réelle, et donc débiter la partie essais thérapeutiques.

Annexes

Annexe I. Analyse de données, ACP et AFD

I. Rappels statistiques

Dans cette annexe, nous présenterons les notions mathématiques d'analyse statistique qui vont nous servir à comprendre les deux méthodes d'analyses de données multidimensionnelles utilisées dans ce travail, à savoir l'Analyse en Composantes Principales (ACP) et l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD). Il y a deux types de méthodes en statistique multidimensionnelle : les méthodes factorielles, qui consistent à projeter les nuages des points sur un sous-espace, en perdant le moins d'information possible ; les méthodes de classification, qui tentent de regrouper les points. L'ACP est une méthode factorielle, et l'AFD est une méthode de classification mais aussi factorielle.

1. Base de données

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

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

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

Tableau A.1: Structure d'un tableau de données

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

Dans une base de données, il est possible de quantifier un ensemble de valeurs d'un caractère en le représentant par sa moyenne, sa variance et son écart-type. Lorsque les observations ont toutes la même importance, donc la même pondération, ainsi, nous pouvons exprimer les formules suivantes:

- **Moyenne ou centre de gravité (g)**

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

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

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

- **Ecart-type**

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

2. Liaisons entre deux caractères (Matrice de corrélation)

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

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

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

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

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

- Les termes diagonaux de cette matrice sont la corrélation de chaque caractère avec lui-même qui égale à 1 (Eq. A.4).

- Pour les autres termes, nous remarquons que $r_{xy} = r_{yx}$ (matrice symétrique).

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

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

II-Analyse en Composantes Principales

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

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

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

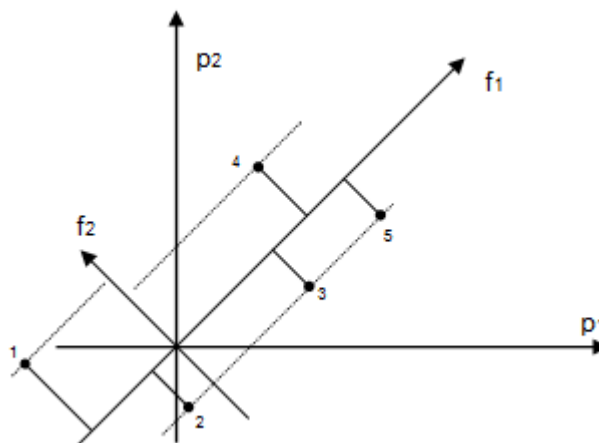


Figure A-1. Analyse en Composantes Principales

Les figures A-2 a et b représentent ces projections.

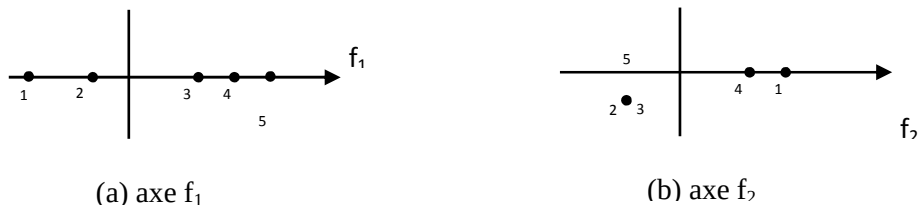


Figure A-2 : Projections des points sur f1 et f2

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

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

De plus, grâce à l'ACP, on peut mettre en évidence la proximité entre deux points-variables en termes de corrélation. Ainsi, un coefficient de corrélation faible entre deux variables signifie que celles-ci sont indépendantes linéairement. Cependant, il peut exister des liaisons non linéaires qui ne sont pas mises en évidence par cette méthode. Nous utiliserons cette technique pour étudier la corrélation entre les différents capteurs de gaz utilisés, afin d'envisager certains remplacements de capteurs.

III. Analyse Factorielle Discriminante

1. Généralités

L'origine de cette méthode remonte aux travaux de Fisher (1936) et de façon moins directe à ceux de Mahalanobis (1936). Il s'agit d'une technique d'analyse multidimensionnelle destinée à classer des individus caractérisés par un certain nombre de

variables numériques. En fait, classer revient à regrouper, en un certain nombre de paquets séparés, les individus qui sont les plus proches les uns des autres dans l'espace à p dimensions défini par les variables numériques.

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

2. Principe

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

En fait, l'AFD se présente selon deux démarches successives :

- La première est d'ordre *descriptif*. Elle consiste à chercher des *fonctions discriminantes* sur l'échantillon d'apprentissage de taille n qui sont les *combinaisons linéaires* des p variables explicatives dont les valeurs séparent au mieux les q classes (Figure A-3).
- La seconde est d'ordre *décisionnel*. Elle cherche à connaître la classe d'affectation de n' nouveaux individus décrits par les mêmes variables explicatives (Figure A-3).

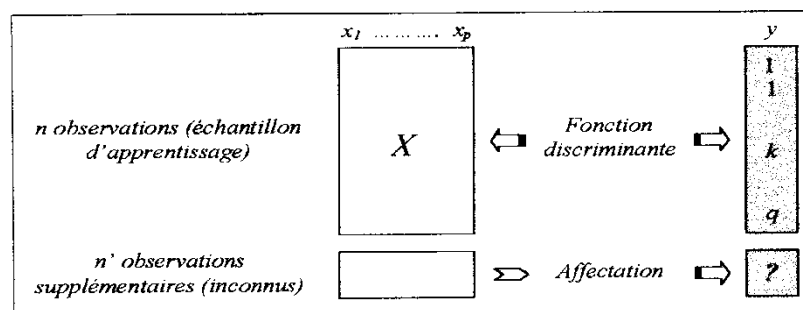


Figure A-3: Principe de l'Analyse Factorielle Discriminante

2.1. Phase descriptive

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

Considérons le tableau de données X composé de n individus décrits par p variables, dont le terme général x_{ij} est une valeur centrée réduite. Les n individus sont répartis en q *classes d'affectation* connues a priori (Figure A-4).

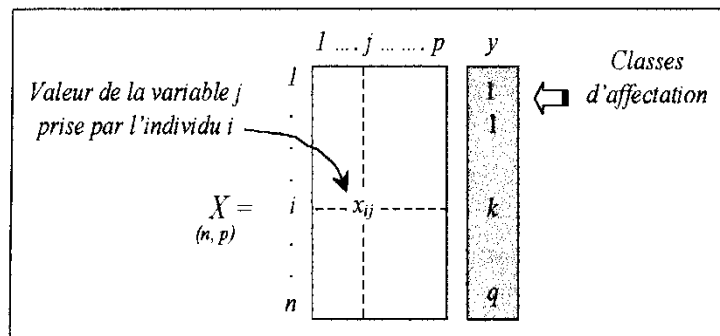


Figure A-4. Représentation du Tableau centré-réduit en AFD

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

$$V = {}^t X . X \quad (\text{Eq. A.6})$$

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

$$V = W + B = \text{Cte} \quad (\text{Eq. A.7})$$

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

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

$$\max \left(\frac{{}^t u B u}{{}^t u V u} \right) \quad (\text{Eq. A.8})$$

Les facteurs discriminants $u_1, u_2, \dots, u_{q-1}$ sont les vecteurs propres de $V^{-1}B$ et ont pour valeurs propres respectives $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{q-1}$ telles que $\lambda_1 < \lambda_2 < \dots < \lambda_{q-1}$. Ces valeurs propres correspondent au *pouvoir discriminant* du facteur discriminant correspondant. C'est-à-dire, les $q-1$ axes factoriels discriminants sont trouvés. Ainsi, dans le cas d'une analyse avec trois groupes, l'ensemble des individus pourra être représenté dans le plan défini par les deux axes factoriels discriminants obtenus : c'est alors la meilleure représentation plane possible du nuage de points telle que les groupes soient les plus séparés possibles.

2.2. Ordre décisionnel

La seconde partie de l'AFD est d'ordre décisionnel. Il s'agit de résoudre un problème de classement ou encore d'identification : on cherche à affecter un individu dit anonyme ou inconnu, à l'un des groupes défini initialement. Pour cela, il existe plusieurs règles. Une règle simple consiste à choisir la classe dont le centre de gravité est le plus proche du point-individu (fonction canonique discriminante). Cette approche purement géométrique ne prend cependant pas en compte les probabilités de présence a priori des différentes classes, qui peuvent être très inégales. Pour cela, il existe d'autres approches d'analyse discriminante qui utilisent le modèle bayésien d'affectation (fonction de Fisher) pour lequel on calcule les probabilités d'appartenance à chacun des q groupes considérés d'un individu i à identifier. Cet individu sera alors affecté au groupe ayant la probabilité maximale.

●Fonction Canonique discriminante

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

Ainsi, pour le classement d'un point individu inconnu on choisit comme classe d'appartenance celle dont le centre de gravité est le plus proche de ce point, en utilisant une métrique de distance. Ceci est représenté sur l'exemple suivant, qui consiste à classer un échantillon inconnu de concentration ou de nature des huiles essentielles (une des trois classes Pin, Lavande et Orange douce). Chaque individu des échantillons d'apprentissage est caractérisé à partir de j variables ($P_1, \dots, P_j$).

Le tableau A.2 montre les coefficients des fonctions discriminantes canoniques non standardisées (cas de variables explicatives brutes), obtenus après l'analyse des données d'apprentissage. Dans ce cas nous avons deux axes factoriels (x et y).

Tableau A.2 : Coefficients canoniques en utilisant le paramètre pic (Pin, Lavande, Orange douce)

Cx	Cy	
17,168	-348,081	P1
2,276	-127,758	P2
-405,723	318,677	P3
299,601	-426,836	.
1394,625	947,295	.
7,169	278,545	.
114,337	659,262	.
-7,817	2,112	Pj

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

$$p_x = const_x + \sum_i^m C_x^i \cdot P_i \quad p_y = const_y + \sum_i^m C_y^i \cdot P_i \quad \text{Eq A.9}$$

m = nombre des paramètres,

C_x, C_y = coefficients canoniques,

P_i = paramètres de l'individu inconnu,

$const_x, const_y$ = constantes

Soit un individu caractérisé par les valeurs suivantes :

$$\mathbf{P} = \mathbf{M}_{\text{pic}} \begin{bmatrix} 0,0188 \\ 0,1123 \\ 0,0192 \\ 0,0189 \\ 0,0123 \\ 0,0163 \\ 0,0182 \end{bmatrix}$$

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

x	y
9,985	7,594

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

	x_b	y_b
Pin	3,176	-5,499
Lavande	10,522	6,801
Orange douce	-6,923	1,979

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

$$d^2 = (x_b - x)^2 + (y_b - y)^2 \quad \text{Eq. A.10}$$

Comme nous pouvons le voir sur la figure II-15, la plus petite distance est trouvée entre le point-inconnu et le groupe Lavande. Cette huile est donc identifiée.

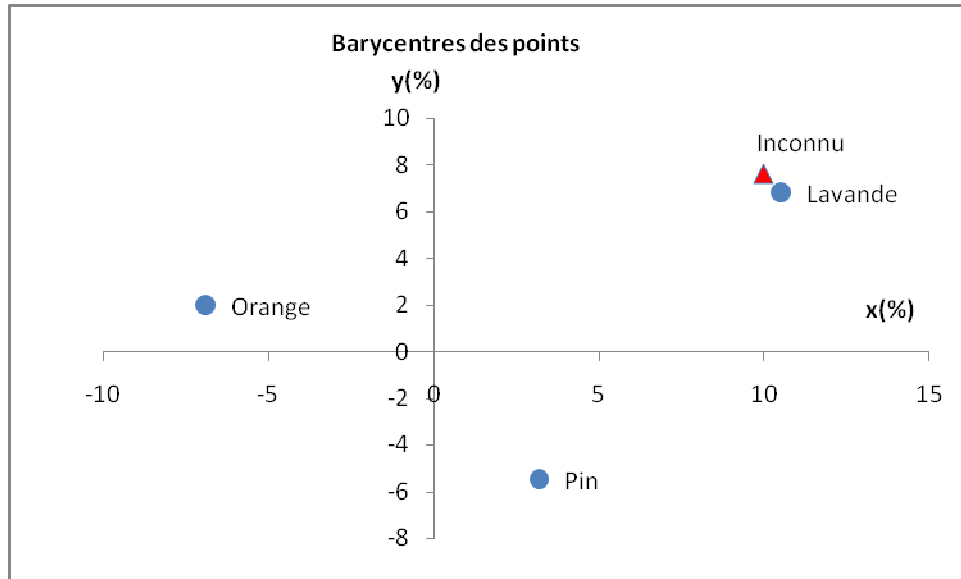


Figure A-5. Résultat de fonction discriminante canonique par projection

•Fonction de Fisher

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

Les fonctions linéaires de Fisher sont déterminées à partir des coefficients (coefficients de Fisher) issus de l'analyse d'une base d'apprentissage. Nous utilisons le même exemple que précédemment, soit trois classes de gaz (3 huiles essentielles) avec chaque individu défini à l'aide de P_j variables. Chaque classe d'individus est ainsi représentée à l'aide de j coefficients C_{ij} (Tableau II.4).

Tableau A.3 : Coefficients de Fisher obtenu pour les 3 huiles et le paramètre Pic

	Pin	Lavande	Orange douce
$F_{pic} =$	3287,731	-749,235	476,396
	865,304	-711,618	-152,201
	-7505,219	-6508,442	-796,143
	9317,810	6341,828	2888,859
	6583,250	28493,524	-651,403
	-2521,399	954,146	-417,213
	-2619,295	6222,687	1302,286
	-100,499	-190,29	-8,766

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

$$f_i = \sum_{j=0}^{p+1} C_{ij} \cdot P_j \quad (C_i = \text{coefficient de Fisher}, P = \text{paramètre de l'individu inconnu}) \quad \text{Eq. A.11}$$

Nous obtenons le résultat suivant :

f_1	f_2	f_3
(Pin)	(Lav)	(Org)
82,69	190,15	31,30

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

L'analyse discriminante de Fisher offre l'avantage d'être simple et rapide. Nous l'utiliserons plus tard pour piloter l'unité de traitement à base de microprocesseur afin d'identifier la nature ou la concentration des atmosphères chargées d'huile essentielle.

Annexes II. Application des règles de Fisher et Canonique à notre étude.

A-Quantification de l'huile essentielle de pin

Nous présentons ici les règles de reconnaissance obtenues, sous forme de coefficients, et à appliquer sur les mesures inconnues par leur classification.

1- Individu inconnu

Un individu inconnu est représenté par une matrice colonne, chaque coefficient correspond à la valeur d'un paramètre représentatif, le cas présenté ici comme inconnu est une mesure sous huile essentielle de pin à 6%.

Deux cas ont été étudiés en utilisant comme paramètre représentatif soit le seul paramètre Pic, soit les 4 paramètres retenus dans le chapitre III. Ce point est alors défini par les 2 matrices colonnes appelées M_{pic} et $M_{4parametres}$. Nous savons qu'il appartient au groupe 6%.

$$M_{pic} = \begin{matrix} Pic_AQ1 & 0,0282858 \\ Pic_MWO & 0,0915614 \\ Pic_T816 & 0,0098150 \\ Pic_T880 & 0,0156328 \\ Pic_T882 & 0,0064027 \\ Pic_T2600 & 0,0260916 \\ Pic_T2620 & 0,0059982 \end{matrix}$$

$$M_{4\text{paramètres}} = \begin{bmatrix} \text{Vs-Vo_AQ1} & 0,9062 \\ \text{Vs-Vo_MWO} & 1,5879 \\ \text{Vs-Vo_T816} & 1,4309 \\ \text{Vs-Vo_T880} & 1,4089 \\ \text{Vs-Vo_T882} & 0,8603 \\ \text{Vs-Vo_T2600} & 1,6197 \\ \text{Vs-Vo_T2620} & 1,4861 \\ \text{Pic_AQ1} & 0,028285764 \\ \text{Pic_MWO} & 0,091561355 \\ \text{Pic_T816} & 0,009815017 \\ \text{Pic_T880} & 0,015632780 \\ \text{Pic_T882} & 0,006402700 \\ \text{Pic_T2600} & 0,026091605 \\ \text{Pic_T2620} & 0,005998190 \\ \text{Sp_AQ1} & 0,9054188 \\ \text{Sp_MWO} & 1,7075857 \\ \text{Sp_T816} & 1,4379660 \\ \text{Sp_T880} & 1,4151650 \\ \text{Sp_T882} & 0,8586200 \\ \text{Sp_T2600} & 1,6276363 \\ \text{Sp_T2620} & 0,9242472 \\ \text{St_5mn_AQ1} & 1208,4832 \\ \text{St_5mn_MWO} & 1049,6982 \\ \text{St_5mn_T816} & 1015,3526 \\ \text{St_5mn_T880} & 0868,3917 \\ \text{St_5mn_T882} & 1394,0623 \\ \text{St_5mn_T2600} & 0807,9355 \\ \text{St_5mn_T2620} & 1123,0239 \end{bmatrix}$$

2. Matrices issues de la classification de Fisher

Ces matrices nous fournissent les coefficients de Fisher pour chacun des 2 cas : Pic seul ou les 4 paramètres. Il y a un coefficient par classe de concentration et par paramètres explicatifs utilisés.

$$F_{\text{pic}} =$$

	Concentrations						
	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%
Pic_AQ1	36378,263	48470,809	59287,035	65808,338	70201,375	73196,789	107886,681
Pic_MWO	6623,161	7515,817	8035,903	9343,150	9650,117	10025,771	12101,276
Pic_Tgs816	64149,424	104729,610	134409,249	136446,591	146870,862	158017,311	187415,493
Pic_Tgs880	-7883,563	-13247,174	-15999,570	-15146,300	-15655,215	-15646,179	-19858,584
Pic_Tgs882	67493,546	82352,130	95335,099	107026,919	123857,687	132634,621	137604,715
Pic_Tgs2600	4328,097	4653,962	4682,785	8172,299	9297,881	9047,394	19026,408
Pic_Tgs2620	43561,444	57840,192	68174,892	72917,850	84574,856	89686,525	107113,355
(Constante)	-753,454	-1256,534	-1784,683	-2219,221	-2617,254	-2906,699	-5161,715

$$F_{4\text{paramètres}} =$$

	Concentrations						
	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%
Vs-Vo_AQ1	2693,522	2962,641	3114,592	3277,275	3451,571	3508,058	4427,547
Vs-Vo_MWO	7067,319	8016,703	8663,533	907015	9239,094	9570,542	10631,404
Vs-Vo_T816	3070,271	3399,647	3621,979	3523,254	3582,525	3601,589	3166,912
Vs-Vo_Tgs880	-1656,672	-2098,200	-2384,424	-2698,383	-2668,808	-2771,977	-3542,652
Vs-Vo_T882	-873,388	-1120,443	-1202,016	-509,401	-534,479	-440,809	922,087
Vs-Vo_T2600	2606,491	3399,198	3820,751	3903,987	3817,870	3936,532	4271,441
Vs-Vo_T2620	2011,909	2503,364	2711,236	2807,812	2841,056	2903,198	3294,465
Pic_AQ1	133165,638	173471,746	194698,583	205090,412	207834,150	207751,550	273796,025
Pic_MWO	23271,968	26942,557	28422,306	29504,984	30309,914	30510,710	31058,673
Pic_T816	556096,716	659073,338	746208,533	749797,206	762485,350	797266,075	855993,922
Pic_T880	-160701,244	-190057,864	-204731,204	-209976,086	-210976,984	-216900,503	-236674,877
Pic_T882	209337,881	297026,768	310601,500	294077,587	323357,705	314692,342	249856,883
Pic_T2600	35702,955	41998,961	43414,226	57807,107	61962,474	67186,653	111038,958
Pic_T2620	129833,191	152425,554	170544,646	179594,700	199257,283	210010,675	241790,278
Sp_AQ1	1011,838	1434,034	1657,868	2163,166	1842,267	2246,996	4228,993
Sp_MWO	-3441,240	-3745,196	-4014,947	-3940,457	-4125,065	-4201,043	-3968,615
Sp_T816	-581,340	-520,268	-583,222	-42056	-409,917	-399,272	-42,561
Sp_T880	-1102,808	-743,699	-761,721	-643,299	-686,961	-778,303	-298,992
Sp_T882	2979,167	1640,943	1734,571	2425,724	2693,650	4094,184	3807,432
Sp_T2600	-3114,612	-3703,724	-4063,725	-4398,923	-4378,444	-4567,024	-5404,968
Sp_T2620	1084,489	1006,869	1036,551	1062,303	1202,609	1266,701	875,725
St_5mn_AQ1	22,772	25,238	27,132	27,126	27,907	28,351	29,235
St_5mn_MWO	5,679	5,009	5,631	5,423	5,453	5,996	5,823
St_5mn_T816	-7,432	-7,484	-8,468	-8,096	-8,204	-8,517	-8,418
St_5mn_T880	4,506	4,003	4,691	5,137	5,343	5,974	6,429
St_5mn_T882	28,678	30,615	32,184	32,293	32,784	33,051	33,331
St_5mn_T2600	-6,700	-7,208	-7,685	-7,532	-8,082	-8,650	-8,508
St_5mn_T2620	12,354	14,304	15,213	15,153	15,745	16,080	15,872
(Constante)	-41250,342	-49820,915	-56976,385	-60018,951	-62643,967	-66434,971	-77412,860

On peut noter que les coefficients obtenus pour les paramètres Pic ne sont pas les mêmes lorsque dans le tableau de données nous déclarons que les Pic ou bien l'ensemble des 4 Paramètres.

3-Matrices issues des Règles canoniques

Pour l'utilisation de cette règle, deux matrices sont à considérer.

a) Matrice des coefficients des fonctions discriminantes

Les coefficients de cette matrice, que nous appelons C, indiquent la correspondance entre les nouveaux axes discriminants au nombre de (7 classes-1) et les axes initiaux

$$C_{pic} =$$

	Fonctions Discriminantes					
	1	2	3	4	5	6
Pic_AQ1	1084,171	-316,758	-375,786	142,040	-492,253	-40,692
Pic_MWO	85,742	14,291	64,377	-204,709	51,817	37,333
Pic_Tgs816	1804,216	2303,386	-1940,234	-68,888	585,354	142,611
Pic_Tgs880	-138,281	-155,465	495,173	2,586	-896,445	331,104
Pic_Tgs882	1122,857	2004,479	1833,409	567,561	202,538	-2446,561
Pic_Tgs2600	228,882	-345,837	235,599	-56,723	385,114	-9,194
Pic_Tgs2620	987,475	808,628	419,871	1659,903	1213,376	1745,474
(Constante)	-62,115	-12,836	-3,395	4,363	-1,355	-2,095

$$C_{4\text{parametres}} =$$

	Fonctions Discriminantes					
	1	2	3	4	5	6
Vs-Vo_AQ1	12,698	-8,131	-4,214	3,463	7,591	19,214
Vs-Vo_MWO	24,895	8,671	2,029	-1,623	0,824	-5,499
Vs-Vo_Tgs816	,856	17,580	3,460	-2,692	-040	-3,841
Vs-Vo_Tgs880	-13,776	-0,305	4,785	1,166	-4,549	17,188
Vs-Vo_Tgs882	13,396	-29,030	3,330	13,729	17,122	-25,504
Vs-Vo_Tgs2600	10,389	16,075	-9,603	-8,722	-7,982	-13,538
Vs-Vo_Tgs2620	8,295	6,020	-5,413	1,050	-1,844	1,084
Pic_AQ1	959,428	28,292	-880,683	-307,533	492,912	301,604
Pic_MWO	59,755	90,042	12,397	65,988	37,052	-48,484
Pic_Tgs816	2221,440	2134,183	-117,877	-2408,397	-730,628	273,759
Pic_Tgs880	-551,656	-441,013	269,698	106,853	251,392	105,484
Pic_Tgs882	256,183	3106,370	83,015	2100,398	-78,847	2095,681
Pic_Tgs2600	566,012	-636,346	-83,456	391,753	133,534	298,439
Pic_Tgs2620	838,751	78,078	557,890	312,868	393,765	1304,592
Sp_AQ1	22,191	-25,305	-21,276	-13,713	-25,980	-13,505
Sp_MWO	-3,544	-13,378	-8,055	1,901	-2,800	-8,989
Sp_Tgs816	4,143	-5,628	-2,192	8,339	1,227	-1,285
Sp_Tgs880	4,163	-0,335	-12,208	7,740	1,824	-0,987
Sp_Tgs882	17,703	-32,388	75,572	,490	-48,215	-16,210
Sp_Tgs2600	-16,217	-2,251	4,399	1,820	1,228	15,362
Sp_Tgs2620	-1,086	5,070	13,752	6,288	3,673	-0,370
St_5mn_AQ1	0,045	0,061	0,010	-0,026	0,020	0,036
St_5mn_MWO	0,005	-0,006	0,026	-0,054	-0,011	000
St_5mn_Tgs816	-0,008	-0,015	-0,014	0,061	-0,005	-0,005
St_5mn_Tgs880	0,020	-0,011	0,040	-0,027	0,011	-0,028
St_5mn_Tgs882	0,037	0,059	0,010	-0,021	0,025	-0,011
St_5mn_Tgs2600	-0,016	-0,014	-0,024	0,000	0,023	-0,057
St_5mn_Tgs2620	0,025	0,054	0,008	0,013	-0,010	0,035
(Constant)	-265,296	-153,054	-51,627	43,236	-22,113	1,947

b-Matrice des coordonnées des barycentres

Cette matrice, que nous appelons B, indique les coordonnées des barycentres de chaque groupe de concentration dans le repère formé par les 6 nouveaux axes discriminants. Deux matrices différentes sont obtenues, selon l'utilisation du paramètre Pic seul ou les 4 paramètres ensemble.

$$\mathbf{B}_{\text{pic}} =$$

Concentrations	Fonction					
	1	2	3	4	5	6
1%	-26,732	-5,726	3,226	0,277	-0,425	-0,046
2%	-15,303	-0,924	-1,251	0,008	0,44	0,118
3%	-5,875	2,344	-4,294	0,563	-0,391	-0,086
4%	1,391	0,671	-0,313	-1,506	-0,113	-0,062
5%	6,803	2,859	2,099	0,382	0,374	-0,161
6%	10,147	5,543	2,377	0,166	-0,361	0,202
7%	37,903	-6,261	-0,773	0,21	-0,015	0,033

$$\mathbf{B}_{4\text{paramètres}} =$$

Concentrations	Fonction					
	1	2	3	4	5	6
1%	-60,595	-20,970	7,916	-1,926	1,226	-0,377
2%	-30,872	1,129	-7,397	3,338	-1,897	1,099
3%	-10,538	11,164	-4,415	-6,751	0,271	1,315
4%	6,085	4,164	-2,798	0,085	0,120	-4,859
5%	12,549	7,481	4,736	2,602	4,451	1,012
6%	25,308	5,722	14,131	0,219	-4,543	0,431
7%	73,949	-17,390	-6,166	-0,723	-0,052	0,872

Dans la suite de notre étude, pour déterminer la classe d'appartenance de l'individu inconnu nous n'utilisons que les 2 premiers axes (fonctions discriminantes) qui représentent plus de 95% des informations globales contenues dans le tableau initial.

4-Applications de la règle canonique à des mesures inconnues

Nous avons considéré 2 séries de mesures inconnues par concentration que nous cherchons à classer (quantifier) en utilisant la méthode canonique sachant que les projections du point de mesure sur les axes discriminants j sont données par la formule (équation IV4)

$$\mathbf{Proj}(\mathbf{Fct}_j) = \sum_{i=1}^7 \mathbf{C}_{ij} * m_i + cst_j \quad \text{Eq. A.12}$$

Deux coordonnées x et y, correspondant à la projection d'un point sur l'axe 1 et 2, sont calculées pour les points inconnus divisés en 2 séries de 1point par concentration, pour le paramètre représentatif pic (coordonnées de 2x7points inconnus).

1^{er} série d'échantillons inconnus en utilisant le Pic :

	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%
x	-27,28	-15,38	-5,05	-0,14	8,37	10,21	37,70
y	-5,72	-0,85	2,21	0,55	2,88	7,61	-6,46

2^{eme} série d'échantillons inconnus en utilisant le Pic :

	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%
x	-26,71	-15,22	-5,36	-0,64	6,05	11,03	38,57
y	-5,64	-1,22	2,05	02	2,28	8,35	-5,51

Et deux coordonnées x et y sont calculées également pour les points inconnus pour l'ensemble des 4 paramètres représentatifs (coordonnées de 2x7points inconnus).

1^{er} série d'échantillons inconnus en utilisant les 4 paramètres :

	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%
x	-61,54	-31,74	-9,48	5,80	12,74	25,31	73,76
y	-20,69	0,73	10,39	4,33	8,19	8,11	-15,51

2^{eme} série d'échantillons inconnus en utilisant les 4 paramètres :

	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%
x	-62,918	-32,595	-9,946	5,934	13,681	25,048	77,273
y	-22,064	1,371	12,452	3,329	7,695	6,790	-16,872

5-Représentation des points inconnus et des barycentres des classes de concentration

Sur les 2 figures suivantes, sont positionnés les 14 points appartenant aux 14 échantillons inconnus et les 7 barycentres des groupes de concentration.

On remarque que les inconnus sont bien classés.

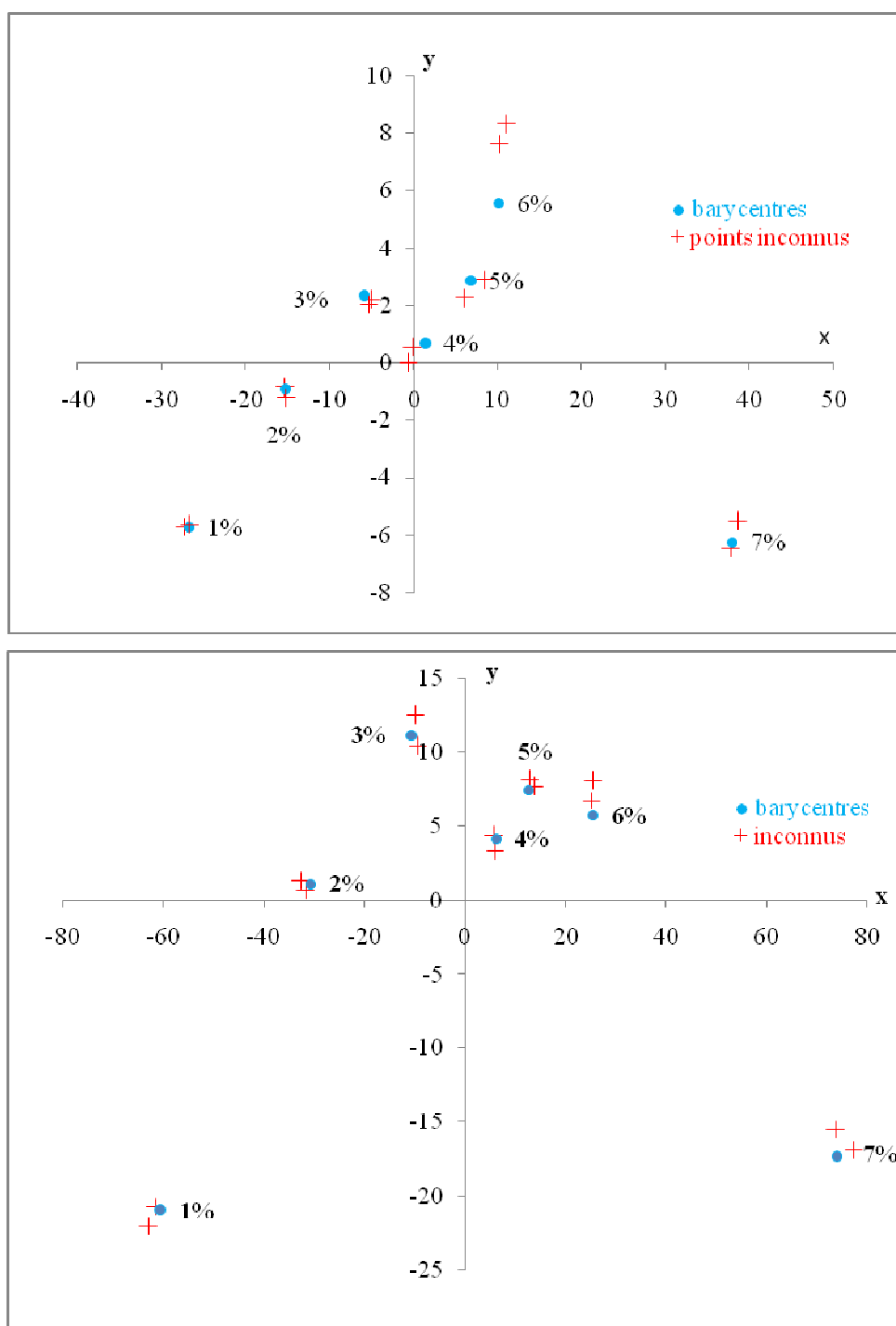


Figure A-1. Projection des barycentres et des 14 points inconnus sur les deux premières fonctions discriminantes ; a) paramètre représentatif Pic, b) ensemble de 4 paramètres représentatifs.

B- Huile essentielle de pin, lavande et Orange douce

L'identification d'une huile essentielle inconnue est aussi réalisée à l'aide de ces 2 règles de décision en n'utilisant que le pic. Soit la mesure inconnue M définie par le paramètre Pic (M_{pic}) et les coefficients de Fisher donnés par F_{pic} .

1-Application de la règle de Fisher

$$\mathbf{F}_{\text{pic}} = \begin{bmatrix} \text{Pin} & \text{Lavande} & \text{Orange douce} \\ 3287,731 & -749,235 & 476,396 \\ 865,304 & -711,618 & -152,201 \\ -7505,219 & -6508,442 & -796,143 \\ 9317,810 & 6341,828 & 2888,859 \\ 6583,250 & 28493,524 & -651,403 \\ -2521,399 & 954,146 & -417,213 \\ -2619,295 & 6222,687 & 1302,286 \\ -100,499 & -190,29 & -8,766 \end{bmatrix} \quad \mathbf{M}_{\text{pic}} = \begin{bmatrix} 0188 \\ 0,1123 \\ 0192 \\ 0189 \\ 0123 \\ 0163 \\ 0182 \end{bmatrix}$$

L'application de la règle de Fisher, nous indique la bonne classe d'appartenance, soit la lavande

j =	Pin	Lavande	Orange douce
P =	82,694	190,145	31,300

2-Application de la règle canonique

Ensuite les matrices obtenues par les règles canoniques sont utilisées pour montrer une représentation graphique du classement réalisé.

$$\mathbf{C}_{\text{pic}} = \begin{bmatrix} \text{Fct}_1 & \text{Fct}_2 \\ 17,168 & -348,081 \\ 2,276 & -127,758 \\ -405,723 & 318,677 \\ 299,601 & -426,836 \\ 1394,625 & 947,295 \\ 7,169 & 278,545 \\ 114,337 & 659,262 \\ -7,817 & 2,112 \end{bmatrix} \quad \mathbf{B}_{\text{pic}} = \begin{bmatrix} \text{Fct}_1 & \text{Fct}_2 \\ 3,176 & -5,499 \\ 10,522 & 6,801 \\ -6,923 & 1,979 \end{bmatrix} \begin{array}{l} \text{Pin} \\ \text{Lavande} \\ \text{Orange douce} \end{array}$$

Cordonnées calculées du point inconnu :

$$x = 9,985 \text{ et } y = 7,594$$

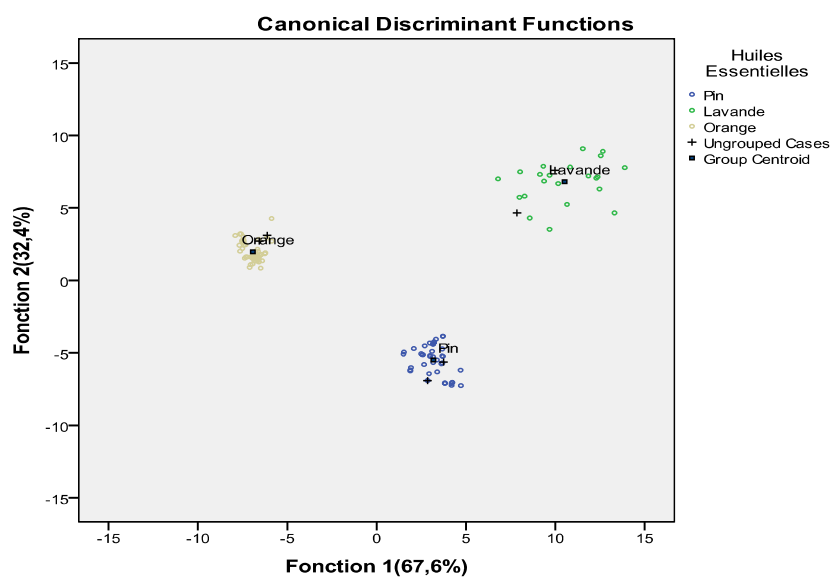


Figure A-2. Représentation graphique des barycentres et du point inconnu obtenu par AFD

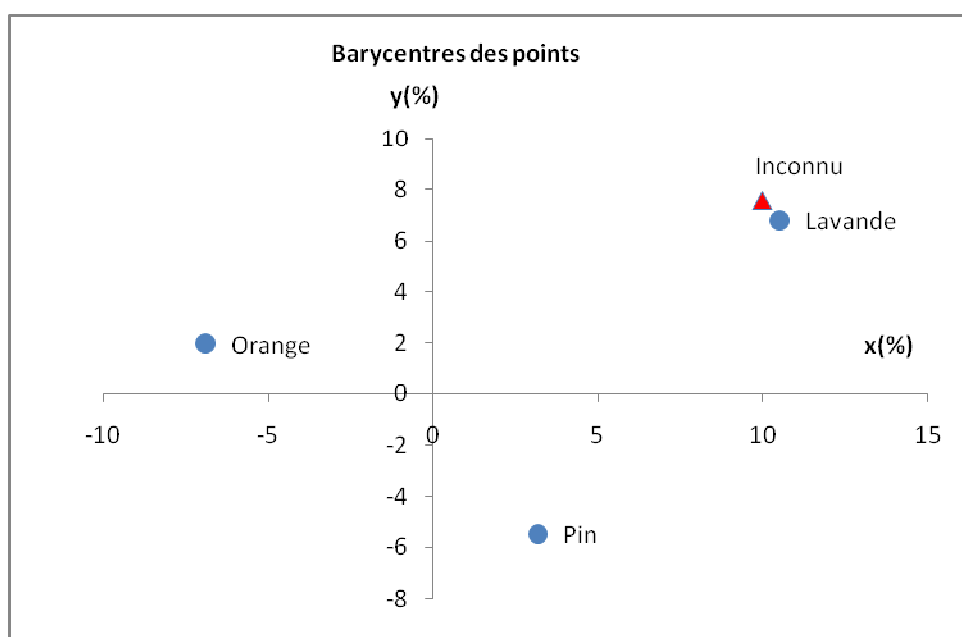


Figure A-3. Representation des barycentres et de la mesure inconnue réalisée par projection sur l'axe F1 et F2

On observe un bon classement du point inconnu.

Annexe III. Les capteurs TGS et SP utilisés

FIGARO**PRODUCT INFORMATION****TGS 2602 - for the detection of Air Contaminants****Features:**

- * High sensitivity to VOCs and odorous gases
- * Low power consumption
- * High sensitivity to gaseous air contaminants
- * Long life
- * Small size

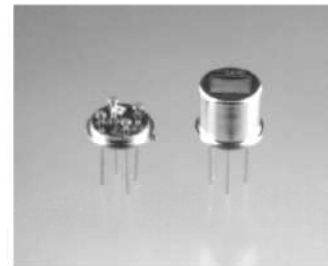
Applications:

- * Air cleaners
- * Ventilation control
- * Air quality monitors
- * VOC monitors
- * Odor monitors

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

The **TGS 2602** has high sensitivity not only to air contaminants which are emitted by cigarette smoke, but also to low concentrations of odorous gases such as ammonia and H₂S generated from waste materials in office and home environments. The sensor also has high sensitivity to low concentrations of VOCs such as toluene emitted from wood finishing and construction products. Figaro also offers a microprocessor (FIC02667) which contains special software for handling the sensor's signal for appliance control applications.

Due to miniaturization of the sensing chip, TGS 2602 requires a heater current of only 56mA and the device is housed in a standard TO-5 package.

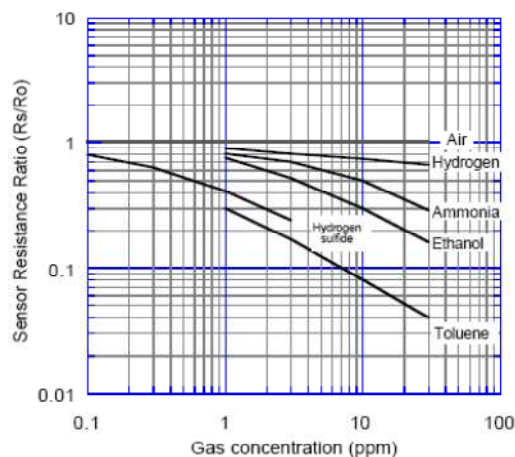
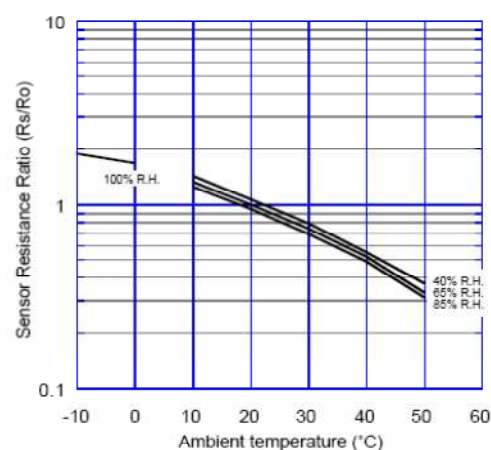


The figure below represents typical sensitivity characteristics, all data having been gathered at standard test conditions (see reverse side of this sheet). The Y-axis is indicated as *sensor resistance ratio* (R_s/R_o) which is defined as follows:

R_s = Sensor resistance in displayed gases at various concentrations
 R_o = Sensor resistance in fresh air

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

R_s = Sensor resistance in fresh air at various temperatures/humidities
 R_o = Sensor resistance in fresh air at 20°C and 65% R.H.

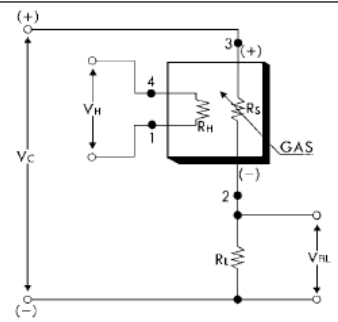
Sensitivity Characteristics:**Temperature/Humidity Dependency:**

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

Basic Measuring Circuit:

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

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

**Specifications:**

Model number			TGS 2602-A00	
Sensing element type			D1	
Standard package			TO-5 metal can	
Target gases			Air contaminants	
Typical detection range			1 ~ 10 ppm of EtOH	
Standard circuit conditions	Heater voltage	V_H	$5.0 \pm 0.2V$ DC/AC	
	Circuit voltage	V_C	$5.0 \pm 0.2V$ DC	$P_S \leq 15mW$
	Load resistance	R_L	Variable	$P_S \leq 15mW$
Electrical characteristics under standard test conditions	Heater resistance	R_H	approx. 59Ω at room temp.	
	Heater current	I_H	$56 \pm 5mA$	
	Heater power consumption	P_H	280mW (typical)	
	Sensor resistance	R_S	10k~100kΩ in air	
	Sensitivity (change ratio of R_S)		0.15~0.5	$\frac{R_S (10ppm \text{ of EtOH})}{R_S (\text{air})}$
Standard test conditions	Test gas conditions	normal air at $20 \pm 2^\circ C$, $65 \pm 5\% RH$		
	Circuit conditions	$V_C = 5.0 \pm 0.01V$ DC $V_H = 5.0 \pm 0.05V$ DC		
	Conditioning period before test	7 days		

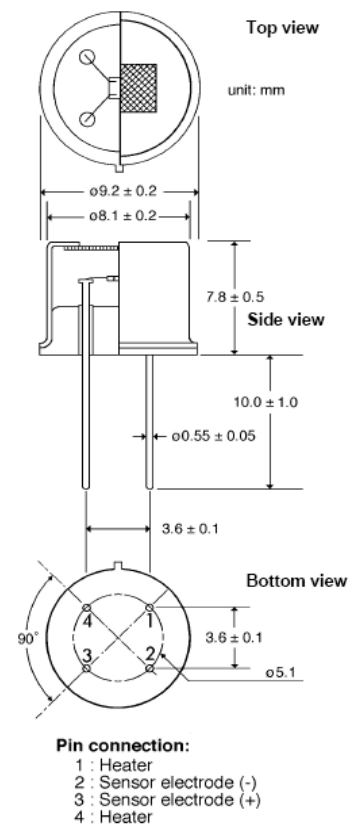
The value of power consumption (P_S) can be calculated by utilizing the following formula:

$$P_S = \frac{(V_C - V_{out})^2}{R_S}$$

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

$$R_S = \frac{V_C \times R_L}{V_{out}} - R_L$$

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

Structure and Dimensions:**FIGARO USA, INC.**

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

FIGARO**PRODUCT INFORMATION**

TGS 2620 - for the detection of Solvent Vapors

Features:

- * Low power consumption
- * High sensitivity to alcohol and organic solvent vapors
- * Long life and low cost
- * Uses simple electrical circuit

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

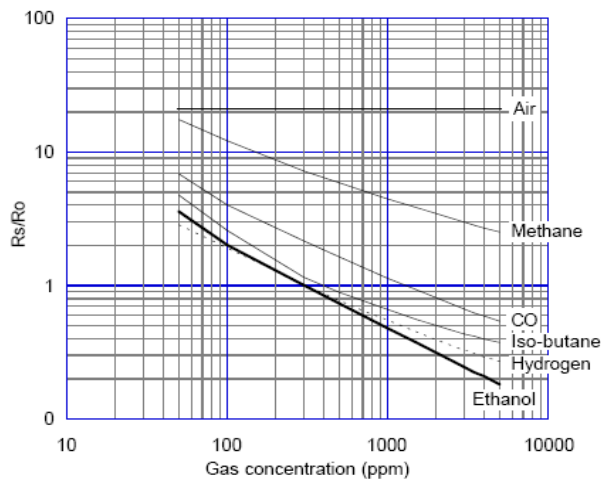
The **TGS 2620** has high sensitivity to the vapors of organic solvents as well as other volatile vapors. It also has sensitivity to a variety of combustible gases such as carbon monoxide, making it a good general purpose sensor.

Due to miniaturization of the sensing chip, TGS 2620 requires a heater current of only 42mA and the device is housed in a standard TO-5 package.

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

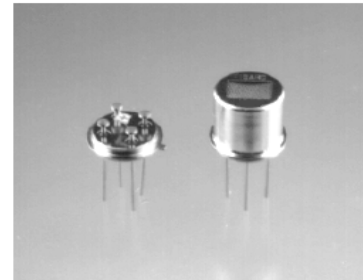
- R_s = Sensor resistance in displayed gases at various concentrations
 R_o = Sensor resistance in 300ppm of ethanol

Sensitivity Characteristics:



Applications:

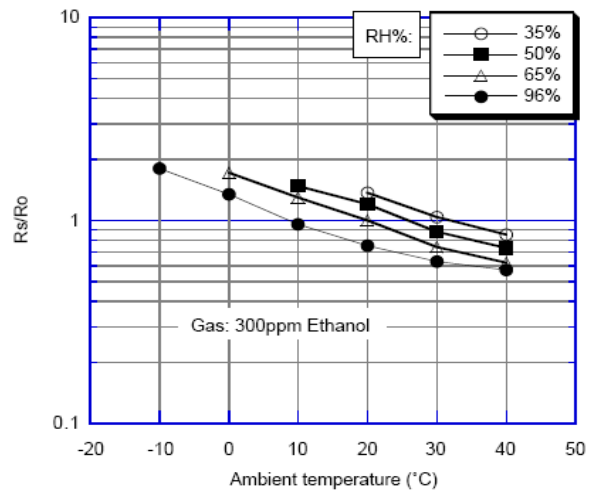
- * Alcohol testers
- * Organic vapor detectors/alarms
- * Solvent detectors for factories, dry cleaners, and semiconductor industries



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

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

Temperature/Humidity Dependency:

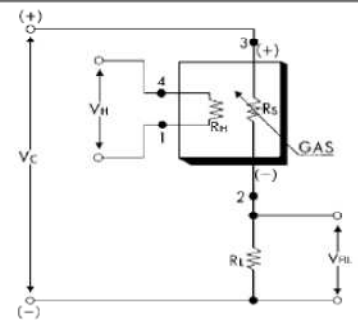


IMPORTANT NOTE: OPERATING CONDITIONS IN WHICH FIGARO SENSORS ARE USED WILL VARY WITH EACH CUSTOMER'S SPECIFIC APPLICATIONS. FIGARO STRONGLY RECOMMENDS CONSULTING OUR TECHNICAL STAFF BEFORE DEPLOYING FIGARO SENSORS IN YOUR APPLICATION AND, IN PARTICULAR, WHEN CUSTOMER'S TARGET GASES ARE NOT LISTED HEREIN.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

Basic Measuring Circuit:

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

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

**Specifications:**

Model number		TGS 2620	
Sensing element type		D1	
Standard package		TO-5 metal can	
Target gases		Alcohol, Solvent vapors	
Typical detection range		50 ~ 5,000 ppm	
Standard circuit conditions	Heater Voltage	V_H	5.0±0.2V DC/AC
	Circuit voltage	V_C	5.0±0.2V DC/AC $P_S \leq 15mW$
	Load resistance	R_L	Variable 0.45kΩ min.
Electrical characteristics under standard test conditions	Heater resistance	R_H	83Ω at room temp. (typical)
	Heater current	I_H	42 ± 4mA
	Heater power consumption	P_H	approx. 210mW
	Sensor resistance	R_S	1 ~ 5 kΩ in 300ppm ethanol
	Sensitivity (change ratio of R_S)		0.3 ~ 0.5 $\frac{R_S(300ppm)}{R_S(50ppm)}$
Standard test conditions	Test gas conditions	Ethanol vapor in air at 20±2°C, 65±5%RH	
	Circuit conditions	$V_C = 5.0 \pm 0.01V$ DC $V_H = 5.0 \pm 0.05V$ DC	
	Conditioning period before test	7 days	

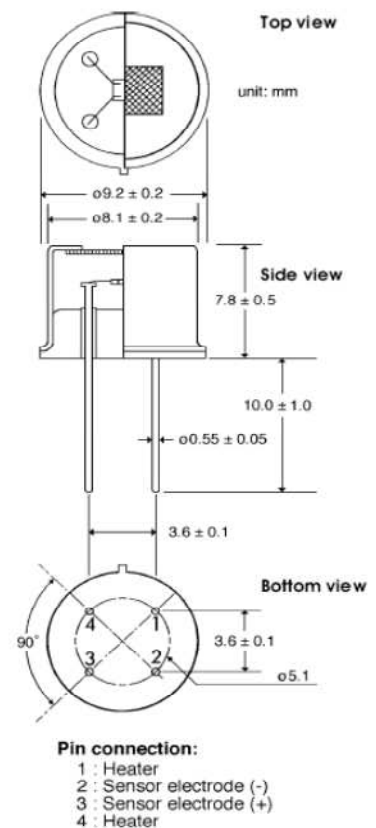
The value of power dissipation (P_S) can be calculated by utilizing the following formula:

$$P_S = \frac{(V_C - V_{RL})^2}{R_S}$$

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

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

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

Structure and Dimensions:

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

TGS 2600 - for the detection of Air Contaminants

Features:

- * Low power consumption
- * High sensitivity to gaseous air contaminants
- * Long life and low cost
- * Uses simple electrical circuit
- * Small size

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

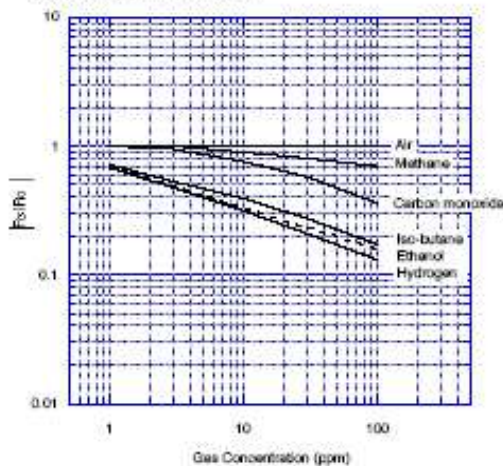
The TGS 2600 has high sensitivity to low concentrations of gaseous air contaminants such as hydrogen and carbon monoxide which exist in cigarette smoke. The sensor can detect hydrogen at a level of several ppm. Figaro also offers a microprocessor (FIC02667) which contains special software for handling the sensor's signal for appliance control applications.

Due to miniaturization of the sensing chip, TGS 2600 requires a heater current of only 42mA and the device is housed in a standard TO-5 package.

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

- R_s = Sensor resistance in displayed gases at various concentrations
- R_o = Sensor resistance in fresh air

Sensitivity Characteristics:



Applications:

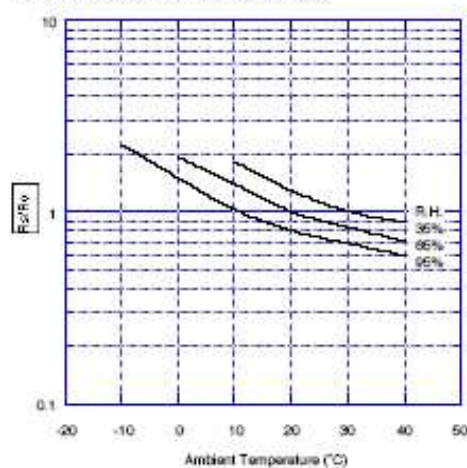
- * Air cleaners
- * Ventilation control
- * Air quality monitors



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

- R_s = Sensor resistance in fresh air at various temperatures/humidities
- R_o = Sensor resistance in fresh air at 20°C and 65% R.H.

Temperature/Humidity Dependency:

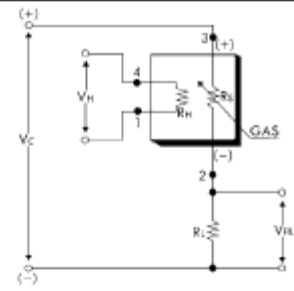


Basic Measuring Circuit:

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

DC voltage is required for the circuit

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

**Specifications:**

Model number		TGS 2600-B00	
Sensing element type		D1	
Standard package		TO-5 metal can	
Target gases		Air contaminants	
Typical detection range		1 ~ 30 ppm of H ₂	
Standard circuit conditions	Heater voltage	V_H	5.0±0.2V DC/AC
	Circuit voltage	V_C	5.0±0.2V DC $P_S \leq 15mW$
	Load resistance	R_L	Variable 0.45kΩ min.
Electrical characteristics under standard test conditions	Heater resistance	R_H	approx. 83Ω at room temp. (typical)
	Heater current	I_H	42±4mA
	Heater power consumption	P_H	210mW $V_H=5.0V$ DC
	Sensor resistance	R_S	10k~90kΩ in air
	Sensitivity (change ratio of R_S)		0.3~0.6 $\frac{R_S(10ppm \text{ of } H_2)}{R_S(\text{air})}$
Standard test conditions	Test gas conditions	normal air at 20±2°C, 65±5%RH	
	Circuit conditions	$V_C = 5.0 \pm 0.01V$ DC $V_H = 5.0 \pm 0.05V$ DC	
	Conditioning period before test	7 days	

The value of power consumption (P_S) can be calculated by utilizing the following formula:

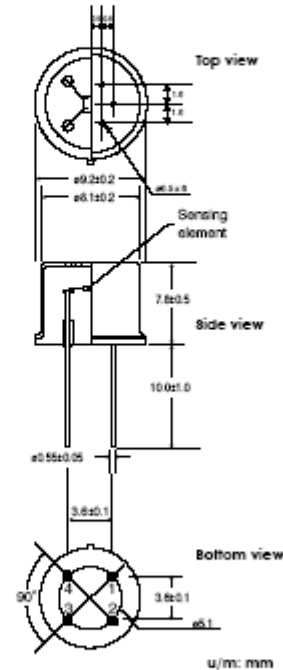
$$P_S = \frac{(V_C - V_{out})^2}{R_S}$$

For information on warranty, please refer to Standard Terms and Conditions of Sale of Figaro USA Inc. All sensor characteristics shown in this brochure represent typical characteristics. Actual characteristics vary from sensor to sensor. The only characteristics warranted are those in the Specification table above.

REV: 01/05

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

$$R_S = \frac{V_C \times R_L}{V_{out}} - R_L$$

Structure and Dimensions:

Pin connection:

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

FIGARO USA, INC.
121 S. Wilke Rd. Suite 300
Arlington Heights, IL 60005
Phone: (847)-832-1701
Fax: (847)-832-1705
e-mail: figarousa@figarosensor.com

FIGARO GAS SENSORS

1-Series 8-Series

The 1-Series and 8-Series of Figaro Gas Sensors are bulk type metal oxide semiconductor sensors. Field proven metal oxide materials and Figaro's original bulk shape sintered sensor elements ensure high sensitivity, long sensor life and reliability. A wide variety of sensor models are offered to choose from for specific needs of gas detection.



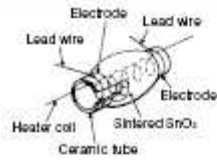
Product List

Application	Target gas	1-Series	8-Series		
			R-type	C-type	M-type
Combustible gas detection	General hydrocarbons		TGS813	TGS816	
	Methane		TGS842		
	Natural gas				
Solvent vapor detection	Hydrogen			TGS821	
	Alcohol Organic solvents		TGS822	TGS823	
Halocarbon gas detection	R-22			TGS830 TGS831	
	R-134a			TGS832	
Toxic gas detection	Carbon monoxide	TGS203			
	Ammonia			TGS826	
	Hydrogen sulfide			TGS825	
Odor detection	Ammonia/amine			TGS826	
Cooking control	Water vapor				TGS853
	Fumes from food (alcohol, odor)				TGS850 TGS852
Air quality control	General air contaminants		TGS800		
Automobile ventilation control	Gasoline exhaust		TGS822		

8-series

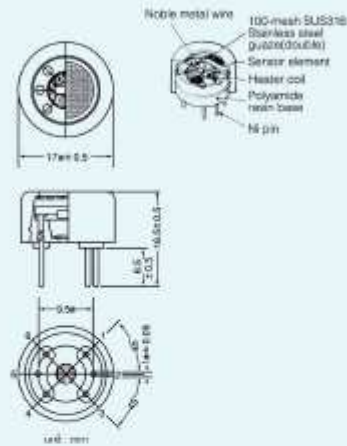
Element structure

8-series sensors have a heater in an alumina ceramic tube on which two gold electrodes are printed, and the semiconductor material is mounted on the tube.

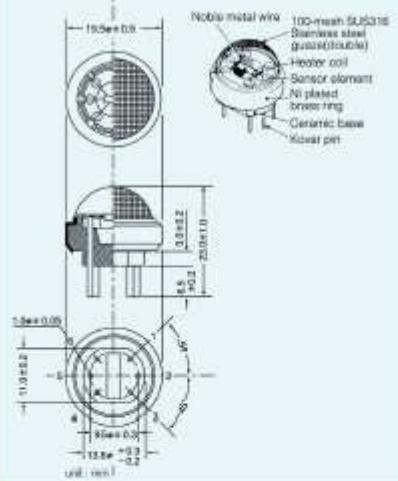


Structure

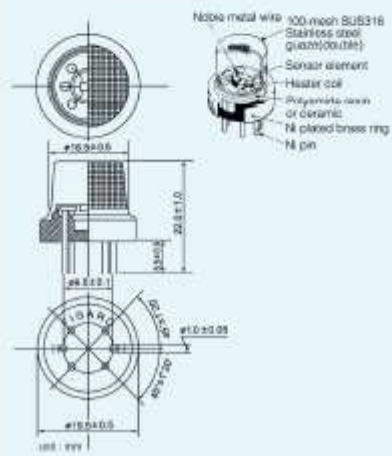
R type : resin base + resin cover



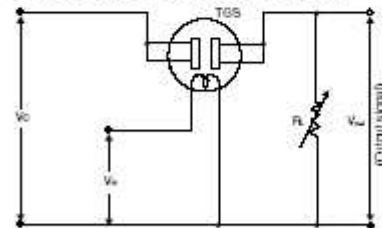
C type : ceramic base + metal cover



M type : resin base / ceramic base + metal cover



Basic measuring circuit



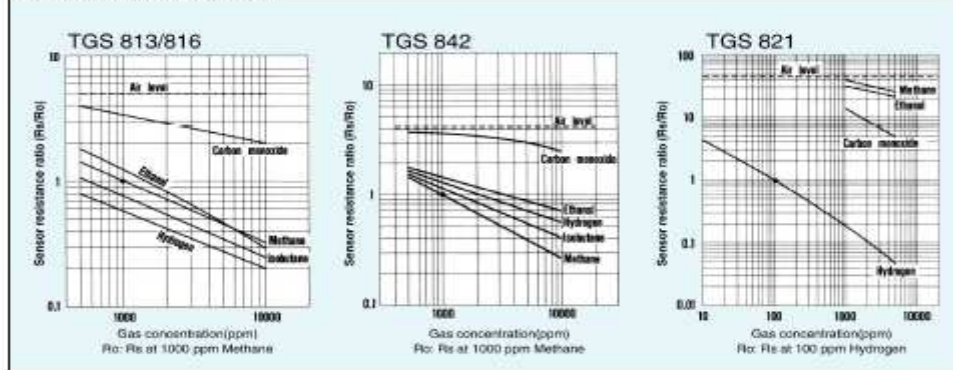
Circuit conditions

Circuit voltage(V_c) : 24V max. AC or DC
Heater voltage(V_h) : 5.0V AC or DC
Load resistance(R_L) : variable ($P_s < 15\text{mW}$)

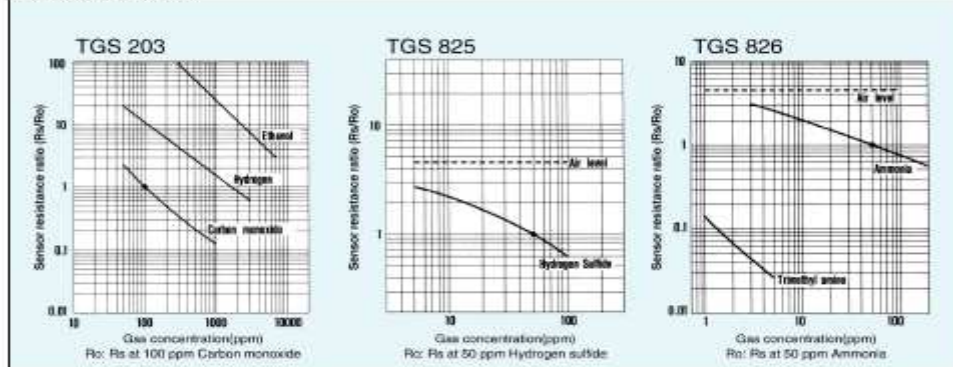
Depending on the change in the sensor resistance (R_s), output voltage across the load resistor changes (V_{out}). The relationship between R_s and V_{out} is expressed by the following equation.

$$R_s = \frac{V_c - V_{out}}{V_{out}} \times R_L$$

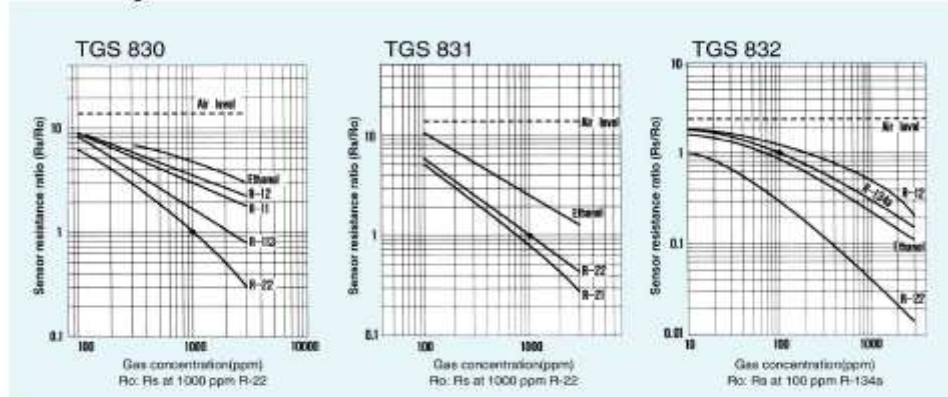
Combustible gas detection



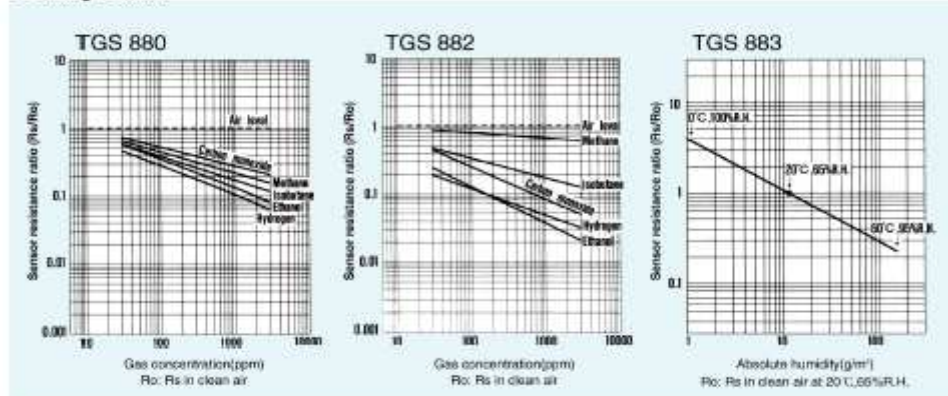
Toxic gas detection



Halocarbon gas detection



Cooking control



FIS

Products range, code numbers

The range of FIS products and the numbering system of the different models are illustrated here.

S	P	-	11	-	00	-	(P1)
Category	Type (semiconductor)		Detection type		Sub code		Housing
S: Semiconductor L: Lambda (semiconductor) E: Electrochemical P: Optical	B: Bead type P: Plate type P3: Plate (3 pins) P4: Plate (4 pins) T: Tube type C: Bulk type		Indicated in the Products list		This sub code shows the variation of specifications, heater voltage or other conditions		(P1): Plastic - type 1 (P2): Plastic - type 2 (MC): Mesh Ceramic (MP): Mesh Plastic (S): Sintered Metal

Series			SB series	SP series
Features			• Small heater power consumption (120 mW) • Small size • High sensitivity to flammable gases • Suitable for portable detectors/ battery operated devices	• Reduced heater power consumption using a small gas sensing element • Low heater current • Variation of heater voltage • Wide variation of sensitivity characteristics
Category	No	Detection gas	Model (power consumption)	Model (power consumption)
Dual gas	90-	CO and methane	SB-9S (P _H : 120 mW - max.)	
Flammable gases	10-19	General purpose	SB-11A (P _H : 120 mW)	SP-11 (P _H : 400 mW) *
		Methane	SB-12A under development	SP-12A (P _H : 380 mW)
		Propane/butane	SB-15 (P _H : 120 mW)	SP-15A (P _H : 380 mW)
		Hydrogen	SB-19 (P _H : 120 mW)	SP-19 (P _H : 315 mW)
Organic solvents	30-39	General purpose	SB-31 (P _H : 120 mW)	SP-31 (P _H : 315 mW)
		Alcohol	SB-30 (P _H : 120 mW)	SP-32 (P _H : 315 mW)
Fracn	40-49	R-22	SB-41 (P _H : 120 mW)	SP-41 (P _H : 400 mW)
		R-134a	SB-42 (P _H : 120 mW)	SP-42 (P _H : 400 mW)
Toxic gases	50-59	Carbon monoxide	SB-50 (P _H : 120 mW - max.) SB-500 (P _H : 120 mW - max.)	
		Hydrogen sulphide		SP-51 under study
		Ammonia	SB-53 under study	SP-53 (P _H : 315 mW)
Oxidizing gases	60-69	Ozone		SP-61 under study
		Nitrogen oxides	SB-62 under study	
		Chlorine		SP-65 under study
Cooking controls	MW	General purpose		SP-MW0 (P _H : 400 mW)
		Humidity		SP-MW1 (P _H : 400 mW)
		Alcohol		SP-MW2 under development
		Combustion gas		SP-MW3 under development
Indoor Air Quality controls (air purifiers/ventilation control systems)	AQ	General purpose	SB-AQ1A (P _H : 120 mW)	SP-AQ1/SP-AQ2 (P _H : 315 mW) SP3-AQ2/SP3-AQZY (P _H : 315 mW)
		Cigarette smoke	SB-AQ4 (P _H : 140 mW)	SP-AQ3 (P _H : 315 mW)
		CO ₂	SB6-AQ6 under development	SP6-AQ6
Air Damper control in automobiles	AD	Gasoline exhaust gas	SB-AD1 under development	SP-AD1/SP-AD3 under development
		Diesel exhaust gas	SB-AD2 under development	SP-AD2/SP-AD3 under development
Notes			• Using a Dynamic Driving method in the heater operation (pulse voltage), the average heater current can be reduced to 25 mA (example with 5 V)	• Variation of heater voltage is available (Standard: 5 V, option-1: 12 V and option-2: 24 V) * Pre-classified version is available for the SP-11

SP series

General

The SP series was developed using an advanced thick film printing technology. By applying this technology on a small and thin ceramic substrate, a 50% reduction in current and power is achieved. Combinations of new design, variations of sensing materials and excellent controllability have lead to improvements in sensor performance and a wide variation in the product range.

Structure

The sensing material is formed on the alumina substrate on which the gold electrodes are printed. A thick film heater of ruthenium-oxide or platinum is printed on the reverse of the substrate (Fig 18).

The element is installed in the plastic or mesh type housing which uses a double stainless steel mesh (100 mesh) in the path of gas flow (Fig 19: standard type). The sensor has four pins for output signal and heater power supply and one free pin for identification.

Operating conditions

Fig 20a indicates the pin layout and Fig 20b shows the equivalent circuit. The standard circuit for the SP series is shown in Fig 21.

The applied heater voltage regulates the sensing element temperature to obtain the specific performance of sensors. As in the SB series, the change in sensor resistance is obtained from the change in the output voltage across the fixed or variable load resistor (R_L).

Standard operating conditions:

V_C : 24 V max (DC/AC)

V_{in} : 5.0 V $\pm$ 4% (DC/AC)

R_L : Variable ($P_S < 15$ mW)

$$P_S = (V_C - V_{RL})^2 / R_S$$

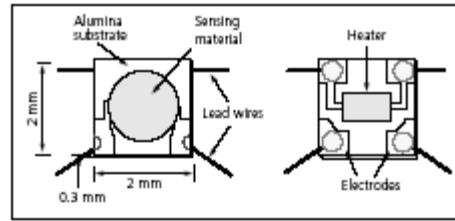


Fig 18. Sensing element

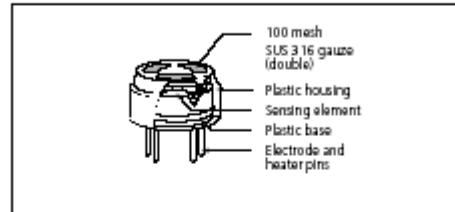


Fig 19. Structure: standard type (P1)

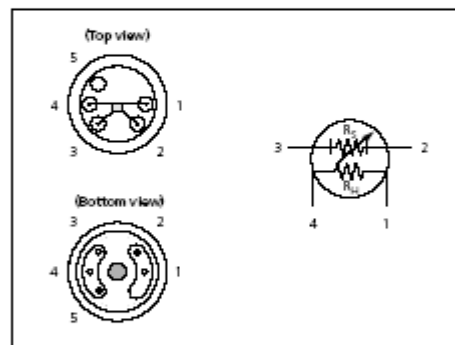


Fig 20a. Pin layout

Fig 20b. Equivalent circuit

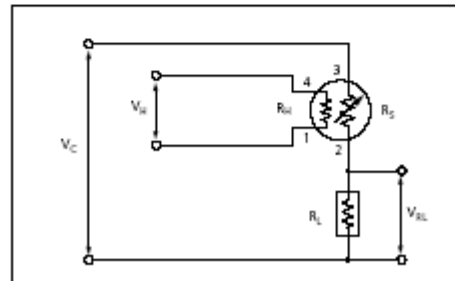


Fig 21. Standard circuit

Remarks:

Polarity of the circuit voltage (V_C) is not important.

SP-AQ1

FIS GAS SENSOR SP-AQ1 for AIR QUALITY CONTROLS (VOCs)

The SP-AQ1 is a tin di-oxide semiconductor gas sensor which has a very high sensitivity to VOCs, solvents and many other gases. This model is suitable for air quality monitoring for general applications.

Structure

Gas sensitive semiconductor material is formed on the alumina substrate on which the gold electrodes are printed. A thick film heater of ruthenium oxide is printed on the reverse of the substrate and placed in the plastic housing (Fig 1: Standard P1 type).

Operating conditions

Fig 2 shows the standard operating circuit for this model. The change of the sensor resistance (R_s) is obtained as the change of the output voltage across the fixed or variable resistor (R_L). In order to obtain the best performance and specified characteristics, the values of the heater voltage (V_H), circuit voltage (V_C) and load resistance (R_L) must be within the range of values given in the standard operating conditions shown in the Specification table on the next page.

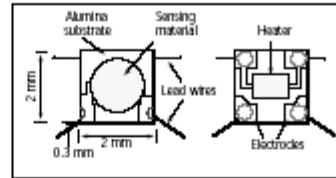


Fig 1a. Sensing element

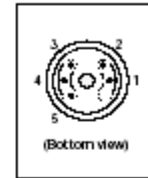


Fig 1c. Pin Layout

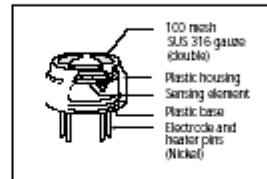


Fig 1b. Configuration

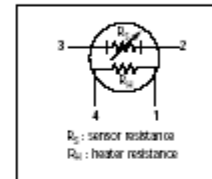


Fig 1d. Equivalent circuit

Sensitivity characteristics

Fig 3 shows the sensitivity characteristics curves of the SP-AQ1 (typical data). Sensitivity characteristics of the FIS sensors are expressed by the relationship between the sensor resistance and gas concentration. The sensor resistance decreases with an increase of gas concentration based on a logarithmic function.

The sensitivity characteristics of the SP-AQ1 is specified by the following parameters.

- Sensor resistance level: in air
- Sensor resistance change ratio: between hydrogen 10 ppm and in air

See the specification table on the next page for further details.

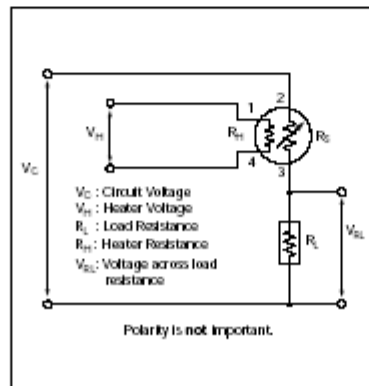


Fig 2. Standard circuit

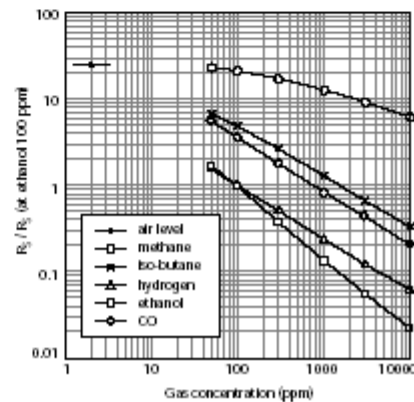


Fig 3. Sensitivity characteristics

SPECIFICATIONS

Références bibliographiques

Bibliographies

- [1] Yoshiaki Sugawara et al., "Sedative effect on humans of inhalation of essential oil of linalool: Sensory evaluation and physiological measurements using optically active linalools," *Analytica Chemica Acta*, no. 365, pp. 293-299, 1998.
- [2] Jellinek J.S, "Aroma-chology: a status review," *Comestics and Toiletries*, vol. 109, no. 10, pp. 83-101, 1994.
- [3] Alaoui-Ismaili O, Vernet-Maury E, and Dittmar A, "Odor hedonics: Connection with emotional response estimated by autonomic parameters," *Chemical Senses*, vol. 22, no. 3, pp. 237-248, 1997.
- [4] Knasko S.C, "Ambient odor's effect on creativity, mood, and perceived health," *Chemical Senses*, vol. 17, no. 1, pp. 27-35, 1992.
- [5] Le Guerier A, "*Les pouvoirs de l'odeur*", Odile Jacob, Ed., 1998, p. 326.
- [6] Angélique Sanchez, "*Objectivations des effets de l'odeur sur l'état d'éveil, l'attention et l'humeur: approches psychophysiologiques*". Lyon-France: ENSSIB. Memoire DESS, 2000.
- [7] Schiffman S.S, "Livestock odors: implications for human health and well-being," *Journal of Animal Sciences*, vol. 76, no. 5, pp. 1343-1355, 1998.
- [8] M Lis-Balchin, Hart S.L, and S.G Dean, "Comparison of the pharmacological and antimicrobial action of commercial plant essential oils," *Journal of Herbs, Spices, Medicinal Plants*, vol. 4, no. 2, pp. 69-86, 1996.
- [9] Diego M.A, Jones N.A, and Field T, "Aromatherapy positively affects mood, EEG patterns of alertness and math computations," *Developmental. Psychobiology*, vol. 96, no. 3-4, pp. 217-24, 1988.
- [10] Knasko S.C, "Pleasant odors and congruency: effects on approach behavior," *Chemical Senses*, vol. 20, no. 5, pp. 479-487, 1995.
- [11] Jaseja Harinder, "Scientific basis behind traditional practice of application of "shoe-smell" in controlling epileptic seizures in the eastern countries," *Clinical Neurology and Neurosurgery*, vol. 110, pp. 535-538, 2008.
- [12] Ebert U and Loscher W, "Strong olfactory stimulation reduces seizure susceptibility in amygdala-kindled rats," *Neurosci Lett*, vol. 287(3), no. 30, pp. 199-202, 2000.
- [13] Janszky J et al., "International seizure interruption may decrease the seizure frequency in drug-resistant temporal lobe epilepsy," *Seizure*, no. 13, pp. 156-160, 2004.
- [14] Brasser S.M and Spear N.E, "Sensory-enhanced context facilitates learning and multiple measures of unconditioned stimulus processing in the preweanling rat," *Behavioral*

- Neuroscience*, vol. 112, no. 1, pp. 126-140, 1998.
- [15] Warren C and Warrenburg S, "Mood benefits of fragrance," *Perfumer and Flavorist*, vol. 18, no. 2, pp. 9-16, 1993.
- [16] Ehrlichman H, Brown S, and Zhu J, "Startle reflex modulation during exposure to pleasant and unpleasant odors," *Psychophysiology*, vol. 32, no. 2, pp. 150-154, 1995.
- [17] Badia P, Wesensten N, and Lammers W, "Responsiveness to olfactory stimuli presented in sleep," *Physiology and Behavior*, vol. 48, no. 1, pp. 87-90, 1990.
- [18] Kiyobumi Kawakami et al., "The Effect of Odors on Human Newborn Infants Under Stress," *Infant Behavior and development*, vol. 20, pp. 531-535, March 1997.
- [19] Gartner-Schmidt J.L, Rosen C.A, Radhakrishnan N, and Ferguson B.J, "Odor Provocation Test for Laryngeal Hypersensitivity," *Journal of Voice*, no. 22, pp. 333-338, 2006.
- [20] Sullivan T.E, Schefft B.K, and Wrm J.S, "Recent advances in the neuropsychology of human olfaction and anosmia," *Brain Injuries*, vol. 9, no. 6, pp. 641-646, 1995.
- [21] Jean-Louis Millot, Gerard Brand, and Nadege Morand, "Effects of ambient odors on reaction time in humans," *Neuroscience Letters*, vol. 322, pp. 79-82, January 2002.
- [22] Badia P, "Olfactory sensitivity in sleep: the effects of fragrances on the quality of sleep: a summary of research conducted for the fragrance research fund," *Perfumer and Flavorist*, vol. 16, no. 3, pp. 33-34, 1991.
- [23] Dukan P, Maslo P, and Rumani J.Y, "Enquête comportementale: sensor sur 30 jours: Effet d'un environnement odorant nocturne composé de sept odeurs classées le plus sedatives du registre olfactive humain sur la qualité et la durée du sommeil," *Lyon Méditerranée Médical. Médecine du Sud-Est*, no. 1, pp. 34-40, 1999.
- [24] Wolfe N and Herzberg J, "Can aromatherapy oils promote sleep in severely demented patients?," *Int-Geriatri-Psychiatry*, vol. 11, no. 10, pp. 926-927, 1996.
- [25] Hardy M, Kirk-Smith M.D, and Stretch D.D, "Replacement of drug treatment for insomnia by ambient odour," *Lancet*, vol. 346, no. 8976, p. 701, 1995.
- [26] Sano A, Sei H, and Seno H, "Influence of cedar essence on spontaneous activity and sleep of rats and humain daytime nap," *Psychiatry-Clin-Neurosci*, vol. 52, no. 2, pp. 133-135, 1998.
- [27] Kirk-Smith M. D, Van Tolle C, and Dood GH, "Unconscious odour conditioning in human subjects," *Biology and Psychology*, vol. 17(2-3), pp. 221-231, 1983.
- [28] Sambemana H, Siadat M, and Lumbreras M, "Système de diffusion contrôlée d'odeur pour la stimulation neurosensorielle," *Congrès handicap*, juin 2010.
- [29] Mercedes Fernandez et al., "EEG during lavender and rosemary exposure in infants of depressed

- and non-depressed mothers," *Infant Behavior & Development*, vol. 27, pp. 91-100, July 2004.
- [30] Komoro T, Fujiwara R, Tanida M, Nomura J, and Yokoyama M.M, "Effects of citrus fragrance on immune function and depressive states," *Neuroimmunomodulation*, no. 2, pp. 74-80.
- [31] Dunn C, Sleep J, and Collett D, "Sensing an improvement: an experimental study to evaluate the use of aromatherapy, massage and periods of rest in an intensive care unit," *Journal of Advanced Nursing*, vol. 21, no. 1, pp. 34-40, 1995.
- [32] Ludovigson H.W and Rottmann T.R, "Effects of ambient odors of lavender and cloves on cognition, memory, affect and mood," *Chemical-Senses*, vol. 14, no. 4, pp. 525-536, 1989.
- [33] F Bakkali, S Averbeck, D Averbeck, and M Idaomar, "Biological effects of essential oils– A review," *Food and Chemical Toxicology*, no. 46, pp. 446–475, 2008.
- [34] Jane Buckle, "Clinical Aromatherapy and AIDS," *Journal of the Association of Nurses in AIDS care*, vol. 13, no. 3, pp. 81-99, 2002.
- [35] Kamyar M and Hedayat M.D, "Essential oil diffusion for the treatment of persistent oxygen dependence in a three-year-old child with restrictive lung disease with respiratory syncytial Virus pneumonia," *Oil Diffusion Treatment for Oxygen Dependence. AromaMD, LLC, a clinical aromatherapy company. Report*, vol. 4, no. 4, p. 265, August 2008.
- [36] Denise Tiran, "Aromatherapy in midwifery : benefits and risks," University of Greenwich, Elizabeth Raybould Centre, Dartford, UK, *Controversies Complementary Therapies in Nursing & Midwifery* 2, 88-92, 1996.
- [37] Moussaid M, Lacroix M, Nketsia-Tabiri J, and Boubekri C, "Effects and irritation in combination with waxing on the essential oils in orange peel," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 57, pp. 269-271, 2000.
- [38] Flesch F, "Plant poisoning," *EMC-Médecine*, vol. 2, pp. 532-546, 2005.
- [39] Caroline J Stevensen, "Aromatherapy in Dermatology," *Clinics in Dermatology*, no. 16, pp. 689–694, 1998.
- [40] Vasant M. Kelkar, Brian W. Geils, Dennis R. Becker, Steven T. Overby, and Daniel G. Neary, "How to recover more value from small pine trees : Essential oils and resins," *Biomass and Bioenergy*, no. 30, pp. 316–320, 2006.
- [41] J.R lazutka, J Mierauskienė, G Slapsyte, and V Dedonyte, "Genotoxicity of dill (*Anethum graveolens* L), peppermint (*Mentha x piperita* L) and pine (*Pinus sylvestris* L.) essential oils in human lymphocytes and *Drosophila melanogaster*," *Food and Chemical toxicology*, no. 39, pp. 485-492, 2001.
- [42] "<http://www.bioacademie.com/bienfaits/huile-essentielle.php>".
- [43] "<http://www.massage-zen-therapie.com/312-huile-essentielle-de-pin.html>".

- [44] Jesus Munoz-Bertomeu, Isabel Arrillaga, and Juan Segura, "Essential oil variation within and among natural populations of *Lavandula latifolia* and its relation to their ecological areas," *Biochemical Systematics and Ecology*, no. 35, pp. 479-488, 2007.
- [45] Association Les Routes de la Lavande, "L'utilisation de la lavande dans le domaine de la santé : Phytothérapie et aromathérapie," Nyons Cedex, Rapport : Les Routes de la Lavande.
- [46] Jean-Michel Lardry, "Les autres indications des huiles essentielles," *Kinesither Rev*, no. 61, pp. 35-42, 2007.
- [47] M.G. Evandri et al., "The antimutagenic activity of *Lavandula angustifolia* (lavender) essential oil in the bacterial reverse mutation assay," *Food and Chemical Toxicology*, no. 43, pp. 1381-1387, 2005.
- [48] Hudson R, "Lavender oil aids relaxation in older patients," *Nursing times*, vol. 90, p. 12, 1994.
- [49] J Lehrner, G Marwinski, S Lehr, P Jöhren, and L Deecke, "Ambient odors of orange and lavender reduce anxiety and improve mood in a dental office," *Physiology & Behavior*, vol. 86, pp. 92-95, 2005.
- [50] Moreira M.R, Ponce A.G, del Valle C.E, and Roura S.I, "Inhibitory parameters of essential oils to reduce a foodborne pathogen," *LWT*, no. 38, pp. 565-57, 2005.
- [51] A. Ortuno et al., "Citrus paradisi and Citrus sinensis flavonoids: Their influence in the defence mechanism against *Penicillium digitatum*," *Food Chemistry*, no. 98, pp. 351-358, 2006.
- [52] J. Lehrner, C. Eckersberger, P. Walla, G. Pötsch, and L. Deecke, "Ambient odor of orange in a dental office reduces anxiety and improves mood in female patients," *Physiology & Behavior*, vol. 71, pp. 83-86, 2000.
- [53] Le centre orchidée. Huile essentielle bio. <http://www.orchidee29.com/huile-essentielle-bio-de-lorange-douce-xml-251-781.html>.
- [54] Laboratoires HYTECK. Aroma-Zone."http://www.aroma-zone.com/aroma/index.htm."
- [55] M. Viuda-Martos, Y. Ruiz-Navajas, J. Fernandez-Lopez, and J.Perez-Alvarez, "Antifungal activity of lemon (*Citrus lemon* L.), mandarin (*Citrus reticulata* L.), grapefruit (*Citrus paradisi* L.) and orange (*Citrus sinensis* L.) essential oils," *Food Control* 19, vol. 19, pp. 1130-1138, December 2008.
- [56] Toyoshi Umezu, "Anticonflict Effects of Plant-Derived Essential Oils," *Pharmacology Biochemistry and Behavior*, vol. 64, no. 1, pp. 35-40, 1999.
- [57] Claudia Turek and Florian C. Stintzing, "Impact of different storage conditions on the quality of selected essential oils," *Food Research International*, no. 46, pp. 341-353, 2012.
- [58] Eugenija Kupcinskiene, Aida Stikliene, and Asta Judzentiene, "The essential oil qualitative and quantitative composition in the needles of *Pinus sylvestris* L. growing along industrial

- transects," *Environmental Pollution*, no. 155, pp. 481-491, 2008.
- [59] A. T. Peana et al., "Anti-inflammatory activity of linalool and linalyl acetate constituents of essential oils," *Phytomedicine*, no. 9, pp. 721-725, 2002.
- [60] Viviane de Moura Linck et al., "Inhaled linalool-induced sedation in mince," *Phytomedicine*, no. 16, pp. 303-307, 2009.
- [61] Eva Heuberger and Sandra Redhammer and Gerhard Buchbauer, "Transdermal Absorption of (-)-Linalool Induces Autonomic Deactivation but has No impact on Ratings of Well-Being in Humans," *Neuropsychopharmacology*, vol. 29, pp. 1925-1932, 2004.
- [62] L. Janice Styles, "The use of aromatherapy in hospitalized children with HIV disease," *Complementary Therapies in Nursing & Midwifery*, vol. 3, pp. 16-20, 1997.
- [63] Teruhisa Komori, Ryoichi Fujiwara, Masahiro Tanida, and Junichi Nomura, "Potential antidepressant effects of lemon odor in rats," *European Neuropsychopharmacology*, no. 5, pp. 477-480, 1995.
- [64] Engen T, "The perception of odors," *Academic Press. New York*, pp. 303-305, 1982.
- [65] Duchamp A, Jourdan F, and Gervais R, "Anatomophysiologie et mecanismes de l'olfaction. Odeur et désodorisation dan l'environnement, G. Martin et P. Laffort," *Tec & Doc- Lavoisier*, pp. 1-24, 1991.
- [66] Axel R, "De la molécule à l'odeur," *Pour la science*, vol. 218, pp. 60-65, 1995.
- [67] Gôpel W and Weiss T, "Disign for smelling," *IEEE Spectrum*, pp. 32-33, sept 1998.
- [68] Laffort Paul, "Aspects of the olfactory information.Characterization and control of odours and VOC in the process industries," *Elsever Science B.V*, pp. 61-75, 1994.
- [69] Martin G and P Laffort, "Propriétés physico-chimiques des produits odorants.Solubilisation. Odeurs et désodorisation dans l'environnement," *Tex & Doc - Lavoisier*, pp. 79-96, 1991.
- [70] Moncrieff R W, *The chemical senses*, 3rd ed., Leonard hill, Ed., 1967.
- [71] Aiha A, "Odor thresholds for chemicals with established occupational health standards," *American Industrial Hygiene Association*, 1989.
- [72] Nagle H.T, Gutierrez-Osumar R, and Schiffman S.S, "The how and why of electronic noses," *IEEE Sepectrum*, pp. 22-34, 1998.
- [73] Prokop W.H, "Odors. Air pollution Engineering Manual. A.J. Buonicore," *Air & Waste Management Association, Van Nostrand Reinhold*, pp. 147-154, 1992.
- [74] Chastrette M, Thomas-Danguin T, and Rallet E, "Modelling the human olfactory stimulus-response function," *Chemical Senses*, vol. 23, pp. 181-196.

- [75] Hudon Guillaume and Guy Christophe, *Modelling intensity interaction in odor mixtures*. Montréal, Canada: Departement of Chemical Engineering, Ecole Polytechnique. Memoire de maîtrise, 1999.
- [76] Cain W. S and Moskowitz H. R, "Psychophysical scaling of odors. Human Responses to environmental odors. A. Turk, J.W Johnston et D.G. Moulton," *Academic Press*, pp. 1-32, 1974.
- [77] D Monti et al., "Effect of different terpene-containing essential oils on permeation of estradiol through hairless mouse skin," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 237, pp. 209–214, january 2002.
- [78] B.W Barry and A.C Williams, "Terpenes as skin penetration enhancers. Walters, K.A, Hadgraft, J (Eds)," *Pharmaceutical Skin Permeation Enhancement*. Marcel Dekker, New York, pp. 95-111, 1993.
- [79] P.A Cornewell and B.W Barry, "Effects of penetration enhancer treatment on the statistical distribution of human skin permeabilities," *Int. J. Pharm*, vol. 117, pp. 101-112, 1995.
- [80] D Kobayashi, T Matsuzawa, K Sugibayashi, Y Morimoto, and M Kimura, "Analysis of the combined effect of 1-menthol and ethanol as skin permeation enhancers based on a two-layer skin model," *Pharm. Res*, vol. 11, pp. 96-103, 1994.
- [81] H.R Moghimi, A.C Williams, and B.W Barry, "A lamellar matrix model for stratum corneum intercellular lipids IV. Effects of terpene penetration enhancers on the permeation of 5-fluorouracil and oestradiol through the matrix," *Int. J. Pharm*, vol. 145, pp. 49-59, 1996.
- [82] Annabel Meunier, "Chromatographie," *ITBM-RBM News. Agence générale des équipements et produits de santé (AGEPS)*, vol. 27, no. 1, 2006.
- [83] Jerome A. Imonigie, Robert N. Walters, and Molly M. Gribb, "Rapid Isothermal Gas Chromatography-Mass Spectrometry Method for Validating a Small Ion Mobility Spectrometer Sensor," *Instrumentation Science and Technology*, vol. 34, pp. 677–695, March 2006.
- [84] Marie-Claude Menet, "Principes de la spectrométrie de masse," *Revue Francophone des Laboratoires*, no. 437, pp. 41-53, 2011.
- [85] J de Graeve, F Berthou, and M Prost, *Méthodes chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse*, Editions Masson ed. Paris, 1986.
- [86] Koster E.P, Martin G, and Laffort P, "Méthodes d'évaluation psychologique dans l'étude de l'environnement. Odeur et désodorisation dans l'environnement," *Tec & Doc - Lavoisier*, pp. 2-60, 1991.
- [87] J. Nicolas, F. Craffe, and A.C. Romain, "Estimation of odor emission rate from landfill areas using the sniffing team method," *Waste Management*, vol. 26, no. 11, pp. 1259-1269, 2006.
- [88] Gardner J.W and Bartlett Philip.N, "A brief history of electronic nose," *Sensors and Actuators*

- B, no. 18-19, pp. 211-220, 1994.
- [89] Claude Delpha, Maryam Siadat, and Martine Lumbreras, "An electronic nose for the identification of Forane R134a in an air conditioned atmosphere," *Sensors and Actuators B*, no. 69, pp. 243–247, 2000.
- [90] S. Fuchs, M. Siadat, and M. Lumbreras, "Evaluation of unpleasant odor with a portable electronic nose," *Material science and Engineering:C*, vol. 28, pp. 949-953, 2008.
- [91] Do J.T, Sullivan R. N, and Leon M, "Behavioral and neural correlates of postnatal olfactory conditioning:II. Respiration during conditioning," *Developmental.Psychobiology*, vol. 21, no. 6, pp. 591-600, 1988.
- [92] Fujiwara R, Komori T, and Noda Y, "Effects of a long-term inhalation of fragrances on the stress-induced immunosuppression in mince," *Neuroimmunomodulation*, vol. 5, no. 6, pp. 318-322, 1998.
- [93] J. Brezmes., X. Vilanova., J. E. Sueiras and Correig. E. Llobet., "Qualitative and quantitative analysis of volatile organic compounds using transient and steady-state responses of a thin-film tin oxide gas sensor array," *Sensors and Actuators B*, vol. 41, pp. 13-21, 1997.
- [94] Claude Delpha, Martine Lumbreras, and Maryam 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*, no. 98, pp. 46–53, 2004.
- [95] P. Strobel, A. Lfakir, M. Siadat, and M. Lumbreras, "Detection of three pollutant gases and their mixtures in a humid atmosphere using portable electronic nose," *Sensor letters*, vol. 4, pp. 1-7, 2006.
- [96] J. Nicolas, A.-C. Romain, V. Wiertz, J. Maternova, and Ph. André, "Using the classification model of an electronic nose to assign unknown malodours to environmental sources and to monitor them continuously," *Sensors and Actuators B*, no. 69, pp. 366–371, 2000.
- [97] Mahdi Ghasemi-Varnamkhasti et al., "Aging fingerprint characterization of beer using electronic nose," *Sensors and Actuators B: chemical*, vol. 159, pp. 51-59, 2011.
- [98] Eun Hae Oh, Hyun Seok Song, and Tai Hyun Park, "Recent advances in electronic and bioelectronic noses and their biomedical applications," *Enzyme and Microbial Technology*, no. 48, pp. 427-437, 2011.
- [99] Van den Velde S and Quirynen M, "Halitosis associated volatiles in breath of healthy subjects," *Journal Chromatogr B*, no. 853, pp. 54-61, 2007.
- [100] Rock F, Barsan N, and Weimar U, "Electronic nose: current status and future trends," *Chemical Rev*, no. 108, pp. 705-725, 2008.
- [101] Stein L and Wise C.D, "Possible etiology of schizophrenia: progressive damage to the noradrenergic reward system by 6-hydroxydopamine," *Science*, pp. 171:1032, 1971.

- [102] Di Natale C et al., "Identification of schizophrenic patients by examination of body odor using gaz chromatography-mass spectrometry and cross-selective gas sensor array," *Med Sci Monit*, no. 11, pp. 336-75, 2005.
- [103] A. D'Amico et al., "Olfactory systems for medical applications," *Sensors and Actuators B*, no. 130, pp. 458–465, 2008.
- [104] Pavlou AK et al., "Use of an electronic nose system for diagnoses of urinary tract infections," *Biosens Bioelectron*, no. 17, pp. 893-899, 2002.
- [105] Fend R, Bessant C, Williams AJ, and Woodman AC, "Monotoring haemodialysis using electronic nose and chemometrics," *Biosens Bioelectron*, no. 19, pp. 1581-90, 2004.
- [106] Martin G.N, "Brain electrical activity mapping and the human sense of small," *International Journal of Psychophysiology*, vol. 7, p. 265, 1993.
- [107] Morgan C.L, "Odors as cues for the recall of words unrelated to odor," *Percept. mot. Skills*, vol. 83, no. 3, pp. 1227-1234, 1996.
- [108] Parasumaran R, Warm J.S, and Dember W N, "Effects of olfactory stimulation skin conductance and event-related brain potentials during visual sustained attention," *Progress Report , Ltd*, no. 6, 1992.
- [109] Piacentini A, Schell A.M, and Vanderweele D.A, "Restrained and nonrestrained eater's orienting responses to food and nonfood odors," *Physiology and Behavior*, vol. 53, no. 1, pp. 133-138, 1993.
- [110] Schiffman S.S, Sattely-Miller E.A, and Suggs M.S, "The effect of pleasant odors and hormone status on mood of women at midlife," *Brain-Research Bulletin*, vol. 36, no. 1, pp. 19-29, 1995.
- [111] Sullivan T.E, Warm J.S, and Schefft B.K, "Effects of olfactory stimulation on the vigilance performance of individuals with brain injury," *J.Clin.Exp Neuropsychology*, vol. 20, no. 2, pp. 227-236, 1998.
- [112] Hongmei Zhang, Jun Wang, Xiaojing Tian, Huichun Yu, and Yong Yu, "Optimization of sensor array and detection of stored duration of wheat by electronic nose," *Journal of Food Engineering*, vol. 82, pp. 403–408, 2007.
- [113] Jin Tong, Dong-hui Chen, and Yu-bin Zhang Zhe Lan, "Electronic Nose with an Air Sensor Matrix for Detecting Beef Freshness," *Journal of Bionic Engineering*, no. 5, pp. 67-73, 2008.
- [114] C. Di Natale et al., "An electronic nose for food analysis," *Sensors and Actuators B*, vol. 44, pp. 521–526, May 1997.
- [115] Aziz Amari et al., "Monitoring the Freshness of Moroccan Sardines with a Neural-Network Based Electronic Nose," *Sensors ISSN 1424-8220*, no. 6, pp. 1209-1223, 2006.
- [116] Ritaban Dutta, K. R. Kashwan, M. Bhuyan, E.L Hines, and J.W. Gardner, "Electronic nose

- based tea quality standardization," *Neural Networks*, no. 16, pp. 847-853, 2003.
- [117] Nabarun Bhattacharyya et al., "Monotoring of black tea fermentation process using electronic nose," *Journal of Food Engineering*, no. 80, pp. 1146-1156, 2007.
- [118] Nabarun Bhattacharyya et al., "Detection of optimum fermentation time for black tea manufacturing using electronic nose," *Sensors and Actuators B*, no. 122, pp. 627-634, 2007.
- [119] Berna A. Z, Jeroen L, Stijn S, Corrado D. N, and Nicolaï M. B, "Electronic nose systems to study shelf life and cultivar effect on tomato aroma profile," *Sensors and Actuators B*, no. 97, pp. 324-333, 2004.
- [120] Saevels S et al., "Electronic nose as a non-destructive tool to evaluate the optimal harvest date of apples," *Postharvest Biology and Technology*, no. 30, pp. 3-14, 2003.
- [121] Toivonen P.M. A, Kappel F, Stan S, McKenzie D. L, and Hocking R, "Factors affecting the quality of a novel fresh-cut sweet cherry product," *LWT. Food Science and Technology*, no. 39, pp. 240-246, 2006.
- [122] Gomez A H, Wang J, Hu G X, and Pereira A G, "Electronic nose technique potential monitoring mandarin maturity," *Sensors and Actuators B*, no. 113, pp. 347-353, 2006.
- [123] Simona Benedetti, Saverio Mannino, Anna Gloria Sabatini, and Gian Luigi Marcazzan, "Electronic nose and neural network use for the classification of honey," *Apidologie. Orginal Article*, no. 35, pp. 1-6, 2004.
- [124] Masumi Kataoka et al., "Evaluation of the taste and smell of bottled nutritive drinks," *Internatinal Journal of Pharmaceutics*, no. 305, pp. 13-21, 2005.
- [125] J. Brezmes, B. Ferreras, E. Llobet, X. Vilanova, and X. Correig, "Neural network based electronic nose for the classification of aromatic species," *Analytica Chimica Acta*, no. 348, pp. 503-509, 1997.
- [126] Persaud K.C et al., "Sensor array techniques for mimicking the mammalian olfactory system," *Sensors and Actuators B*, no. 35-36, pp. 267-273, 1998.
- [127] Schiffman S, Nagle H.T, Gutierrez R, and Ho H.T, "Development of a testing protocol using an electronic nose to evaluate methods for odor remediation," *Tech Talk*, vol. 3(1), 1998.
- [128] Stuetz R.M, Fenner R.A, and Engin G, "Assessment of odours from sewage treatment works by an electronic nose, H₂S analysis and olfactometry," *Water Research*, vol. 33 (2), pp. 453-461, 1999.
- [129] A.C Romain, J. Nicolas, V Wiertz, and J. Maternova Ph. André, "Use of a simple tin oxide sensor array to identify five malodours collected in the field," *Sensors Actuators B, Chem*, no. 62, pp. 73-79, 2000.
- [130] Jacques Nicolas and Anne-Claude Romain, "Establishing the limit of detection and the resolution limits of odorous sources in the environment for an array of metal oxide gas sensors,"

- Sensors and Actuators B*, no. 99, pp. 384-392, 2004.
- [131] A.C Romain, Ph. André, and J. Nicolas, "Three years experiment with the same tin oxide sensor arrays for the identification of malodorous sources in the environment," *Sensors and Actuators B*, no. 84, pp. 271-277, 2002.
- [132] A.C Romain and J.Nicolas, "Long term stability of metal oxide-based gas sensors for e-nose environmental applications: an overview," *Sensors and Actuators B: Chemical*, no. 146, pp. 502-506, 2010.
- [133] M. Morvan, T. Talou, A. Gaset, and J.F. Beziau, "Electronic-nose systems for control quality applications in automotive industry," *Sensors and Actuators B*, no. 69, pp. 384-388, 2000.
- [134] Aguir K, Lemire C, and Lollman D.B, "Electrical properties of reactively sputtered WO₃ thin films as ozone gas sensor," *Sensors and Actuators*, vol. 84, no. 1, pp. 1-5, 2002.
- [135] Capone S et al., "Analysis of vapours and foods by means of an electronic nose based on a sol-gel metal oxide sensors array," *Sensors and Actuators B*, vol. 69, pp. 230-235, March 2000.
- [136] Meixner H and Lampe U, "Metal oxide sensors," *Sensors and Actuators B*, vol. 33, pp. 198-202, February 1996.
- [137] Noriyuki Ogasawara. "Company FIS Creative Challenge".
<http://www.fisinc.co.jp/en/products/basic.html>
- [138] La Société FIGARO.Diltronic. Figaro-gas-sensor.
<http://www.figaro-gas-sensor.fr>
- [139] R.M Hawk and A.Narayanaswamy, "Increasing the selectivity of commercially available tin oxide based gas sensors for monitoring combustible gases in process environments," *Journal of Vacuum Sci. Technol A*, vol. 13, no. 3, pp. 996-1000, Jun 1995.
- [140] D.S Vlachos, P. D. Skafidas, and J.N. Avaritsiotis, "The effect of humidity on tin oxide thick-film gas sensors in the presence of reducing and combustible gases," *Sensors and Actuators B*, vol. 24-25, pp. 491-494, 1995.
- [141] Frédéric Sarry, "*Contribution à la caracterisation de capteurs à base d'oxyde d'étain. Appllication à l'analyse d'une Atmosphère Gazeuse conditionnée*". Thèse de doctorat, Université Metz-France , 1998.
- [142] P. T. Mosley and B.C. Tofield., "Solid state gas sensors," *Bristol: Adam Hilger*, 1987.
- [143] J. Fuchigami., M. Kishikawa and T. Seyama N. Yamazoe., "Interaction of tin oxide surface with O₂, H₂O, and H₂," *Surface Science*, no. 86, pp. 335-344, 1979.
- [144] C. Delpha., M. Siadat., and M. Lumbreras., "Discrimination of a refrigerant gas in a humidity controlled gas atmosphere by using modelling parameters," *Sensors and Actuators B*, vol. 62, no. 3, pp. 226-232, 2000.

- [145] C. Delpha, M. Siadat., and M. Lumbreras., "Humidity dependence of a TGS gas sensor array in air-conditioned atmosphere," *Sensors and Actuators B*, no. 59, pp. 255-259, 1999.
- [146] Martin. Holmberg et al., "Drift counteraction for an electronic nose," *Sensors and Actuators B*, no. 35-36, pp. 528-535, 1996.
- [147] Sylvie Roussel, Gustaf Forsberg, Pierre Grenier, and Véronique Bellon-Maurel, "Optimisation of electronic nose measurements. Part II: Influence of experimental parameters," *Journal of Food Engineering*, vol. 39, pp. 9-15, 1998.
- [148] Sylvie Roussel, Gustaf Forsberg, Vincent Steinmetz, and Pierre Grenier & Veronique Bellon-Maurel, "Optimisation of Electronic Nose Measurements. Part I: Methodology of Output Feature Selection," *Journal of Food Engineering*, vol. 37, pp. 207-222, 1998.
- [149] Abderrazak Lfakir, "*Identification et quantification d'une atmosphère gazeuse complexe à l'aide d'un système multi-capteurs intelligent. Application à la détection de mélanges composés de H₂S, NO₂, SO₂ en atmosphère humide variable*". Thèse de doctorat, Université de Metz- France, 2006.
- [150] Claude Delpha, "*Contribution au développement d'un système multicapteurs de gaz. Application à la détection de gaz réfrigérant Forane 134a et de gaz carbonique dans une atmosphère conditionnée humide*". Thèse de doctorat, Université de Metz-France, 2000.
- [151] F Parret et al., "Improvement of micromachined SnO₂ gas sensors selectivity by optimised dynamic temperature operating mode," *Sensors and Actuators B*, no. 118 , pp. 276–282, 2006.
- [152] Patrick Mielle, "Managing dynamic thermal exchanges in commercial semiconducting gas sensors," *Sensors and Actuators B* , no. 34 , pp. 533-538, 1996.
- [153] M.Chastrette, T.Thomas-Danguin, and Rallete, "Modelling the human olfactory stimulus-response function," *Chemical Senses*, no. 23, pp. 181-196, 1998.
- [154] Ujjaini Sarkar and Stephen E. Hobbs, "Odour from municipal solid waste (MSW) Landfills : A study on the analysis of perception," *Environment International*, no. 27, pp. 655-662, 2002.
- [155] Philip J. Longhurst., Stephen E. Hobbs., Ujjaini Sarkar., "Community modelling : a tool for correlating estimates of exposure with perception of odour from municipal solid waste (MSW) landfills," *Journal of environment Management* , no. 68, pp. 133-140, 2003.
- [156] Maurice Chastrette Thierry Thomas-Danguin., "L'intensité de l'odeur des mélanges binaires de composés odorants," *Neurosciences et systèmes sensoriels*, no. 325, pp. 767-772, 2002.
- [157] E.Llobet et al., "Efficient feature selection for mass spectrometry based electronic nose applications," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 85, pp. 253–261, 2006.
- [158] H.E. Smyth, W. Cynkar, R.G. Damberg, M. Gishen, D. Cozzolino, "Usefulness of chemometrics and mass spectrometry-based electronic nose to classify Australian white wines by their varietal origin," *Talanta* 68, pp. 382-387, 2005.

- [159] Zou Xiaobo and Zhao Jiewen, "Comparative analyses of apple aroma by a tin-oxide gas sensor array device and GC/MS," *Food Chemistry*, vol. 107, pp. 120–128, 2008.
- [160] M., & Cassano, G. Penza, "Chemometric characterization of italian wines by thin-film multi-sensors array and artificial neural networks.," *Food Chemistry*, no. 86, pp. 283-296, 2004.
- [161] M.G Rye and G Donalt, "Changes in headspace volatil attributes of apple cider resulting from thermal prossessing and storage.," *Food Research International*, no. 36, pp. 167-174, 2003.
- [162] J.P Santos, T Arroyo, and M. A Aleixandre, "Comparative study of sensor array and GC-MS: Application to Madrid wines characterization," *Sensors and Actuators B*, no. 102, pp. 299-307, 2004.
- [163] Worwood V, "The fragrant pharmacy- A Complete Guide to Aromatherapy and Essential Oils.," Bantam Books, London, UK, Guide to Aromatherapy and Essential Oils, 1990.
- [164] H.Sambemana, M.Siadat, and M.Lumbreras, "Gas sensor characterization at low concentrations of natural oils," *AIP Conference Proceedings*, pp. 1137:511-4, 2009.
- [165] Sambemana H, Siadat M and Lumbreras M, "Gas sensing evaluation for the quantification of natural oil diffusion," *Chemical Engineering Transaction*, no. 23, pp. 177-183, 2010.
- [166] Pascal Strobel, "*Conception et réalisation d'un système multicapteurs portable intelligent en vue de la détection des gaz polluants NO₂, H₂S et SO₂ en melange de faible concentration*". Thèse de doctorat , Université de Paul Verlaine, Metz-France, 2006.
- [167] Sambemana H, Siadat M, and Lumbreras M, "Diffusion control of natural oils in a closed atmosphere using an electronic nose," *13th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose.(ISOEN)*, 15-17 April 2009, Italy.
- [168] Omar Helli, *Multicapteurs de gaz pour la conception d'un électronique de surveillance de la pollution atmosphérique. Application à la détection de NO₂ et H₂S dans une atmosphère humide chargée de CO₂*. Metz, France: Université de Metz, 10 juillet 2003.
- [169] Sophie Fuchs, "*Conception et réalisation de méthodes de détecteur de polluants gazeux atmosphérique à l'aide d'un nez électronique portable*". Thèse de doctorat, Université de Paul Verlaine, Metz-France, 2008.
- [170] Jean-Marie Romeder, *Méthodes et programmes d'analyse discriminante*. Paris-Bruxelles-Montréal: Dunod, 1973.
- [171] Jean de Lagarde, *Initiation à l'analyse des données*. Paris, France: DUNOD, 1995.
- [172] Marie Piron., Alain Morineau. Ludovic Lebart., *Statistique Exploratoire Multidimensionnelle. Visualisation et inférence en fouilles de données*. Paris, France: Dunod, 2006.

Résumé

De nombreuses études récentes, basées sur des indicateurs physiologiques ou psychologiques, mettent en évidence les pouvoirs stimulants ou apaisants des odeurs sur des personnes souffrant de déficiences neurosensorielles. Or l'évaluation quantitative (rigoureuse, scientifique) des effets d'une stimulation olfactive à base d'huiles essentielles, nécessite de pouvoir contrôler de manière exacte et automatique la quantité de substances actives présentes dans l'air inhalé par le patient. Ce travail concerne la conception et la réalisation d'un système « diffuseur/détecteur » de gaz capable de générer des doses contrôlées d'huile essentielle dans l'atmosphère conditionnée d'une salle d'expérimentation. La diffusion est basée sur le contrôle de l'air bullant dans l'huile essentielle liquide (pin, lavande, orange douce), dont l'analyse physico-chimique et sensorielle nous a aidés à choisir leur domaine de concentrations. La détection des substances volatilisées est obtenue à l'aide d'un réseau de capteurs à oxydes métalliques commerciaux. L'analyse de signaux de réponse des capteurs aux différentes concentrations de l'huile de pin, après un filtrage numérique adéquat, a révélé une bonne sensibilité croisée des capteurs tant au niveau de la réponse temporelle qu'au niveau de sa courbe dérivée. Ainsi, nous avons pu extraire plusieurs paramètres représentatifs des réponses, habituellement utilisés dans la littérature, et surtout de nouveaux paramètres, caractéristiques de la phase dynamique, pour former la base d'apprentissage. L'analyse à l'aide de méthodes de classification (non supervisée puis supervisée) nous a permis de mettre en évidence la meilleure combinaison de paramètres pour une identification rapide et fiable de concentrations voisines. L'application aux deux autres huiles essentielle a été concluante, nous pouvons envisager de réaliser un prototype pour les essais de validation thérapeutique.

Mot clés : Capteur de gaz, Nez électronique, Caractérisation et validation en laboratoire, Analyse de classification de données, Huiles essentielles, Effets thérapeutiques.

Abstract

Recent clinical studies have demonstrated the stimulating or relaxing effects of odorous stimulation on subjects suffering from neuro-sensoriel deficiencies. These studies concern generally the variation measurement of physiological parameters or psychological indicators in relation with odorous stimuli. To evaluate quantitatively the odorous effects of natural oil stimulations on the subject behavior or his cognitive performance, it is necessary to control automatically and accurately the quantity of the active substances present in the air inhaled by the patient. The aim of this work is to conceive a gas "diffuser/detector" system to generate fixed concentration of an essential oil in an experimental chamber atmosphere. Diffusion unit is based on the control of the air flow arte bubbling through the liquid oil (pin, lavender, orange), and the range of the employed concentration range is determined after physic-chemical and sensorial analysis. The detection of volatilized substances is obtained using a matrix of commercial metal oxide gas sensors. The study of the sensor responses to different pin oil concentrations showed, after an adequate digital filtering, a good cross sensitivity of the sensors. So, we have extracted from each sensor response, several characteristic parameters, firstly classical ones, and then new ones representing the dynamic phase of the signal response, to create the learning data base. The analysis of these data using pattern recognition methods (non-supervised and then supervised) permitted us to highlight a set of parameters for a reliable and rapid identification of closed diffused oil concentrations. The application of the system with the two other oils was decisive: we can now carry out the realization of a prototype for the therapeutic tests.

Key words: Gas sensors, Electronic nose, Characterization and validation in laboratory, Analysis of classification of data, Essential oil, and Therapeutic effect.