HAL
open science

Contribution au développement d'un système multiplicateurs de gaz : application à la détection de gaz réfrigérant Forane 134a et de gaz carbonique dans une atmosphère conditionnée humide

Claude Delpha

To cite this version:

Claude Delpha. Contribution au développement d'un système multiplicateurs de gaz : application à la détection de gaz réfrigérant Forane 134a et de gaz carbonique dans une atmosphère conditionnée humide. Electronique. Université Paul Verlaine - Metz, 2000. Français. NNT : 2000METZ031S . tel-01775385

HAL Id: tel-01775385

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775385v1

Submitted on 24 Apr 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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

UNIVERSITE DE METZ

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

Supélec

THESE

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

Spécialité : **Electronique**
Ecole Doctorale : IAEM

CONTRIBUTION AU DEVELOPPEMENT D'UN SYSTEME MULTICAPTEURS DE GAZ. APPLICATION A LA DETECTION DE GAZ REFRIGERANT FORANE 134A ET DE GAZ CARBONIQUE DANS UNE ATMOSPHERE CONDITIONNEE HUMIDE.

par

CLAUDE DELPHA

Soutenue le 16 Novembre 2000 devant la commission d'examen formée de :

Mmes	M. LUMBRERAS	Professeur à l'Université de Metz	Directeur de Thèse
	M. SIADAT	Maître de Conférences à l'Université de Metz	Co-Encadrant
M^rs	A. MARTINEZ	Professeur à l'INSA de Toulouse	Rapporteur
	J. PISTRE	Professeur à l'ENSERB de Bordeaux	Rapporteur
	B. LEPLEY	Professeur à l'Université de Metz	Examinateur
	M. NADI	Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy 1	Président du jury
	M. ROBERT	Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy 1	Examinateur

LICM - CLOES - Supélec - 2, rue Edouard Belin - 57070 METZ - FRANCE
Tel : 03 87 75 96 00 - Fax : 03 87 75 96 01

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
- METZ

N° inv.	2000 029 S
Cote	S/M3 00/31
Loc	Magasin

UNIVERSITE DE METZ

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

Supélec

THESE

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

Spécialité : **Electronique**
Ecole Doctorale : IAEM

CONTRIBUTION AU DEVELOPPEMENT D'UN SYSTEME MULTICAPTEURS DE GAZ. APPLICATION A LA DETECTION DE GAZ REFRIGERANT FORANE 134A ET DE GAZ CARBONIQUE DANS UNE ATMOSPHERE CONDITIONNEE HUMIDE.

par

CLAUDE DELPHA

Soutenue le 16 Novembre 2000 devant la commission d'examen formée de :

Mmes	M. LUMBRERAS	Professeur à l'Université de Metz	Directeur de Thèse
	M. SIADAT	Maître de Conférences à l'Université de Metz	Co-Encadrant
Mrs	A. MARTINEZ	Professeur à l'INSA de Toulouse	Rapporteur
	J. PISTRE	Professeur à l'ENSERB de Bordeaux	Rapporteur
	B. LEPLEY	Professeur à l'Université de Metz	Examinateur
	M. NADI	Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy 1	Président du jury
	M. ROBERT	Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy 1	Examinateur

LICM - CLOES - Supélec - 2, rue Edouard Belin - 57070 METZ - FRANCE
Tel : 03 87 75 96 00 - Fax : 03 87 75 96 01

Remerciements

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

Je tiens à remercier Madame Martine LUMBRERAS, Professeur à l'Université de Metz et directeur de recherche, pour la confiance qu'elle m'a accordée en me proposant ce sujet de recherche. Ma reconnaissance va également à Madame Maryam SIADAT, Maître de Conférences à l'Université de Metz qui a participé à l'encadrement de ces travaux.

Je remercie aussi Monsieur Bernard LEPLEY, Professeur à l'Université de Metz et Directeur du Laboratoire Interfaces Composants et Microélectronique pour m'avoir chaleureusement accueilli au sein de son laboratoire.

J'exprime également toute ma gratitude à Monsieur Jacques PISTRE, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Electronique et de Radioélectricité de Bordeaux (ENSERB) et à Monsieur Augustin MARTINEZ Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Toulouse pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur Mustapha NADI, Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy et Monsieur Michel ROBERT Professeur à l'Ecole Supérieure de Sciences et Technologies de l'Ingénieur de Nancy (ESSTIN) qui ont bien voulu être membres de mon jury de thèse.

Je ne saurais oublier les personnes du laboratoire et d'ailleurs qui m'ont aidé pendant le déroulement de cette thèse. Je leur adresse le témoignage de ma vive reconnaissance pour leur grande sympathie.

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE 7

CHAPITRE I : NEZ ELECTRONIQUES ET CAPTEURS DE GAZ 10

I. INTRODUCTION 11

II. INTRODUCTION AUX NEZ ÉLECTRONIQUES 11

II.1. Définition 11

II.2. Du nez humain au nez électronique 12

II.3. Principe du nez électronique et principales applications 14

III. LES CAPTEURS DANS LES APPLICATIONS "NEZ ÉLECTRONIQUE" 17

III.1. Généralités 17

III.2. Applications aux nez électroniques 19

III.2.1. Les capteurs à variation de conductivité 19

III.2.2. Les capteurs piézoélectriques 21

III.2.3. Les capteurs de type MOSFET 23

III.2.4. Les capteurs à fibres optiques 24

III.3. Choix et utilisation des capteurs 24

IV. LES CAPTEURS À BASE DE DIOXYDE D'ÉTAIN (SnO_2) 26

IV.1. Définition de notre application 26

IV.2. Description et structure d'un capteur TGS 28

IV.3. Principe de fonctionnement en présence d'un gaz 30

V. PARAMÈTRES ET GAZ INTERFÉRENTS 32

V.1. Température de fonctionnement 32

V.2. Humidité de l'air 34

V.3. Paramètres impliquant des dérives 37

VI. CONCLUSION 38

CHAPITRE II : DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET PRÉPARATION DES DONNÉES 40

I. INTRODUCTION 41

II. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX DES NEZ ÉLECTRONIQUES 42

II.1. Généralités 42

II.2. Dispositif statique 43

II.3. Dispositif dynamique 44

III. LE SYSTÈME D'HUMIDIFICATION DES GAZ 47

III.1. Quelques notions de base 47

III.2. Méthodes d'humidification 49

III.2.1. Méthode des solutions salines saturées 49

III.2.2. Méthode d'humidification à flux divisé 50
III.3. Etalonnage du système d'humidification *53*

IV. LA CELLULE DE MESURES ***56***

V. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL MIS EN ŒUVRE DANS NOTRE APPLICATION ***60***
V.1. Récapitulatif du dispositif utilisé *60*
V.2. Protocoles et modes opératoires expérimentaux *62*

VI. PRÉ-TRAITEMENT ET ANALYSE DE DONNÉES ***63***
VI.1. Pré-traitement : Intérêts et Méthodes *63*
VI.2. Organisation de la base de données *66*
VI.3. Analyse de données : Application au nez électronique *68*

VII. CONCLUSION ***70***

CHAPITRE III : CARACTÉRISATION DES CAPTEURS **71**

I. INTRODUCTION ***72***

II. ETUDE DU COMPORTEMENT À L'AIR HUMIDE ***73***
II.1. Réponse temporelle et grandeurs significatives *73*
II.2. Dérive et dispersion *75*
II.2.1. Dérive à court terme et à long terme 75
II.2.2. Dispersion des réponses 76

III. ETUDE DU COMPORTEMENT AU R134A ***78***
III.1. Le R134a dans l'air sec *78*
III.1.1. Réponse temporelle 78
III.1.2. Réponses permanente et dynamique 80
III.1.3. Influence de la température du gaz 82
III.2. Le R134a dans l'air humide *83*
III.2.1. Introduction du R134a dans l'air humide 83
III.2.2. Introduction simultanée du R134a et de l'humidité 86
III.2.3. Dispersion et dérive 88

IV. ETUDE DU COMPORTEMENT AU CO_2 ..... ***90***
IV.1. Le CO_2 dans l'air sec *91*
IV.1.1. Réponse temporelle 91
IV.1.2. Réponses permanente et dynamique 92
IV.1.3. Dérive et dispersion 94
IV.2. Le CO_2 dans l'air humide *96*
IV.2.1. Introduction du CO_2 dans l'air humide 96
IV.2.2. Introduction simultanée du CO_2 et de l'humidité 99
IV.2.3. Dérive et dispersion 100

V. ETUDE DU COMPORTEMENT AU MÉLANGE DE R134A ET DE CO_2 ..... ***102***
V.1. Le mélange de R134a et de CO_2 dans l'air sec *102*
V.1.1. Introduction du R134a dans une atmosphère contenant du CO_2 et de l'air sec 102
V.1.2. Introduction simultanée du R134a et du CO_2 dans l'air sec 104
V.1.3. Dérive et dispersion 106

V.2. Le mélange de R134a et de CO_2 dans l'air humide *107*
V.2.1. Introduction du R134a dans l'air humide contenant du CO_2 108
V.2.2. Introduction simultanée du R134a, du CO_2 et de l'humidité dans l'air 109
V.2.3. Dérive et dispersion 111

VI. CONCLUSION ***113***

CHAPITRE IV : DISCRIMINATION ET IDENTIFICATION DES GAZ **116**

I. INTRODUCTION ***117***

II. CHOIX DES VARIABLES REPRÉSENTATIVES ET DE LA MÉTHODE D'ANALYSES DE DONNÉES ***117***
II.1. Choix des variables représentatives *117*
II.2. Analyse en Composantes Principales *120*

III. DÉTECTION DU R134A DANS L'AIR ***122***
III.1. Discrimination du R134a dans l'air sec ou humide *122*
III.1.1. AFD en utilisant l'association : conductances et pente dynamique 122
III.1.2. AFD en utilisant les paramètres de modélisation 125
III.2. Approche de la quantification du R134a par un seuil de concentration *128*
III.3. Quantification directe du R134a *131*

IV. DÉTECTION DU CO_2 DANS L'AIR ***135***
IV.1. Discrimination du CO_2 dans l'air sec ou humide *135*
IV.2. Approche de la quantification du CO_2 par un seuil de concentration *137*
IV.3. Quantification directe du CO_2 ..... *140*

V. DÉTECTION DU MÉLANGE "R134A+CO_2" DANS L'AIR ***142***
V.1. Discrimination du Mélange dans l'air sec ou humide *142*
V.2. Approche de la quantification par un seuil de concentration pour le R134a et le CO_2 ..... *144*
V.3. Quantification directe du R134a et du CO_2 ..... *148*
V.4. Quantification directe du taux d'humidité *154*

VI. DÉTECTION DE R134A, DE CO_2 ET DE MÉLANGE ***155***
VI.1. Discrimination en atmosphère sèche et en atmosphère humide *155*
VI.2. Discrimination quelles que soient les conditions d'atmosphère sèche ou humide *157*

VII. CONCLUSION ***160***

CONCLUSION GÉNÉRALE **161**

ANNEXES **165**

ANNEXE I : ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES ***166***

ANNEXE II : ANALYSE FACTORIELLE DISCRIMINANTE ***171***

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES **176**

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Ces dernières années, les préoccupations concernant la protection de l'environnement, et particulièrement la lutte contre la pollution atmosphérique, se sont beaucoup accrues à cause des effets néfastes que cette dernière engendre, notamment la destruction de la couche d'ozone ou encore l'effet de serre [1]. L'effet de serre, qui entraîne un réchauffement de la terre, est principalement lié à la vapeur d'eau, au gaz carbonique (CO_2) ainsi qu'à la présence de certains gaz d'origine anthropiques rejetés par mégarde dans l'atmosphère, parmi lesquels nous retrouvons le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O), les chlorofluorocarbones (CFC) et leurs substituts les hydrofluorocarbones (HFC). En prévention de ce phénomène, la conception de nouveaux dispositifs de détection gazeuse tels que les nez électroniques constituent actuellement un domaine grandissant de recherche et de développement.

Notre travail concerne l'étude d'un tel dispositif pour la détection de fuite d'un gaz réfrigérant (HFC) de nouvelle génération [2], le Forane 134a (R134a) dans une atmosphère conditionnée en présence d'un excès de dioxyde de carbone, CO_2, et d'humidité. Pour cela, cette étude se base sur une matrice de capteurs à base de dioxyde d'étain associée à des méthodes d'analyses de données en vue de l'identification et éventuellement de la quantification de ces deux gaz cibles.

Ces capteurs, ayant l'avantage principal d'être sensibles à un large spectre de gaz, notamment ceux provenant de la combustion et de la pollution, sont de nos jours les plus répandus et aussi les plus utilisés dans les applications domestiques. Ils sont notamment très avantageux car, en plus d'être robustes et peu chers, ils peuvent permettre une détection en temps réel mais aussi faire partie de dispositifs portables pour des contrôles de sites multiples. Ces capteurs réagissent à leur gaz cible mais aussi à un grand nombre de gaz, ou autres interférents tels que l'humidité, d'où leur manque de sélectivité. A cause de cet inconvénient, ils sont souvent montés en réseau afin de combiner les informations de plusieurs types de ces capteurs et de tirer parti de leur sensibilité croisée. Les informations caractéristiques des gaz à détecter sont ensuite analysées grâce à un apprentissage préalablement effectué à partir de méthodes d'analyses de données judicieusement choisies, afin d'obtenir une identification fiable de l'atmosphère étudiée.

Notre étude est organisée selon quatre chapitres.

Dans le Chapitre I, nous dressons un état de l'art des dispositifs multicapteurs de gaz ou nez électronique et aussi des capteurs utilisés pour ces applications. Nous justifions notre choix pour les capteurs à base de dioxyde d'étain et nous exposons les différents domaines de connaissance nécessaires à leur utilisation dans de bonnes conditions.

Dans le Chapitre II, nous présentons le dispositif expérimental mis en œuvre pour cette étude. Nous évoquons les contraintes qui y sont liées afin d'en faire un dispositif optimisé permettant d'obtenir des conditions identiques de flux gazeux et de température pour tous les capteurs utilisés. Nous résumons ensuite le protocole expérimental à observer durant toute cette étude pour une caractérisation optimale. Puis nous expliquons comment préparer les données obtenues lors de la caractérisation en vue de leur utilisation dans l'analyse de données par les méthodes choisies détaillées en annexes.

Le Chapitre III est consacré à la caractérisation de notre matrice de capteurs aux différentes atmosphères gazeuses étudiées. Nous présentons d'abord son comportement en présence d'air humide afin d'observer l'influence de cet interférent en absence de gaz cible. Puis, nous discutons la caractérisation obtenue respectivement pour les gaz seuls (R134a ou CO_2) ou dans un mélange, ceci aussi bien en présence d'air sec qu'humide. Nous soulignons les problèmes de dérives ainsi que les dispersions observées pour chacune de ces atmosphères.

Le chapitre IV est dédié à l'exploitation par des méthodes d'analyses de données des résultats expérimentaux obtenus lors de la caractérisation de notre matrice de capteurs. Dans un premier temps, nous procédons au choix des critères les plus représentatifs des comportements observés ainsi que de la méthode d'analyse de données. Nous présentons alors les résultats de l'apprentissage depuis la discrimination de la nature des gaz étudiés jusqu'à leur quantification dans l'air sec ou humide. Nous montrons aussi l'aptitude de notre système à identifier des échantillons tests inconnus à partir des règles de décision créées lors des discriminations effectuées.

Chapitre I :

NEZ ELECTRONIQUES ET CAPTEURS DE GAZ

Chapitre I : Nez Electroniques et Capteurs de Gaz

I. Introduction

Les récents progrès concernant le développement de "*capteurs de gaz intelligents*" sous la forme de dispositifs "*multicapteurs*" ont suscité un intérêt grandissant dans divers domaines d'application tels que l'agroalimentaire ou l'environnement. Nous proposons ici de développer ce type de dispositif encore appelé "*Nez électronique*" pour le contrôle de la qualité de l'air dans une atmosphère conditionnée.

Dans ce chapitre, nous définissons d'abord le concept du nez électronique. Puis, nous donnons ses principaux objectifs avant d'en faire une large description. Nous dressons alors un état de l'art des différents types de capteurs généralement employés pour ce genre de dispositif, et nous évoquons les raisons principales de notre choix pour les capteurs à oxydes métalliques semiconducteurs. Puis, nous exposons les principes physiques ainsi que les mécanismes de base liés à la détection gazeuse principalement pour les deux gaz étudiés : le Forane 134a (gaz réducteur) et le dioxyde de carbone (gaz oxydant). Ces deux gaz étant de nature antagoniste, nous présentons les principes chimiques des réactions mises en jeu. L'humidité étant largement présente pour des applications environnementales, nous résumons les résultats de la littérature à propos de son influence sur de tels capteurs. Pour finir, nous rappelons les principales caractéristiques des capteurs utilisés, ce qui nous permet de résumer les différents problèmes qui peuvent être rencontrés au cours de leur utilisation.

II. Introduction aux nez électroniques

II.1. Définition

La notion de "*Nez Electronique*" est un terme général qui désigne *un instrument analytique basé sur une matrice de capteurs de gaz associée à des techniques de traitement du signal et des méthodes de reconnaissances de formes afin d'identifier et parfois même de quantifier une substance gazeuse simple ou complexe* [3].

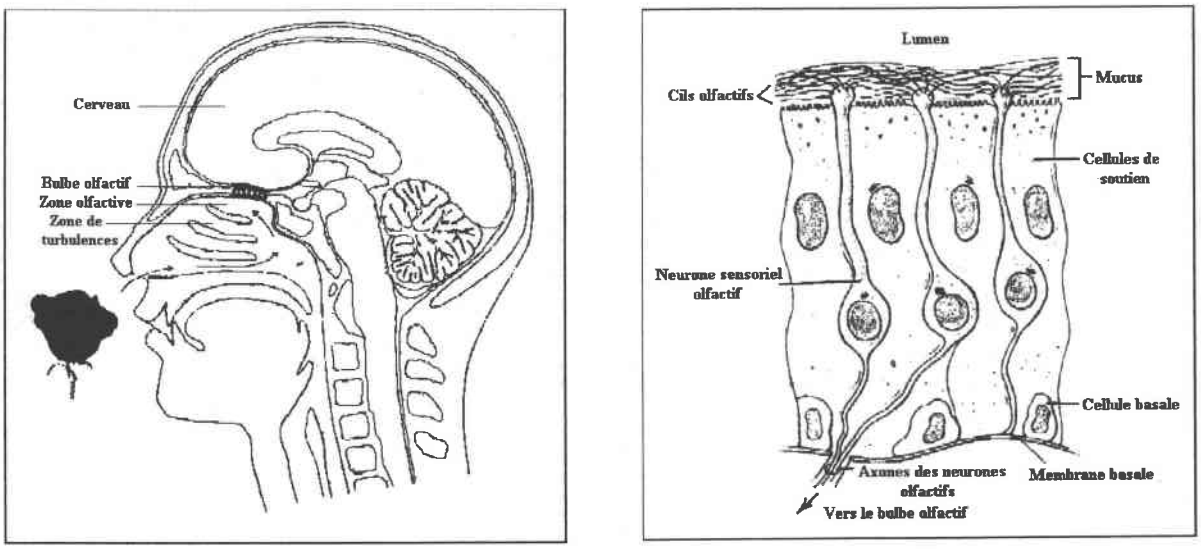
Les premières études basées sur le principe des dispositifs multicapteurs pour la détection de gaz remontent aux travaux de W.F. Wilkens et A.D. Hatman en 1964. Ce n'est que plus de dix ans après, dans les années 1970-1980, que le groupe de recherche sur l'olfaction à l'Université de Warwick (G. Dodd, J.W. Gardner, P. Bartlett, et K. Persaud) a relancé ce concept par le développement de dispositifs multicapteurs de gaz et les techniques de traitement de données. Ensuite, ce n'est qu'en 1993 que commencèrent à apparaître les premiers prototypes et en 1994 les premiers dispositifs commerciaux [3, 4].

Le terme "*nez électronique*" quant à lui apparaît réellement dans les années 1980. Il fut d'abord réservé à des applications mettant en jeu la détection de molécules odorantes analogues à celles détectées par les nez humains. Pour cela, à ses débuts, il a été principalement développé dans le domaine de l'agroalimentaire. Son application s'est ensuite étendue à d'autres domaines pour la détection de composés gazeux individuels ou encore des mélanges gazeux complexes.

II.2. Du nez humain au nez électronique

Le but de ce type de dispositif est en quelque sorte de reproduire le principe olfactif humain au moyen de dispositifs électroniques. Cependant, la grande difficulté vient de la complexité du fonctionnement du sens de l'odorat chez l'homme. Pour l'expliquer simplement, revenons aux mécanismes de l'olfaction humaine.

Lorsqu'une substance gazeuse contenant des molécules odorantes est inspirée par le nez, il se crée dans la cavité nasale des turbulences qui permettront une répartition homogène de la substance inspirée sur l'épithélium (Figure I.1-a). Une fois dans la zone olfactive, les molécules sont alors dissoutes par le mucus, puis captées par les cils olfactifs. Ceux-ci sont en fait les terminaisons nerveuses des neurones sensoriels primaires de l'épithélium olfactif (Figure I.1-b). Une fois ces quelques milliers de neurones primaires stimulés, des signaux relatifs aux molécules détectées sont transmis au bulbe olfactif du cerveau par l'intermédiaire de fibres nerveuses (axones) et de neurones secondaires. Le signal ainsi transmis est ensuite traité, ce qui permet alors au cerveau d'identifier correctement l'odeur, et éventuellement de la quantifier grâce à son apprentissage préalable.



(a) *(b)*

Figure I.1 : Principe du système olfactif humain : a) nez humain, b) composition de l'épithélium olfactif

La particularité du nez humain vient de ce traitement de l'information effectué au niveau du bulbe olfactif du cerveau, qui est encore mal connu, mais permettant l'identification de plus de dix milles molécules odorantes. En fait, les caractéristiques principales du nez biologique sont ses grandes sensibilité, sélectivité, stabilité ainsi que sa capacité à discriminer un grand nombre d'odeurs. Ceci est possible grâce à l'utilisation d'une architecture de traitement parallèle avec une mémoire distribuée permettant une capacité d'apprentissage de plusieurs milliers d'odeurs différentes, et ainsi une identification d'un mélange odorant complexe [5-8].

Avec le nez électronique, on cherche à reproduire le même principe. Pour cela, on utilise généralement une matrice de capteurs de gaz pour lesquels une odeur va produire une variation physique ou chimique de leurs propriétés. Ces variations sont ensuite mesurées par l'intermédiaire de circuits électroniques permettant d'obtenir des signaux analogiques ou numériques qui soient représentatifs de la grandeur à détecter. Ensuite, ces signaux doivent être prétraités avant d'être introduits dans un système de reconnaissance en vue de la discrimination et de l'identification de la substance gazeuse. Cependant, contrairement au système olfactif biologique, les capteurs actuels ne sont pas parfaitement sélectifs à une espèce chimique. Les nez électroniques ne peuvent donc pas détecter simultanément un trop

grand nombre d'espèces chimiques. Par conséquent, pour permettre au mieux la discrimination d'une substance gazeuse appartenant à un mélange de nature déterminée, les capteurs qui constituent le système doivent être choisis avec des sensibilités croisées. L'ensemble des réponses obtenues pour chacun des capteurs formera ainsi une empreinte caractéristique qui permettra, après un apprentissage, d'identifier cette substance gazeuse [6].

II.3. Principe du nez électronique et principales applications

Le but d'un nez électronique est d'identifier un échantillon odorant, ou une substance gazeuse, et même, si possible, d'estimer sa concentration. Pour cela, ce dispositif est généralement composé de trois parties fonctionnelles : un système d'échantillonnage de la substance gazeuse à analyser, une matrice de capteurs et un système de traitement et d'analyse de données.

Pour le système d'échantillonnage de la substance gazeuse à détecter, deux méthodes principales sont généralement employées :

- une méthode statique pour laquelle les capteurs sont placés dans un espace clos (*headspace*) contenant l'échantillon gazeux à analyser,
- une méthode dynamique pour laquelle l'échantillon gazeux circule de façon continue à travers une cellule de mesures contenant les capteurs.

Le choix de l'une ou l'autre de ces deux méthodes doit se faire en fonction de l'application désirée. En effet, ce choix va en partie déterminer les performances du système en terme de précision, sensibilité, temps de réponse, et de répétitivité de la mesure sur l'échantillon gazeux [9, 10]. Ces méthodes ainsi que leurs principales caractéristiques seront présentées plus en détail dans le Chapitre II où nous préciserons notre choix en faveur de la seconde méthode.

Les deux autres parties, à savoir la matrice de capteurs ainsi que le système de traitement et d'analyse de données, peuvent être effectuées selon plusieurs étapes séquentiellement réparties (Figure I.2).

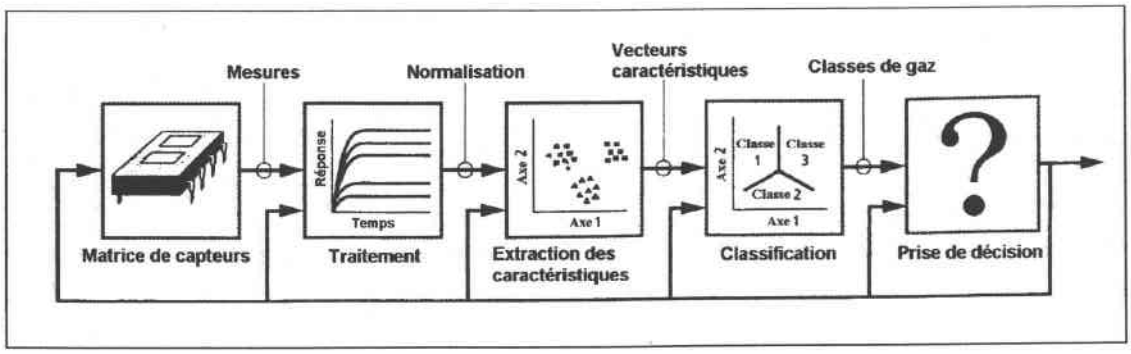


Figure I.2 : Principales étapes constituant un nez électronique

La matrice de capteurs est d'abord soumise à une phase dite d'apprentissage pendant laquelle on établit une base de données sur les substances chimiques à détecter. Pour effectuer cette phase d'apprentissage, les capteurs sont caractérisés sous les différentes atmosphères désirées. Chacune des réponses collectées pour la matrice de capteurs est alors placée dans une base de données sous la forme d'une ou plusieurs variables représentatives, à la fois commune à tous les capteurs ainsi qu'aux divers comportements observés. A partir de ces données brutes, un pré-traitement est alors appliqué principalement dans le but de compenser les différentes dérives que présentent ces capteurs.

La base de données ainsi obtenue, notée "*base d'apprentissage*", est soumise à l'étape d'extraction de caractéristiques pour réduire l'espace de représentation des capteurs et en extraire l'information pertinente en vue de la classification. Cette étape de classification a pour but d'effectuer la discrimination des substances gazeuses sous forme de classes, à partir de la base d'apprentissage. Grâce à cette discrimination, une règle de décision peut être établie permettant l'identification d'échantillons gazeux inconnus et donc une prise de décision sur la nature ou encore la concentration de l'échantillon. En fait, ces trois dernières étapes (extraction de caractéristiques, classification, prise de décision) sont généralement effectuées en utilisant des méthodes de reconnaissances de formes. Elles peuvent aussi bien être des méthodes d'analyse de données multidimensionnelles que des techniques neuronales ou connexionnistes. Nous verrons au Chapitre II les principales méthodes utilisées pour ces applications, et nous y préciserons celles que nous avons choisies d'utiliser.

De tels systèmes multicapteurs de gaz, ou nez électroniques, ont pour but principal de compléter puis remplacer les techniques d'analyses chimiques classiques basées sur l'électrochimie ou les méthodes spectroscopiques. Ces dernières techniques ont l'avantage de

fournir des données analytiques précises. Cependant ce sont des instruments qui permettent difficilement d'obtenir une estimation rapide des espèces chimiques détectées et sont très chers et volumineux. Les nez électroniques, ayant l'avantage d'utiliser des capteurs de petite taille, pourront alors être des dispositifs peu chers et portables permettant des mesures sur site pour une reconnaissance rapide d'espèces chimiques spécifiques, d'odeurs ou de substances toxiques [5, 11]. Ainsi, ces types de dispositifs pourront être utilisés dans des domaines d'applications très divers tels que :

- l'agroalimentaire, par exemple pour le contrôle de la qualité de la nourriture. Dans ce domaine, de nombreuses applications sont en cours, notamment sur la différenciation des arômes du vin [12-14], le contrôle de la qualité des huiles d'olives [15, 16] ou encore la différenciation de fromages [17], mais aussi la mesure de la maturité des fruits [18].
- l'environnement, par exemple pour la protection contre la pollution atmosphérique [19-23], ou encore dans le domaine de l'industrie automobile [24, 25].
- mais également pour la biologie [6], la médecine [26, 27], mais aussi l'industrie cosmétique [28].

De nos jours, il existe plusieurs nez électroniques commercialement disponibles dont les différents fabricants sont implantés dans divers pays du monde (Tableau I.1) [5, 29]. En plus de ces différents appareils plusieurs équipes de recherche essaient de mettre au point leur propre dispositif, spécifique pour leurs applications [18, 30-32].

Tableau I.1 : Quelques fabricants de nez électroniques

Fabricant	*Pays*	*Type de capteur*	*Nombre de capteurs*
Airsense Analysis GmbH	*Allemagne*	*MOS*[1)]	*10*
Alpha MOS	*France*	*MOS, CP*[2)]*,SAW*[3)]*, QMB*[4)]	*6-24*
AromaScan PLC	*Royaume Uni*	*CP*	*14*
EEV Ltd. Chemical Sensors Systems	*Royaume Uni*	*MOS, CP,SAW, QMB*	*8-28*
Cyrano Sciences Inc.	*Etats-Unis*	*CP*	*32*
HKR Sensorsysteme GmbH	*Allemagne*	*QMB*	*6*
Lennartz Electronic Gmbh	*Allemagne*	*MOS, QMB*	*16-40*
Nordic Sensor Technologies AB	*Suède*	*IR*[5)]*, MOS, MOSFET*[6)]*, QMB*	*22*

NB :Appellations généralement utilisées dans les revues internationales de langue anglaise ; [1)] *MOS : Capteurs à oxydes métalliques semiconducteurs,* [2)] *CP : Capteurs à base de polymères conducteurs,* [3)] *SAW : Capteurs à ondes acoustiques de surface,* [4)] *QMB : Capteurs microbalances à quartz,* [5)] *IR : Capteurs optiques infrarouge,* [6)] *MOSFET : Capteurs de type transistor à effet de champ.*

Dans ces dispositifs, le nombre de capteurs utilisés dans la matrice est très variable. En effet, on retrouve des dispositifs où la matrice de capteurs peut être constituée uniquement de 6 éléments et d'autres systèmes multicapteurs où ce nombre peut atteindre 40 éléments (Tableau I.1). En fait, le nombre de capteurs de la matrice va influencer la capacité de discrimination des gaz cibles. De plus, il doit être judicieusement choisi car un nombre trop important de capteurs peut considérablement augmenter la phase de caractérisation. Il est donc préférable d'utiliser une matrice ayant moins de capteurs mais avec des sensibilités très différentes [33]. Dans le cas où les capteurs utilisés ont une réponse linéaire en fonction de la concentration de gaz à détecter, la phase de caractérisation peut alors être réduite si on cherche à quantifier la substance gazeuse. Par contre, dans le cas d'une analyse uniquement qualitative, c'est-à-dire où l'on ne recherche à identifier que la nature de l'échantillon odorant, la réponse obtenue pour de tels capteurs doit être rendue indépendante de la concentration pour une meilleure discrimination.

III. Les capteurs dans les applications "nez électronique"

III.1. Généralités

L'élément principal des dispositifs de type *nez électronique* reste tout de même le réseau de capteurs. En effet, d'une façon générale, ceux-ci font partie des éléments-clés de la chaîne instrumentale. Une fois soumis à l'action de la grandeur à mesurer ou mesurande, ils permettent, directement s'ils sont *actifs* ou par le moyen de leurs conditionneurs s'ils sont *passifs*, d'injecter dans la chaîne de mesure le signal électrique porteur de l'information liée au mesurande.

En fait, vu de sa sortie, un *capteur actif* se comporte comme un générateur tandis qu'un *capteur passif* se présente comme une impédance et nécessite par conséquent d'être alimenté. Pour cette dernière catégorie de capteur, la chaîne de mesure peut être représentée selon la Figure I.3. Le signal porteur de l'information une fois mis en forme par le conditionneur est alors numérisé, traité, et exploité pour rendre la meilleure possible la détermination à la fois qualitative et quantitative du mesurande [34].

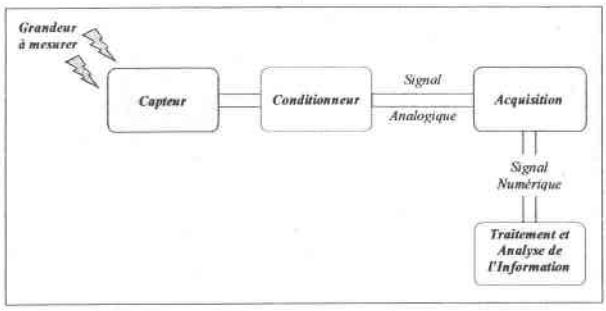


Figure I.3 : Structure d'une chaîne instrumentale

En anglais, un capteur est appelé "*sensor*". Cela vient du mot "*sense*" qui est un terme dont l'origine latine signifie sentir, percevoir, et désigne l'action des sens humains : la vue, le toucher, l'odorat, le goût, et l'ouïe. Par conséquent il existe diverses sortes de capteurs en fonction du type de grandeur à mesurer (Figure I.4). Pour les applications "*nez électronique*" mettant en jeu des capteurs de gaz, il s'agit de traiter des *grandeurs chimiques*.

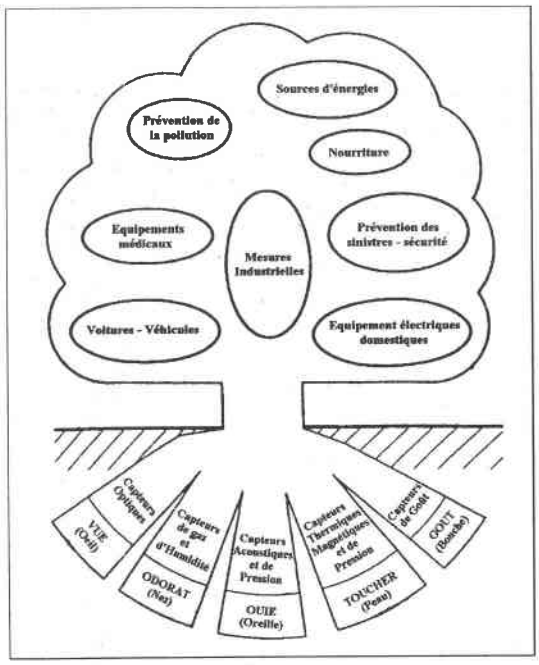


Figure I.4 : Différents types d'applications pour les capteurs

L'identification de la grandeur chimique par les capteurs de gaz s'effectue selon deux méthodes principales (Figure I.5) :

- une méthode pour laquelle la quantité chimique est d'abord convertie en une grandeur physique (Figure I.5-a) comme la masse, et ensuite en signal électrique,
- une méthode basée sur une réaction chimique (Figure I.5-b) à partir de laquelle une quantité chimique est convertie en signal électrique.

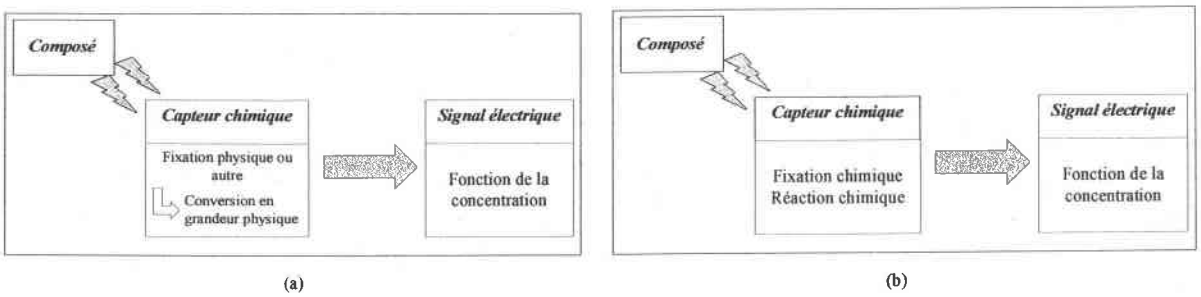


Figure I.5 : Méthodes de mesure d'une substance chimique pour les capteurs de gaz : a) mesure d'une grandeur physique, b) mesure directe par réaction chimique

Pour ces deux méthodes, il existe de nombreux capteurs basés sur des principes de fonctionnement très différents. Cependant seuls quelques uns d'entre eux sont utilisés dans des applications de type nez électronique (Tableau I.1).

III.2. Applications aux nez électroniques

D'une façon plus générale, on peut classer les principaux capteurs de gaz utilisés dans les applications au nez électronique en quatre catégories :

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

III.2.1 Les capteurs à variation de conductivité

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

- *Les capteurs à oxydes métalliques* : ce sont les plus couramment utilisés dans des applications capteurs intelligents de type nez électronique [5]. Ils se composent essentiellement d'un matériau semiconducteur (oxydes de zinc, d'étain, de titane, de tungstène, d'iridium, ...) dopé avec d'autres oxydes ou encore des catalyseurs tels que le platine ou le palladium. Ce matériau est déposé entre deux contacts de métal sur un substrat sous lequel on retrouve une résistance chauffante (Figure I.6) qui permet d'élever la température de fonctionnement du capteur entre 200°C et 400°C. Ces capteurs peuvent être fabriqués par différentes méthodes. Toutefois, l'utilisation de la micro-fabrication permet ainsi de réduire la consommation de puissance et la dissipation thermique, ce qui est un critère important d'utilisation.

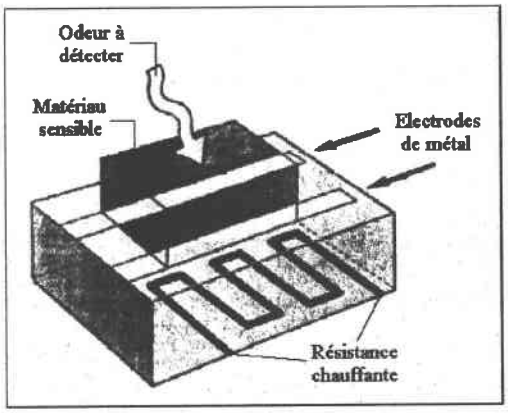


Figure I.6 : Capteur à oxydes métalliques semiconducteurs

Avec ces capteurs, lorsque le gaz atteint la surface du matériau actif, la résistance entre les électrodes de métal change en proportion avec la concentration de gaz. Ces capteurs sont malheureusement sensibles à l'humidité, [35-37] ils sont aussi susceptibles d'être empoisonnés irréversiblement par des composés sulfureux présents dans la composition gazeuse à détecter. A tout cela, nous pouvons également ajouter qu'ils sont sujets à des dérives à court et long terme. Cependant, compte tenu de leur grande disponibilité commerciale, leur robustesse, leur prix relativement peu élevé, ils sont aujourd'hui les capteurs les plus utilisés.

- *Les capteurs à base de polymères* : ils sont aussi très utilisés dans des applications au nez électronique. Comme précédemment, ils se composent essentiellement d'un matériau actif déposé sur un substrat entre deux électrodes de métal (Figure I.7).

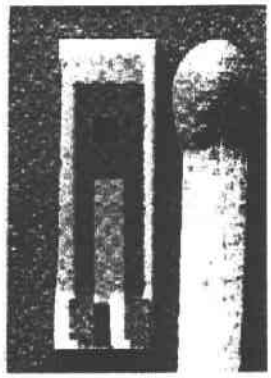


Figure I.7 : Capteur à base de polymère

Cette fois, le matériau actif est un polymère conducteur de la famille des poly-pyrroles, des thiophènes, des indoles, ou des furannes. Ils ont l'avantage de fonctionner à la température ambiante et ne nécessitent donc pas d'élément de chauffage. De plus, ils ont également le mérite d'être très sensibles aux composés polaires. Cependant, l'inconvénient majeur de cette technologie vient de la très grande sensibilité de ces capteurs à l'humidité relative qui, d'une façon générale, est plus importante que celle observée sur les capteurs à oxydes métalliques [5, 33].

III.2.2 Les capteurs piézoélectriques

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

- *Les capteurs microbalances à quartz* : ces capteurs sont principalement constitués d'un disque résonateur sur lequel est déposé une couche de polymères servant de matériau actif (Figure I.8). De part et d'autre de ce disque, sont disposées des électrodes de métal par l'intermédiaire desquelles sera appliqué un signal oscillant [5].

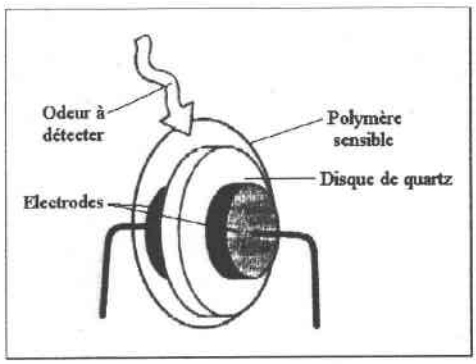


Figure I.8 : Capteur microbalance à quartz

Lorsque les molécules d'un gaz sont adsorbées à la surface du polymère, il y a une augmentation de la masse du disque, ce qui diminue sa fréquence de résonance. Ces capteurs ont l'avantage d'avoir une réponse linéaire, on peut donc s'affranchir du bruit en effectuant une mesure différentielle. La principale difficulté réside dans le choix du matériau absorbant utilisé. En effet, ce dernier va déterminer la dépendance à l'humidité du capteur, mais aussi sa sélectivité et sa stabilité dans le temps [38].

- *Les capteurs à ondes acoustiques de surface* : ils sont composés d'un barreau de quartz sur lequel sont déposées principalement deux électrodes interdigitées (transducteurs) ainsi qu'une couche sensible au gaz à déterminer (Figure I.9). Pour fonctionner, il est nécessaire d'appliquer à ces capteurs un signal sinusoïdal sur le transducteur d'émission. Il va alors se former une onde acoustique de surface qui se propage sur le matériau piézoélectrique en direction du transducteur de sortie. L'adsorption de la substance gazeuse à détecter par la couche sensible va donc modifier les caractéristiques de l'onde (vitesse de phase). Ces modifications sont alors traduites par le transducteur de sortie en variation de la fréquence d'oscillation [39].

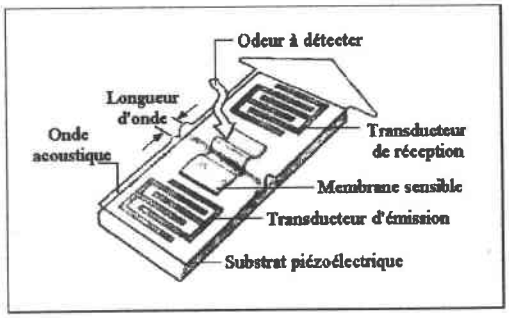


Figure I.9 : Capteur à onde acoustique de surface

Ces capteurs ont les mêmes principaux avantages que les capteurs microbalances à quartz, à la différence qu'ils peuvent fonctionner à des fréquences plus élevées (plusieurs centaines de mégahertz). Le principal désavantage de ces capteurs vient de leur instrumentation qui est plus complexe que celle des capteurs à variation de conductivité [8, 38].

III.2.3 Les capteurs de type MOSFET

Les MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) sont basés sur des transistors à effet de champ dont la grille est constituée d'une membrane de métal catalytique, sensible aux espèces chimiques à analyser (Figure I.10). Ils sont principalement composés d'un substrat qui contient deux régions dopées, notées source et drain, sur lesquelles il y a des contacts en métal. La présence de la substance chimique à détecter au niveau de la grille provoque une réaction qui va changer les propriétés électriques du transistor à effet de champ [5, 38] : il va se créer entre la source et le drain un canal conducteur de conductivité variable en fonction de la quantité de substance chimique.

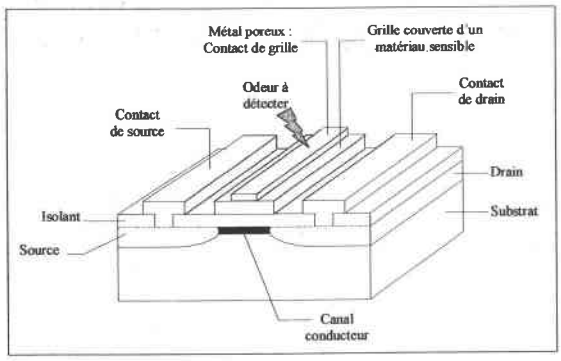


Figure I.10 : Capteur de type MOSFET

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

III.2.4 Les capteurs à fibres optiques

Ces autres sortes de capteurs font partie de la famille des capteurs optiques. Ils sont composés essentiellement de fibres de verre recouvertes d'une couche mince de matériau actif. Pour fonctionner, ces capteurs utilisent une source lumineuse de fréquence unique permettant de mettre en évidence les caractéristiques de leur matériau actif. En présence d'un gaz, ce matériau va adsorber les molécules de gaz, entraînant une modification des propriétés de l'onde d'excitation en fonction de la concentration de gaz (Figure I.11) [5].

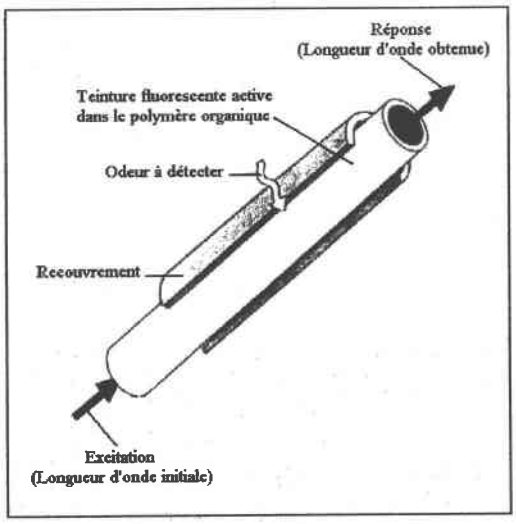


Figure I.11 : Capteur à fibre optique

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

III.3. Choix et utilisation des capteurs

Pour les applications "*multicapteurs intelligents*", la matrice est souvent composée de capteurs de même technologie. Parfois, ils forment une matrice hybride où l'on retrouve associés plusieurs types de capteurs [40, 41]. Dans certaines applications, on peut également les retrouver associés à des dispositifs classiques d'analyses chimiques [42, 43] tels que :

- *la chromatographie en phase gazeuse* (*GC : Gas Chromatography*) : Il s'agit d'une méthode analytique qui permet de séparer un composé chimique d'un mélange gazeux. Pour cela, le mélange est introduit dans une colonne dans laquelle chaque constituant moléculaire subit un retard différent permettant ainsi d'obtenir, en sortie, une série d'impulsions en fonction du type de molécules.

- *la spectrométrie de masse* (*MS : Mass Spectrometry*) : c'est également une méthode analytique qui permet de mesurer les masses de différents ions formés par ionisation d'une molécule de gaz. En général, ces ions sont déviés ou séparés en appliquant un champ magnétique, électrique ou radiofréquence.

Parmi tous les capteurs énoncés précédemment, les principaux critères permettant d'établir un choix pour une application précise viennent essentiellement de leur sensibilité au gaz à détecter ainsi que de leur reproductibilité pour l'application considérée. De plus, leur sensibilité à l'humidité doit être minimale pour des applications concernant des substances naturelles ou environnementales [33, 44, 45]. A ces principales caractéristiques, il faut aussi rajouter leur disponibilité, leur longue durée de vie, ainsi que leur prix qui ne doit pas être trop élevé. Les capteurs à oxydes métalliques semiconducteurs regroupent la plupart de ces critères, c'est pour cela qu'ils sont les plus répandus aussi bien dans des nez électroniques commerciaux (Tableau I.1), que dans des applications en phase de développement pour différents domaines d'application [18, 30, 46-50].

Pour notre application, nous avons donc choisi d'utiliser des capteurs à oxydes métalliques semiconducteurs. Il s'agit de capteurs dont la couche sensible est à base de dioxyde d'étain (SnO_2), semiconducteur de type n, dopé avec des métaux nobles ou d'autres oxydes. De par leur robustesse, leur petite taille, leur faible coût mais aussi le large éventail de gaz qu'ils détectent, ces capteurs sont très répandus sur le marché et sont souvent utilisés dans des applications domotiques, commerciales et industrielles. Les capteurs qui constituent la matrice de capteurs de notre application sont des éléments commerciaux de type TGS (*Tagushi gas Sensor*) fournis par la société japonaise Figaro Engineering Inc. (Figure I.12).

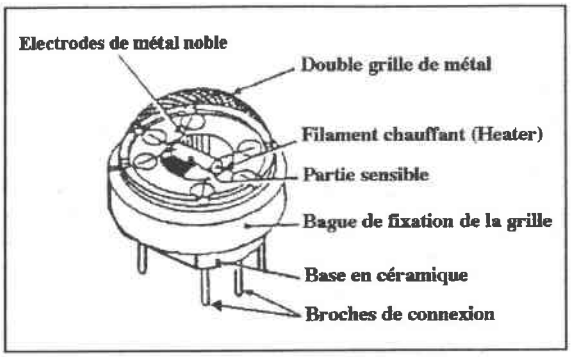


Figure I.12 : Capteur de type TGS

Ces capteurs furent introduits par Tagushi en 1962 pour une application dans le cadre de la protection des accidents dus aux explosions provoquées par des fuites de gaz dans les installations domestiques [51]. Le développement de ces capteurs s'est ensuite diversifié, ils sont devenus les éléments les plus répandus à travers le monde sur le marché des capteurs grâce à leurs avantages déjà cités.

Nous accorderons donc une attention particulière aux principales propriétés de ces capteurs, à leur principe de fonctionnement, et aux différents mécanismes entrant principalement en jeu dans les atmosphères gazeuses que nous avons choisies d'étudier.

IV. Les capteurs à base de dioxyde d'étain (SnO_2)

IV.1. Définition de notre application

Notre étude concerne essentiellement la détection de deux gaz dans une atmosphère conditionnée à humidité variable :

- le Forane 134a encore appelé R134a ou 1,1,1,2-Tétrafluoroéthane (CH_2F-CF_3). Il s'agit là d'un gaz réfrigérant de nouvelle génération utilisé dans des applications domestiques dans le domaine du froid et de la climatisation. Il fut récemment introduit pour le remplacement d'autres gaz réfrigérants tels que le R22 [2]. Ce dernier étant de la famille des chlorofluorocarbones, a un effet destructeur sur la couche d'ozone. Le R134a quant à lui a l'avantage d'offrir un indice de destruction de l'ozone nul, mais contribue tout de même à l'effet de serre [52].

- le dioxyde de carbone (CO_2). Ce gaz naturellement présent dans l'atmosphère est le principal gaz responsable de l'effet de serre [53].

Il s'agit donc d'une étude dans le cadre du contrôle de la qualité de l'air dans une atmosphère conditionnée en prévention de l'effet de serre. Dans cette atmosphère, l'humidité étant largement présente (entre 30 à 70 %), il est donc nécessaire de la considérer en tant que gaz interférent pouvant gêner ou masquer la détection de nos deux gaz cibles.

Pour cette application, nous utilisons donc une matrice de capteurs dont le choix a été motivé par une étude menée par F. Sarry [54] pour la détection de ces deux gaz en atmosphère synthétique sèche. Notre choix s'est donc porté principalement sur un capteur TGS de R134a de la société Figaro (TGS 832) et deux capteurs, de même technologie, de détection générale des gaz contaminants de l'air (TGS 813 et TGS 800). Ces derniers ont été sélectionnés afin d'obtenir une information complémentaire sur la présence de CO_2. En fait, nous n'avons pas pu obtenir de capteurs commerciaux dans cette même technologie qui soient dédiés à la détection de dioxyde de carbone (CO_2). Toutefois, un tel capteur est en cours de développement dans une autre société japonaise, FIS Inc. [55], mais il n'est pour l'instant pas commercialisé. L'équipe de recherche de cette société a montré que l'adjonction de lanthane à la couche de dioxyde d'étain [56] permettait d'améliorer la sensibilité du capteur pour le CO_2. La société Figaro, quant à elle, a récemment développé un capteur pour la détection de ce gaz mais dans une autre technologie. En effet, il s'agit d'un capteur à électrolyte solide basé sur un processus de diffusion des molécules de gaz. L'élément sensible est alors un électrolyte solide formé entre deux électrodes et couplé avec un élément chauffant. La mesure de la substance à détecter se fait très simplement en mesurant la variation de la force électromotrice entre les deux électrodes créée par la présence de CO_2 [57]. Plusieurs études sont donc actuellement en cours sur la conception d'un capteur de CO_2 dans diverses technologies : oxydes de métaux [58], électrolytes solides [59], ou même capacitif [11].

En résumé, la matrice de capteurs de gaz que nous utilisons est composée de six capteurs TGS dont les principales applications industrielles cibles sont données dans le Tableau I.2.

Tableau I.2 : Matrice de capteurs TGS utilisés

Capteurs	*Applications industrielles (gaz cible)*	*Nombre*
TGS-832	Forane 134a	2
TGS-813	Gaz combustibles	2
TGS-800	Contrôle de la qualité de l'air	2

Nous avons choisi d'utiliser simultanément trois paires de capteurs, car l'utilisation de deux éléments similaires nous permet de mieux contrôler le bon fonctionnement de chacun d'eux, et ainsi de prévenir tout disfonctionnement.

IV.2. Description et structure d'un capteur TGS

Ce capteur se compose principalement d'une partie sensible constituée d'un tube en céramique sur lequel est déposée la couche sensible de dioxyde d'étain (Figure I.13). La réaction avec les gaz étant dépendante de la température, on retrouve à l'intérieur du tube une résistance chauffante. Cette dernière permettra au capteur d'atteindre sa température de fonctionnement qui, généralement, est de l'ordre de 350°C à 450°C.

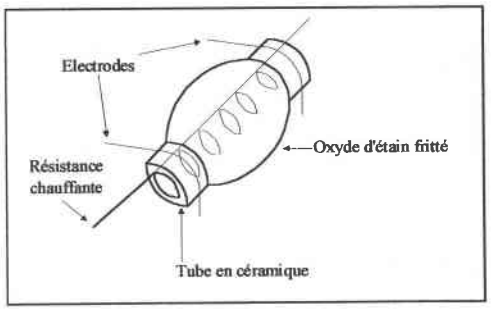


Figure I.13 : Partie sensible d'un capteur TGS

Le dioxyde d'étain, qui est l'élément principal de ces capteurs, est un semiconducteur de type n de stœchiométrie de SnO_{2-x}. D'une façon générale, il se présente comme un agglomérat de grains séparés par des joints de grains. Dans sa maille, on retrouve des lacunes d'oxygène qui jouent le rôle de donneurs d'électrons. C'est grâce à ces lacunes que l'adsorption de molécules d'oxygène de l'air environnant est rendue possible à la surface du matériau. Lors de la fabrication des capteurs, le dioxyde d'étain est déposé sous la forme

d'une couche poreuse et granuleuse afin de faciliter ces mécanismes d'adsorption. Puis, l'utilisation d'un recuit permet d'obtenir une bonne homogénéisation et une meilleure stabilisation de la couche sensible. Pour améliorer la sensibilité de cette couche aux différents gaz, le dioxyde d'étain est souvent dopé avec des métaux nobles, jouant le rôle de catalyseurs, ou encore avec d'autres oxydes de métaux [60]. Dans les capteurs commerciaux, la combinaison de ces divers additifs permet de rendre possible la fabrication de capteurs destinés à des applications aussi diverses que la détection de gaz issus de la combustion et de la pollution.

Comme nous l'avons déjà mentionné, ces capteurs fonctionnent par variation de la conductance de la couche semiconductrice en présence d'un gaz. La conductance est généralement définie pour un semiconducteur par l'équation Eq. I.1 suivante :

$$G = q \cdot n \cdot \mu \cdot \frac{b \cdot h}{l} \qquad \textbf{(Eq. I.1)}$$

où q représente une charge élémentaire ; n, la densité de ces charges ; μ, leur mobilité ; b, h et l, correspondent aux dimensions géométriques du semiconducteur. Nous verrons par la suite que c'est la densité ou encore la mobilité des charges qui sera modifiée par la présence d'un gaz [50]. Ceci induit alors la variation de la conductance du capteur. Pour mesurer ces variations dues à la présence d'un gaz, les capteurs sont donc placés dans un circuit en demi-pont (Figure I.14).

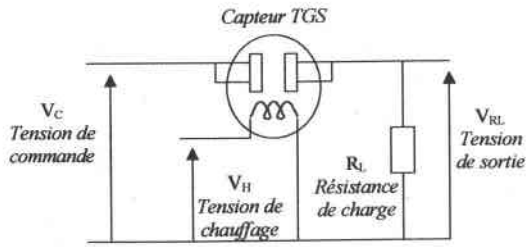


Figure I.14 : Circuit de conditionnement des capteurs TGS

Dans ce montage, les variations de la conductance G_s du capteur (Eq. I.2) sont traduites en variations de tension aux bornes d'une résistance de charge R_L.

$$G_s = \frac{1}{R_L} \cdot \left(\frac{V_{R_L}}{V_c - V_{R_L}} \right) \qquad \textbf{(Eq. I.2)}$$

En fait, cette résistance de charge R_L sert également de protection contre les fortes consommations de puissance du capteur. Ainsi, sa valeur doit judicieusement être choisie pour obtenir les plus grandes variations de la tension de sortie dans la gamme de concentrations étudiée [51, 61]. Ces variations de tension pourront alors être numérisées puis traitées. Puis grâce à la relation Eq. I.2, nous pourrons alors établir les réponses du capteur en fonction des concentrations de gaz étudiées.

IV.3. Principe de fonctionnement en présence d'un gaz

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le type de capteurs utilisé est basé sur une réaction chimique qui induit une variation de la conductance de leur couche sensible. En fait, les principaux mécanismes de conduction en présence d'un gaz peuvent se résumer aux différentes étapes suivantes :

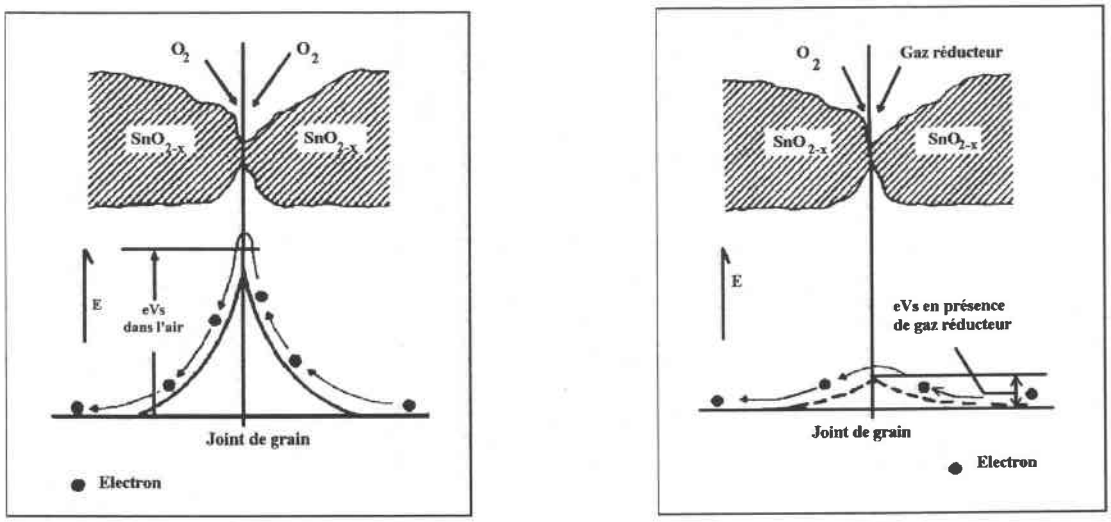
- d'abord, lorsque la couche semiconductrice est chauffée à de hautes températures, en absence d'oxygène, les électrons circulent librement à travers les grains de la couche de dioxyde d'étain.
- Puis, en contact avec l'air, les molécules d'oxygène sont adsorbées à la surface du matériau. Elles peuvent alors, grâce à leur affinité électronique, capter un électron de la couche semiconductrice. Il va donc se former une barrière de potentiel dans les joints de grains (Figure I.15-a). Cette barrière de potentiel (eVs) va alors provoquer la diminution de la densité d'électrons libres, d'où une diminution de la conductance du capteur. Selon la notation de Kröger-Vink[•], nous pouvons alors écrire l'équation correspondante :

$$\frac{1}{2}O_{2(g)} + V_O^{\bullet\bullet} + 2n' \Rightarrow O_O^x \qquad \textbf{(Eq. I.3)}$$

- En présence d'un gaz réducteur, les molécules d'oxygène adsorbées réagissent avec ce gaz et provoquent une oxydation de ce dernier. Ceci a pour effet de diminuer la barrière de potentiel, permettant ainsi aux électrons de circuler plus

[•] Dans les réactions chimiques énoncées, " ' "signifie une charge négative, " • " une charge positive, " ^{x} " la neutralité, " V " représente une lacune et " n' " un électron de conduction. L'indice permet généralement de repérer l'atome qui occupe le site.

facilement. (Figure I.15-b). On obtient alors une augmentation de la conductance du capteur.



(a) *(b)*

Figure I.15 : Mécanismes de conduction des capteurs à base de SnO_2 : a) en présence d'oxygène, b) en présence d'un gaz réducteur

D'une façon générale, les différentes réactions entre les gaz et l'oxygène en surface d'une couche semiconductrice, dépendent de la température de l'élément sensible et de la nature du matériau. Le dioxyde d'étain étant un semiconducteur de type n, les comportements obtenus pour ces capteurs en fonction de la nature du gaz se résument donc selon le Tableau I.3 suivant :

Tableau I.3 : Rétrospective des comportements des capteurs à oxydes métalliques

	Gaz réducteur	*Gaz oxydant*
Semiconducteur de type n	Augmentation de la conductance	Diminution de la conductance
Semiconducteur de type p	Diminution de la conductance	Augmentation de la conductance

Dans le cas particulier de notre travail, les gaz mis en jeu sont essentiellement le R134a et le CO_2. Pour la détection de chacun de ces gaz, les réactions chimiques possibles à la surface de la couche sensible du capteur sont de différents types :

- Pour le R134a, qui est un gaz réducteur, les réactions avec la couche sensible du capteur conduisent à une augmentation de la densité d'électrons dans le semiconducteur, et donc une augmentation de conductivité. En fait, sachant que ce gaz est un hydrocarbure halogéné de formule chimique $CH_2F\text{-}CF_3$, F. Sarry [54] a proposé la réaction chimique possible suivante :

$$C_2H_2F_{4(g)} + 2O_O^x \Rightarrow 2OH_O^{\bullet} + 2n' + C_2F_{4(g)} \qquad \textbf{(Eq. I.4)}$$

- Le CO_2, par contre est un gaz oxydant. Il libère un oxygène qui va se fixer sur une lacune d'oxygène de la couche sensible. Le dioxyde d'étain va alors capter deux électrons dans la bande de conduction, ce qui va provoquer cette fois une diminution de la conductance de la couche.

$$CO_{2(g)} + V_O^{\bullet\bullet} + 2n' \Rightarrow CO_{(g)} + O_O^x \qquad \textbf{(Eq. I.5)}$$

Ces différents mécanismes concernant les principaux gaz étudiés, nous permettent d'obtenir une approche correcte des comportements à observer avec ce type de capteur.

Compte tenu du principe de fonctionnement de ces capteurs basé sur des mécanismes d'oxydoréduction, les caractéristiques de la réponse de ces éléments, notamment la sensibilité, peuvent être affectés par certains paramètres comme la température de fonctionnement, celle de l'effluent gazeux et la présence d'humidité. Nous proposons alors d'étudier le comportement de ces capteurs pour ces différents paramètres afin de mieux cerner leurs conditions d'utilisation.

V. Paramètres et gaz interférents

V.1. Température de fonctionnement

Compte tenu du principe de fonctionnement des capteurs à base de dioxyde d'étain, il est extrêmement difficile de leur attribuer une grande sélectivité à un gaz réducteur particulier. Il est toutefois possible d'accentuer la sensibilité du capteur à un gaz cible. Comme nous l'avons mentionné précédemment, une grande sensibilité est un des principaux avantages de ces capteurs. Elle est définie, en général, par le rapport de la conductance mesurée au gaz cible (G_{Gaz}) sur la conductance au gaz de référence ($G_{zéro}$) [51] :

$$S = \frac{G_{Gaz}}{G_{zéro}} \qquad \textbf{(Eq. I.6)}$$

Un des facteurs pouvant affecter la sensibilité au gaz étudié est la variation de la température de fonctionnement. En effet, nous avons vu que le principe de détection des capteurs TGS est basé sur des processus d'adsorption et de désorption chimique des gaz à la surface de la couche de dioxyde d'étain à haute température. Il est clair que les variations de la température de fonctionnement du capteur auront un effet sur les mécanismes d'oxydoréduction mis en jeu. En effet, la conductance du capteur peut être définie comme une fonction exponentielle (Eq. I.7) dépendant à la fois de la température de fonctionnement T, de la constante de Boltzmann k, de l'énergie de barrière inter-granulaire de surface E_s, et d'un coefficient pré-exponentiel qui varie linéairement avec la concentration de gaz étudiée [62].

$$G = A \times [Conc] \times \exp\left(-E_s / kT\right) \qquad \textbf{(Eq. I.7)}$$

Ainsi, pour le R134a, le maximum de sensibilité est obtenu à une température de 420°C pour le capteur TGS 832 dédié à ce gaz [62] (Figure I.16).

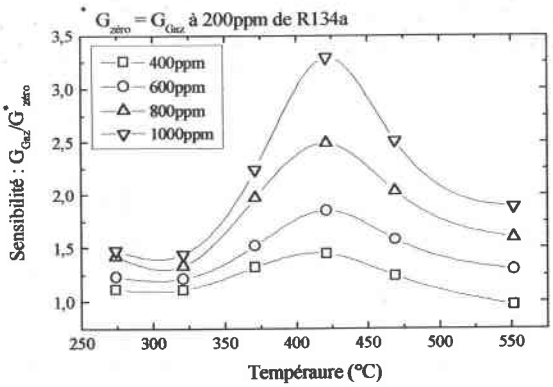


Figure I.16 : Sensibilité du capteur TGS 832 en fonction de la température

La température de fonctionnement des capteurs étant fixée par la tension d'alimentation de leur résistance chauffante (voir Figure I.14), il est nécessaire de maintenir cette tension constante pour éviter de diminuer la sensibilité au gaz à détecter. Selon les informations fournies par le constructeur, cette température est obtenue pour une tension de chauffe (V_H) de 5 volts (Figure I.17).

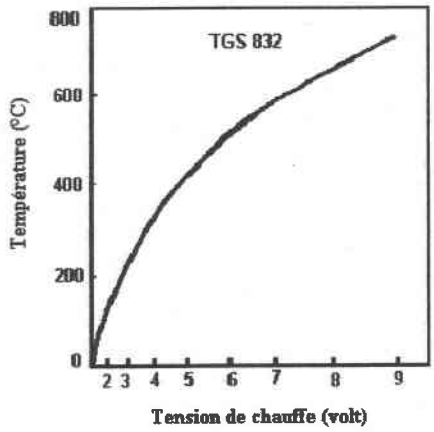


Figure I.17 : Correspondance de la température de fonctionnement en fonction de la tension de chauffe

V.2. Humidité de l'air

L'humidité étant grandement présente dans l'air, nous avons choisi de l'étudier en tant que paramètre influent ou encore comme gaz interférent sur la mesure effectuée par notre matrice de capteurs. Des études ont montré que les quantités de vapeur d'eau (H_2O) adsorbées à la surface du dioxyde d'étain étaient plus importantes que les quantités d'oxygène [35, 36]. En fait, en présence d'humidité, il y a adsorption de molécules d'eau à la surface du dioxyde d'étain et la conductivité du semiconducteur en est influencée de deux façons [63] :

- d'abord, les molécules sont dissociées en espèces hydroxyles (OH) qui agissent comme des donneurs d'électrons. Ces électrons entraînent alors une augmentation directe de la conductivité du capteur.
- les atomes d'hydrogène qui sont produits par la dissociation de la molécule d'eau réagissent avec les mailles des atomes d'oxygène en créant des lacunes. Ces lacunes diffusent dans le cristal où elles agissent également comme donneurs d'électrons, mais cette fois avec une constante de temps plus longue que pour le premier mécanisme.

En résumé, la conductance du capteur augmente en présence de vapeur d'eau [35, 36, 51, 64-67]. La réaction chimique proposée dans ce cas, par G. Ghiotti et al. [68] est la suivante :

$$H_2O + 2O_O^{\cdot\cdot} + V_O^{\bullet\bullet} \Rightarrow 2OH^x + V_O^{\bullet} + O_O^{\cdot} \qquad \textbf{(Eq. I.8)}$$

Pour les capteurs à base de dioxyde d'étain, E.W. Thornton et al. [69] ont analysé le comportement en présence de vapeur d'eau en utilisant la spectroscopie infrarouge. Ils ont montré que la désorption de la vapeur d'eau s'effectuait également selon deux étapes :

- d'abord, les molécules d'eau adsorbées sont majoritairement supprimées vers 200°C,
- ensuite la désorption des groupes hydroxyles de surface formés à cause de la présence de vapeur d'eau commence aux alentours de 250°C et n'est pas totalement terminée à 500°C.

Pour les capteurs TGS, le fournisseur nous indique une température typique de fonctionnement égale à 420°C. Par conséquent, à cette température de travail, l'effet de l'humidité est omniprésent et risque d'être difficilement résorbé après disparition de l'humidité dans l'atmosphère gazeuse étudiée.

Pour certains gaz comme le monoxyde de carbone (CO), certains auteurs [65, 66] ont montré que l'effet de l'humidité jouait un rôle important permettant d'améliorer la qualité de détection de ce gaz. Dans les autres cas, on essaie généralement de s'affranchir de l'effet de l'humidité. Pour cela différentes méthodes peuvent être employées. Par exemple, P. Van Geloven et al. [70] préconisent, dans ce cas, la commutation continue du capteur entre deux températures de fonctionnement.

D'autres méthodes ont été employées pour réduire l'effet de l'humidité sur la réponse des capteurs, comme l'utilisation des films minces inorgano-métalliques au dessus de la couche de SnO_2 en tant que filtres [63], ou encore l'ajout de plusieurs additifs, tels que le palladium ou le vanadium à la couche sensible de SnO_2 [51, 68, 71] qui permettent de réduire l'effet de l'humidité. Pour ce même objectif, B. W. Licznerski et al. au cours d'une récente étude [72] ont mis au point un capteur de méthane insensible à l'humidité en utilisant une couche à base de dioxyde d'étain dopée au noir de platine et fonctionnant à une température de 550°C. Ainsi il montre que la réponse du capteur mesurée à différentes concentrations de méthane est identique quel que soit le taux d'humidité de l'atmosphère considérée (Figure I.18).

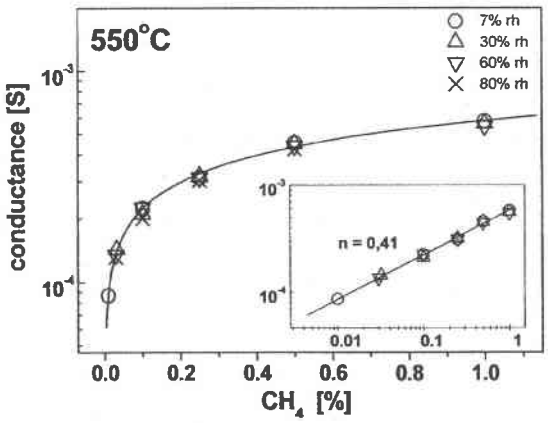


Figure I.18 : Réponse d'un capteur de méthane à différents taux d'humidité

Ces méthodes s'appliquant directement pendant la phase de fabrication du capteur ne peuvent être appliquées dans le cadre de notre étude. Toutefois, elles sont tout à fait encourageantes pour la fabrication de capteurs utilisables en atmosphère à humidité très variable.

La méthode que nous avons choisie d'utiliser est essentiellement basée sur le traitement de la réponse des capteurs. Elle consiste à considérer l'effet de l'humidité comme partie intégrante de la base d'apprentissage du système. Nous chercherons, par conséquent, à traiter mathématiquement les réponses obtenues pour effectuer une bonne discrimination et une identification de nos gaz cibles, quel que soit le taux d'humidité de l'air, en utilisant des méthodes de reconnaissance [73].

Cette méthode a également été appliquée par de nombreux auteurs qui utilisent aussi bien des techniques de traitement neuronal [74], que des techniques d'analyses multidimensionnelles [41]. Parmi ces auteurs, certains considèrent très peu d'humidités différentes [75]. Notre étude a été effectuée en utilisant plusieurs taux d'humidité relative dans la gamme 0%-85% et des méthodes de traitement basées sur l'analyse factorielle des données. Ainsi, notre sentiment rejoint celui de certains auteurs [21, 30] qui considèrent que pour s'affranchir au mieux de l'influence de l'humidité lors de la discrimination du gaz, ***il faut que la phase d'apprentissage du nez électronique puisse tenir compte d'un maximum de conditions différentes d'humidité*** [76].

V.3. Paramètres impliquant des dérives

Une autre caractéristique importante concernant l'utilisation de ces capteurs est la dérive de leur réponse. Cette dérive peut être de deux types : *la dérive à court terme* et la *dérive à long terme*. D'une façon générale, la dérive représente la variation de réponse du capteur obtenue pour des conditions identiques. Long terme ou court terme implique le temps nécessaire à la dérive. Si le temps est de l'ordre de celui nécessaire pour une expérience alors nous parlerons de dérive à court terme. Au delà, il s'agit de la dérive à long terme.

Ces phénomènes de dérives peuvent être observés dans plusieurs cas. Lorsque le capteur a été exposé à un gaz durant une certaine période, sa conductance au gaz de référence (l'air), notée $G_{zéro}$, ne retrouve pas totalement son état initial. En fonction du gaz et de la durée d'exposition, cette dérive peut être plus ou moins importante que ce soit à court ou à long terme. Dans le cas général, la dérive de $G_{zéro}$ est principalement due à des lacunes dans la couche semiconductrice qui n'auraient pas totalement retrouvé leur état initial [54]. Cette dérive que l'on retrouve sur la réponse du capteur en présence d'un gaz (G_{Gaz}), n'est pas proportionnelle à celle observée sur $G_{zéro}$. Ceci implique alors une modification de la sensibilité du capteur [51]. Pour certains gaz, tels que le dioxyde de souffre ou le dioxyde de chlore en présence d'humidité, cette dérive peut être le commencement de réactions irréversibles pouvant entraîner la destruction du capteur.

Un autre facteur pouvant être à l'origine d'une dérive à court terme de la réponse du capteur est la température de l'effluent gazeux. En effet, une variation de cette température peut engendrer une variation de la réponse du capteur et ainsi provoquer le déclenchement d'une fausse alarme par rapport à un seuil de détection. En exemple, le constructeur [57] montre que la réponse du capteur diffère fortement dans le cas d'une dérive de température de +20°C. Pour une concentration de 1500ppm de gaz à 20°C, la valeur de la réponse est identique à celle mesurée à 600ppm de gaz à 40°C (Figure I.19). Pour cela, lorsque ces capteurs sont utilisés dans des dispositifs simples de déclenchement d'alarme, il est nécessaire de compenser l'effet de cette température. Dans le cas de dispositifs multicapteurs intelligents, où les réponses des capteurs sont traitées par des méthodes de reconnaissance, il sera préférable de maintenir constante la température de l'effluent gazeux dans l'atmosphère étudiée. Ceci permettra alors d'éviter de modifier la sensibilité de nos capteurs.

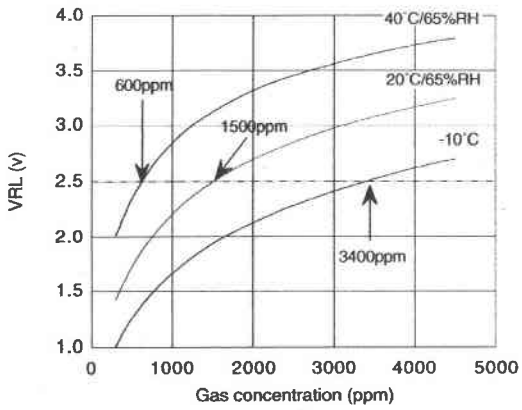


Figure I.19 : Effet de la température du gaz

Il peut également se produire un effet de dérive à long terme due à une contamination atmosphérique. En effet, la présence continue d'un taux d'humidité supérieur à 80%, mais aussi d'une température environnante au delà de 40°C, ou encore de vapeurs d'alcools peut, à long terme, affecter la réponse du capteur [51]. Par conséquent, la durée de vie de celui-ci risque d'être réduite. Dans n'importe quel domaine d'application, il faudra alors éviter ces conditions extrêmes d'utilisation, la durée de vie de ces capteurs pourra alors atteindre plusieurs années.

D'autres facteurs, mais cette fois d'ordre expérimental peuvent également affecter la réponse de ces capteurs. En effet, le dispositif expérimental lui même ou encore la vitesse de l'effluent gazeux peut affecter les réponses obtenues. Nous verrons au Chapitre II, spécifiquement consacré au système expérimental, comment réduire au mieux ces influences et quelles sont les précautions adoptées dans notre cas.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait, dans un premier temps, un état de l'art des nez électroniques depuis leur apparition, ainsi que de leurs principales applications. En faisant une rétrospective de leurs principales caractéristiques, nous avons montré que ces dernières étaient étroitement liées à celles des capteurs choisis et du dispositif expérimental utilisé pour l'acheminement et l'étude de l'échantillon gazeux à détecter.

Ensuite, nous avons essentiellement consacré le reste de ce chapitre aux capteurs utilisés dans ces dispositifs et leurs principales caractéristiques. Nous avons montré que les capteurs généralement utilisés en réseau, pouvaient être de plusieurs types. Cependant, celui que l'on retrouve le plus souvent dans les dispositifs multicapteurs intelligents est le capteur à oxydes métalliques semiconducteurs (souvent noté *MOS*). Un tel capteur, notamment le capteur à base de dioxyde d'étain (SnO_2), est généralement utilisé pour ses intéressantes propriétés telles que sa disponibilité, sa grande sensibilité mais également sa facilité d'utilisation.

Compte tenu de notre application dont les principaux objectifs sont la détection et l'identification du R134a et du CO_2 dans une atmosphère conditionnée en présence d'humidité, nous avons exposé les raisons de notre choix pour de tels capteurs. Nous avons sélectionné une matrice de trois paires de capteurs TGS commercialisés par la société Figaro Engineering Inc. (TGS 832, TGS 813, TGS 800). Nous avons ensuite résumé les principaux mécanismes réactionnels correspondant à l'utilisation de ces capteurs dans le cas des deux gaz cibles étudiés pour cette étude.

Enfin, les principaux paramètres influents pouvant affecter certaines caractéristiques de fonctionnement des capteurs ont été évoqués. Parmi ces paramètres, nous avons montré que le contrôle de la température de fonctionnement était d'une importance capitale sur la sensibilité aux gaz. Nous avons également décrit l'effet, sur la réponse de ces capteurs, de l'humidité de l'échantillon gazeux à détecter. Nous avons montré que ce paramètre était d'une grande influence et que nous le traiterons comme gaz interférent pouvant perturber la mesure effectuée. Pour finir, nous avons aussi souligné l'intérêt de contrôler soigneusement de nombreux paramètres tels que la température de l'effluent gazeux ou encore les conditions expérimentales pouvant être à l'origine de dérives plus ou moins importantes.

Grâce à ces différents éléments, nous voyons que le système expérimental à élaborer pour l'utilisation de ces capteurs doit être optimisé afin de s'affranchir au mieux des principaux paramètres influents. Le système à concevoir devra ainsi permettre d'obtenir des conditions d'utilisations les plus stables, reproductibles et précises que possible pour notre matrice de capteurs.

Chapitre II :

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PREPARATION DES DONNEES

Chapitre II : Dispositif Expérimental et Préparation des Données

I. Introduction

Ce chapitre est principalement consacré au dispositif expérimental utilisé pour l'analyse des gaz dans le cadre de notre étude. Comme cela a été mentionné au préalable, le but de ce travail est la détection de Forane 134a et de dioxyde de carbone dans une atmosphère conditionnée. Un système expérimental spécifique a été conçu puis réalisé afin de permettre au mieux la caractérisation des capteurs dans des conditions de concentration d'humidité et de température de gaz soigneusement contrôlées.

Tout d'abord, nous présentons les deux principaux types de dispositifs possibles pour les études de ce genre : *statiques* ou *dynamiques*. Après une brève rétrospective des principales caractéristiques de chacun de ces dispositifs, nous donnons les principales raisons de notre choix pour un système basé sur le principe du dispositif dynamique. Nous décrivons alors les différentes parties le constituant, notamment le *générateur d'air humide* permettant d'introduire l'humidité en tant que gaz interférent mais aussi la *cellule de mesures* contenant la matrice de capteurs utilisée. Concernant le générateur d'air humide nous présentons deux principales méthodes employées pour la création d'humidité dans l'air, et nous en exposons les caractéristiques. Nous précisons les raisons qui nous ont permis d'orienter notre choix vers une méthode très stable à savoir le *système à flux divisé*, pour lequel nous faisons une large description de son principe de fonctionnement. Nous évoquons alors son étalonnage (notamment la procédure utilisée) ainsi que les différents résultats obtenus au cours de celle-ci. Puis, après un rapide état de l'art sur les cellules de mesures, nous décrivons celle mise en place pour cette étude et nous résumons les spécifications qui y sont liées. Nous récapitulons ensuite les conditions expérimentales créées grâce à un tel dispositif expérimental. Nous définissons le protocole de mesures utilisé pour effectuer la caractérisation des capteurs aux différentes atmosphères gazeuses étudiées. Puis nous donnons les éléments de pré-traitement des données ceci, afin d'établir la base d'apprentissage de notre application.

II. Dispositifs expérimentaux des Nez électroniques

II.1. Généralités

Dans tout système de détection et d'analyse de gaz, le dispositif expérimental joue un rôle capital sur la réponse des capteurs utilisés. En effet, en supposant que les capteurs soient placés au niveau de la substance à détecter directement dans l'atmosphère environnante (Figure II.1), la détection ainsi que l'identification de la substance gazeuse cible serait rendue très difficile. En fait, la substance va bien se diffuser vers la matrice de capteurs, mais la détection des espèces chimiques risque d'être faussée par plusieurs grandeurs interférentes telles que les paramètres atmosphériques (variations de l'humidité, de la température ou de la vitesse de l'effluent) ou encore par la présence d'autres gaz ou polluants contenus dans l'air (parfums, fumées de cigarettes, ...) [77].

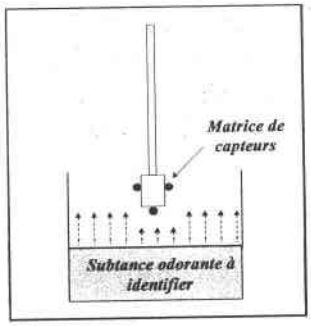


Figure II.1 : Dispositif ouvert

Aussi, pour réduire l'influence de ces paramètres et favoriser des conditions de prélèvement stables et reproductibles, il est nécessaire d'utiliser un dispositif expérimental pour lequel le comportement des capteurs en présence de la substance à détecter sera le moins perturbé. Ceci permet alors d'effectuer une caractérisation fiable afin d'établir une base de données d'apprentissage suffisante en vue d'une bonne discrimination de l'échantillon gazeux.

Comme cela a été mentionné au Chapitre I, on distingue principalement deux types de dispositifs généralement utilisés dans les applications "nez électronique" : le dispositif

statique et le dispositif dynamique. La qualité de détection du composé chimique en terme de précision et temps de réponse sera en partie dépendante des performances du type de dispositif choisi. Ces dispositifs, existant selon de nombreuses variantes, sont en général à adapter à l'application spécifique, de façon à optimiser leurs sensibilités. Nous proposons tout de même d'avoir une première approche de ces deux systèmes expérimentaux selon leur principe de base.

II.2. Dispositif statique

Ce dispositif est essentiellement constitué d'une enceinte hermétique dans laquelle le mélange gazeux sera envoyé sur les capteurs étudiés (Figure II.2). Ces capteurs sont positionnés dans un support permettant de récupérer les signaux et de les transmettre vers l'extérieur afin qu'ils soient analysés puis traités.

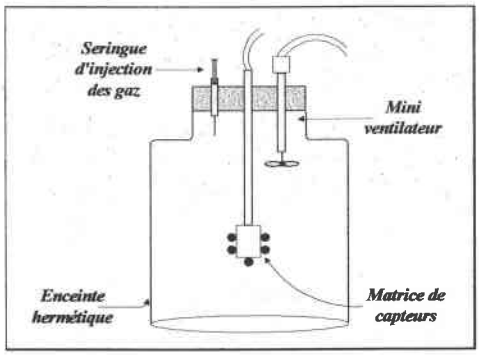


Figure II.2 : Dispositif statique

Généralement, la substance odorante ou mélange gazeux à étudier est injectée dans l'enceinte hermétique qui contient le gaz de référence par l'intermédiaire d'une seringue. Puis, grâce à un agitateur, on obtient un mélange homogène qui pourra alors être analysé par l'intermédiaire des capteurs.

L'avantage principal de ce dispositif vient de sa simplicité de construction et de son faible coût de mise en œuvre. Cependant, une des principales contraintes vient du choix du matériau de construction de l'enceinte. En effet, le dispositif doit être tel que ses parois intérieures soient lisses et ne favorisent aucun phénomène d'adsorption et de désorption des

gaz, d'autant plus qu'il n'y a pas d'arrivée continue de gaz. Pour ces raisons, des flacons en verre sont souvent utilisés [77, 78]. Toutefois, des matériaux tels que l'époxy, le téflon ou l'acier inoxydable ont aussi été utilisés [79]. Un autre problème lié à l'enceinte est son important volume qui implique par conséquent des temps de diffusion et d'équilibre assez longs [7, 77, 80]. Au niveau des capteurs, il faut aussi noter un phénomène de consommation des gaz par leur couche sensible [81]. Un autre inconvénient majeur à prendre en considération est le mode de préparation de l'échantillon à injecter afin de garantir une dilution fiable et répétitive, notamment dans le cas de composés hautement volatils.

Malgré ces quelques inconvénients, ce dispositif reste tout de même utilisé pour des applications dans le domaine agroalimentaire [18, 47] mais sous des formes variées telles que les dispositifs semi-statiques ou encore les systèmes à prélèvements automatiques d'échantillons d'odeur [80]. Pour ce domaine d'application, les systèmes de prélèvements automatiques restent les plus appréciés notamment pour les appareillages commerciaux [5]. En effet, ils ont l'avantage supplémentaire de garantir une bonne répétitivité de la mesure mais sont cependant limités à des dilutions relativement élevées.

II.3. Dispositif dynamique

Ce type de dispositif implique un passage continu et ininterrompu du mélange gazeux dans un intervalle de temps défini. Pour cela, il est principalement constitué d'une enceinte comprenant une entrée et une évacuation du flux gazeux (Figure II.3). Cette enceinte est généralement associée à des débitmètres permettant de réguler les flux gazeux, ce qui permet d'obtenir les différentes concentrations de gaz à étudier.

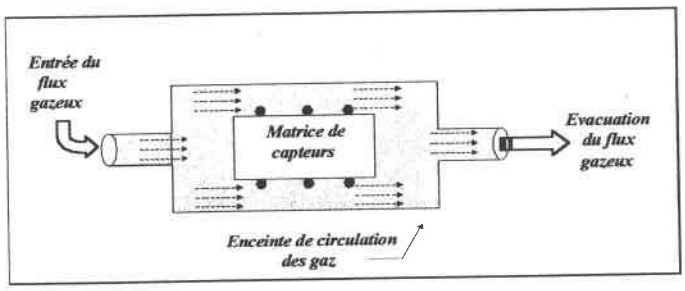


Figure II.3 : Principe du dispositif dynamique

Par rapport au dispositif statique présenté au paragraphe précédent, de tels systèmes dynamiques présentent de nombreux avantages. En effet, faisant intervenir le mélange gazeux sous forme de flux continu, la décomposition gazeuse du mélange due à la réaction chimique avec la couche sensible des capteurs sera continuellement évacuée et renouvelée par le mélange gazeux originel à analyser [79].

Grâce à ces dispositifs expérimentaux, il est possible d'obtenir des conditions expérimentales stables et reproductibles. En fait, de par son flux constant, cette méthode permet d'éviter tout problème de consommation des gaz par les capteurs, mais aussi de diminuer les temps de réponses de la matrice de capteurs. De plus, en utilisant une enceinte de circulation des gaz étanche à toutes perturbations gazeuses externes et construite dans un matériau inerte tel que l'acier inoxydable [81, 82], cette méthode permet également de minimiser les problèmes d'adsorption et de désorption sur les parois.

A des degrés de complexité différents, le dispositif dynamique est généralement celui que l'on retrouve le plus souvent dans des applications de caractérisation de capteurs de gaz surtout dans le cadre de détection de pollution atmosphérique, par exemple pour la détection de gaz tels que le méthane (CH_4), le monoxyde de carbone (CO) ou encore tout autre nuisance odorante [20, 21, 81, 83-86].

C'est un dispositif basé sur ce principe que nous avons conçu, développé et utilisé pour la caractérisation de notre matrice de capteurs dans une atmosphère gazeuse contrôlée contenant les deux principaux gaz à détecter, le R134a et le CO_2, en présence d'un paramètre interférent : l'humidité de l'air [82]. On peut le représenter selon le schéma de base de la Figure II.4 que nous pouvons décomposer en trois parties principales :

- *un ensemble de bouteilles de gaz* contenant les deux gaz étudiés (R134a et CO_2), ainsi que le gaz porteur de référence (l'air synthétique). Chacune de ces bouteilles est reliée à une ligne d'acheminement des gaz dont les débits sont contrôlés par des débitmètres massiques notés *MFC (Mass Flow Controllers)*,
- *un système d'humidification* des gaz, permettant une humidification stable et reproductible des gaz étudiés,
- *une cellule de mesures* destinée à accueillir la matrice de capteurs choisie pour cette étude.

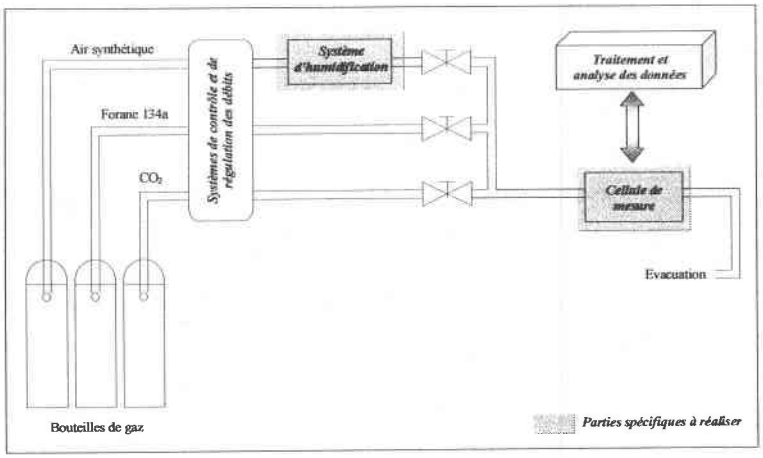


Figure II.4 : Structure de base du dispositif expérimental développé pour notre application

Grâce à un tel système, nous pouvons générer un mélange gazeux pour lequel nous choisissons de maintenir le débit total constant. Ainsi, cela évite tout problème pouvant être dû à une modification des constantes de temps des échanges gazeux ou encore des cinétiques des réactions chimiques comme pour une analyse par échelon de gaz [54]. Toutefois, le choix de la valeur du débit à utiliser reste important. En effet, de précédents travaux [54] ont montré que le choix de la valeur du débit avait une influence non négligeable sur la réponse du type de capteur utilisé. Pour une trop grande valeur, le débit peut induire un effet de refroidissement de la couche sensible du capteur si la température de celle-ci n'est pas parfaitement régulée. P. Mielle et son équipe ont développé un système permettant la régulation de cette température de fonctionnement [87], mais celui-ci est pour l'instant sous la protection d'un brevet. Ne disposant pas d'un tel système, nous proposons de travailler à un débit total de 100ml/mn quels que soient la concentration de gaz étudiée ou encore le taux d'humidité imposé, ce qui nous semble être un bon compromis entre le temps de réponse des capteurs et la consommation de gaz.

Les principales caractéristiques du dispositif développé dépendent essentiellement des spécificités de deux éléments le constituant : *le système d'humidification des gaz* et *la cellule de mesures*. Ces deux parties suscitant un intérêt particulier, nous verrons alors, au cours des prochains paragraphes, les méthodes choisies pour les mettre en œuvre, mais également les principales contraintes qui y sont liées. Nous préciserons alors les spécificités des parties différentes conçues pour notre travail et déterminant les caractéristiques de l'ensemble du système.

III. Le système d'humidification des gaz

Avant d'aborder le système d'humidification, intéressons-nous à quelques notions de base nous permettant de mieux comprendre les phénomènes d'humidité ainsi que les principales lois qui les régissent.

III.1. Quelques notions de base

L'humidité de l'air et des gaz est une grandeur variable dont l'influence est importante sur un certain nombre de processus physico-chimiques ou biologiques. Il s'agit là d'un facteur environnemental important dont la mesure et le contrôle sont nécessaires non seulement pour le confort des êtres humains, mais aussi pour plusieurs industries et technologies. Dans le cas général, on définit l'air humide comme étant *un mélange en proportion variable d'air sec et de vapeur d'eau* [88].

Dans l'air ambiant, l'humidité peut être très variable. Cependant, une quantité minimale de vapeur d'eau est indispensable dans l'air pour qu'il soit respirable et confortable. Pour cela, dans le domaine du conditionnement de l'air, la gamme dans laquelle on recommande de maintenir l'humidité relative est très large. On admet généralement qu'il suffit de la maintenir entre 35% et 70%. En effet, en-dessous de 35%, il peut y avoir une irritation de l'appareil respiratoire et, au dessus de 70%, une atténuation néfaste de la transpiration [38].

Afin de bien comprendre ces phénomènes d'humidité [88], il est important de rappeler les définitions de quelques paramètres de base en hygrométrie conformément à la norme NFX15-110 de juillet 1994 [89].

Pression partielle de vapeur d'eau : C'est la pression qu'exerce la vapeur d'eau si elle occupe seule, dans les mêmes conditions que celles de l'air humide, la totalité du volume considéré.

Pression de vapeur saturante : C'est la pression de vapeur à l'état d'équilibre avec l'eau liquide à la température T. C'est la valeur maximale que peut atteindre la pression partielle de vapeur d'eau à la température T. Au delà, il y a condensation.

Humidité relative : C'est la notation la plus employée pour exprimer l'humidité de l'air. Elle correspond au rapport de la pression partielle de vapeur d'eau P_v sur la pression de vapeur saturante P_s à la température T donnée. Elle est souvent notée *RH* (*Relative Humidity*) ou *HR* (*Humidité Relative*) et généralement exprimée sous forme de pourcentage.

$$RH(\%) = \frac{P_v}{P_s(T)} \times 100 \qquad \textbf{(Eq. II.1)}$$

Rapport de mélange : Il correspond au rapport de la masse m_v de vapeur d'eau à la masse m_a d'air sec à laquelle la vapeur d'eau est mélangée.

Température sèche : Ce terme désigne la température relevée dans l'atmosphère étudiée par un thermomètre ordinaire sans autre influence physique. Il s'agit tout simplement de la température ambiante. Le terme "sèche" marque la différence avec d'autres sortes de températures telles que la température de rosée.

Température de rosée (ou point de rosée) : Il s'agit de la température T_d à laquelle il faut refroidir l'air humide pour atteindre la saturation, le rapport de mélange restant constant pendant le refroidissement.

$$\text{à } T = T_d \text{ on a } P_v = P_s(T_d) \qquad \textbf{(Eq. II.2)}$$

La température de rosée est une des principales caractéristiques d'une masse d'air humide. Elle permet de définir directement, soit à l'aide d'une table, ou d'une formule appropriée, la pression partielle de vapeur d'eau P_v du mélange considéré. En effet, on peut calculer directement les pressions de vapeur P_v et P_s connaissant les températures T_d et T grâce à la relation (Eq. II.3) suivante [89] :

$$\ln(P_x) = \frac{A}{T_x} + B + C \times T_x + D \times T_x^2 + E \times \ln(T_x) \qquad \textbf{(Eq. II.3)}$$

où x indique le type de température à prendre en compte (T ou T_d) en fonction de la pression partielle calculée (P_s ou P_v) et pour les coefficients A, B, C, D, et E les valeurs suivantes :

$A = -6096{,}9385$ $B = 21{,}24096$ $C = -2{,}7112.10^{-2}$ $D = 1{,}67395.10^{-5}$ $E = 2{,}4335$

Ayant précisé ces quelques notions fondamentales relatives à l'hygrométrie, nous allons décrire les techniques fondamentales de génération de l'humidité qui cherchent à reproduire au mieux les différents principes précédemment énoncés.

III.2. Méthodes d'humidification

Il existe différentes méthodes d'humidification des gaz. Elles peuvent être très simples à mettre en œuvre comme *la méthode des solutions salines saturées* ou alors demander une instrumentation plus complexe comme *la méthode dite d'humidification à flux divisé*.

III.2.1 Méthode des solutions salines saturées

Cette méthode est basée sur le fait qu'un sel, sa solution dans l'eau et la vapeur d'eau ne peuvent se trouver en équilibre que lorsque la pression de vapeur et la température sont reliées par une fonction bien déterminée (Figure II.5). Dans le cas de l'eau pure (H_2O), la loi d'équilibre de la pression de vapeur saturante $P_s(T)$ est connue [38, 88, 89]. Pour une solution saline saturée, la pression de vapeur à l'équilibre est inférieure à celle trouvée pour l'eau pure, et la loi d'évolution de la température $P_s(T)$ est différente pour chaque sel (Figure II.5). Cette loi est telle que l'humidité relative correspondante reste pratiquement constante en fonction du sel considéré. Il est alors pratique d'utiliser cette propriété pour l'obtention de points fixes d'humidité. Pour cela, cette méthode est un moyen très répandu pour le contrôle et la vérification d'instruments de mesures de l'humidité. En milieu industriel, les sels les plus couramment utilisés sont le chlorure de lithium (LiCl), le chlorure de magnésium (MgCl), le chlorure de sodium (NaCl) et le carbonate de potassium (K_2CO_3) pour des températures comprises entre 5° et 80°C.

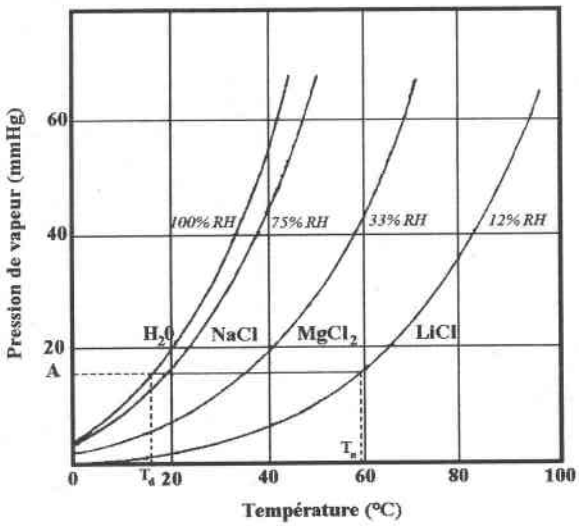


Figure II.5 : Courbes des solutions salines pour trois types de sels

Cette méthode est intéressante dans le cas où l'on utilise un dispositif statique puisqu'il n'y a pas de circulation des gaz. Cependant, elle impose des conditions de travail particulières pour sa mise en œuvre comme, par exemple, le choix de la température de travail en fonction du choix des sels. De plus elle nécessite une longue attente avant l'équilibre, mais présente également une mauvaise stabilité des solutions dans le temps. Un autre de ses inconvénients majeur dans le cas d'analyses gazeuses, est la modification du mélange gazeux étudié à cause de l'utilisation des sels. En fait, la présence de vapeurs salines dans l'air sera alors un paramètre interférent supplémentaire pouvant influencer la réponse de la matrice de capteurs. Cette méthode n'est donc pas très pratique pour la conception de systèmes de caractérisation précis de capteurs de gaz en atmosphères à humidité contrôlée.

III.2.2 Méthode d'humidification à flux divisé

Cette méthode d'humidification à flux divisé est structurée selon le schéma de la Figure II.6. Elle est basée sur la division d'un même flux d'air sec en deux parties généralement inégales : l'une sera humidifiée, et l'autre gardée sèche afin de faire varier le rapport de mélange final. Cette méthode est alors principalement composée d'un humidificateur encore appelé "*saturateur*" ou "*générateur d'air humide*". Avec des degrés de complexité différents, on retrouve souvent ce genre de dispositif dans des applications qui permettent la caractérisation de capteurs en atmosphère gazeuse à humidité contrôlée [51, 81, 83-85].

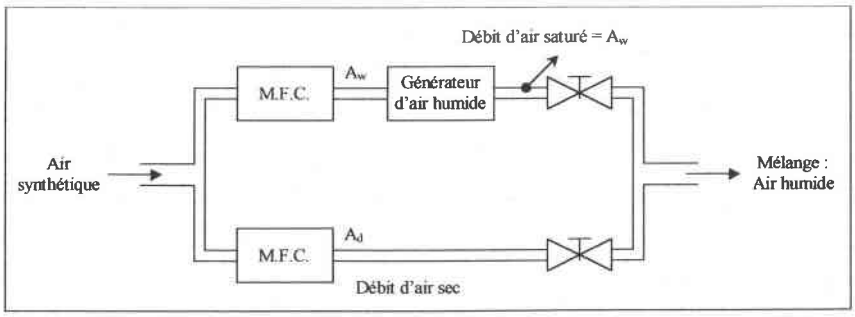


Figure II.6 : Principe de base du système d'humidification à flux divisé

Pour notre application, nous utilisons donc un tel système d'humidification dont le but est de fournir de l'air à différents points de rosée à partir d'une source d'air propre et sec. Cet air est tout d'abord divisé en deux flux dont le débit est contrôlé par l'intermédiaire de débitmètres massiques (*MFC*) : le premier de ces deux flux (A_w) passe par le générateur d'air humide et est saturé en vapeur d'eau, et le second reste sec. Ces deux flux sont ensuite mélangés pour donner de l'air humidifié à une teneur déterminée en fonction des différents débits utilisés. En effet, l'air sec et la vapeur d'eau étant considérés comme des gaz parfaits, l'air humide suit alors la loi de Dalton [38, 81, 88, 90] qui conduit à l'équation suivante pour laquelle la pression partielle de l'air humide est la somme des pressions partielles d'air sec (P_{Ad}) et de vapeur d'eau (P_{Aw}) :

$$P_{totale} = P_{Ad} + P_{Aw} \qquad \textbf{(Eq. II.4)}$$

Par conséquent, en fonction des proportions d'air sec qui sont ajoutées à l'air saturé, il est possible de générer de l'air humide à des températures de rosée différentes et donc à des taux d'humidité relative différents [84].

Le *générateur d'air humide* qui compose ce système d'humidification a été conçu sur le principe du bulleur gazeux (Figure II.7). Il est essentiellement constitué d'une enceinte calorifugée contenant de l'eau maintenue à une température constante, dans laquelle va passer un débit d'air sec. Cet air va donc buller, se charger en humidité, pour obtenir en sortie de l'enceinte de l'air saturé en vapeur d'eau.

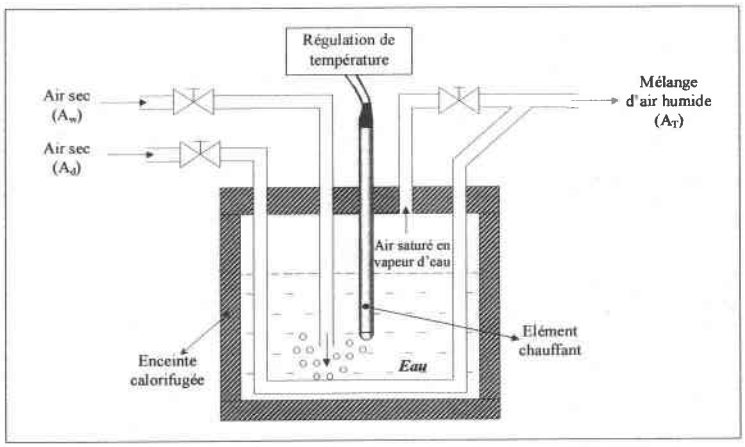


Figure II.7 : Système d'humidification à flux divisé réalisé

Avec un tel générateur, le débit fixé pour le flux d'air à humidifier (A_w) qui va buller sera identique au débit du flux d'air saturé en vapeur d'eau obtenu. Comme cela a été mentionné précédemment, un débit d'air sec (A_d) est ajouté à ce débit d'air saturé (A_w) de façon à obtenir un mélange d'air humide ayant une température de rosée (T_d) constante. Cette température de rosée sera mesurée pour des proportions différentes d'air saturé et d'air sec de façon à maintenir le débit total (A_T) du mélange d'air humide constant.

L'avantage de cette méthode est que les bulles garantissent un bon transport de la chaleur de l'eau dans l'air sec circulant à travers la tuyauterie immergée : selon la taille des bulles et la durée de leur transfert dans l'eau, l'air saturé en humidité aura une température de rosée proche, voire même égale à la température de l'eau. Ainsi, en travaillant avec des débits relativement peu élevés, les conditions d'humidification de l'air deviendront optimales.

Une des principales contraintes des installations faisant intervenir l'humidité vient des conditions d'utilisation qui peuvent favoriser l'apparition de condensation. D'un point de vue pratique, il y aura apparition de condensation lorsque la température de rosée de l'air humidifié sera supérieure à la température environnante de travail. Aussi, pour éviter cette formation de condensation intempestive qui risque de fausser les mesures, il est nécessaire de réchauffer la tuyauterie de circulation des gaz humides à une température supérieure ou égale à la température de rosée du gaz saturé en humidité. Dans certains cas, l'utilisation de *pièges à condensation* est nécessaire pour la récupération d'une éventuelle formation de condensation de la vapeur d'eau.

Une autre contrainte expérimentale concerne l'homogénéité de la température du mélange "*air sec + air saturé*" noté *air humide*. Pour satisfaire cette condition, il est nécessaire de réchauffer aussi le circuit additif d'air sec de façon à le maintenir à la même température que l'air saturé en humidité.

Compte tenu des différentes contraintes énoncées, le système d'humidification mis en œuvre a été conçu en respectant les consignes préalablement citées. Il a ensuite été étalonné pour déterminer précisément ses conditions d'utilisation.

III.3. Etalonnage du système d'humidification

Pour être opérationnel, ce système d'humidification doit, avant toute chose, être calibré. C'est-à-dire que l'on doit, à partir d'un hygromètre étalon, déterminer les différents points de rosée qui correspondront à des débits d'air sec et humide donnés, ceci pour une température de travail fixée.

Cette procédure a été effectuée sur le banc d'hygrométrie étalon *du Laboratoire Analyse des Gaz* de l'*Institut de Recherche en SIDérurgie* (IRSID)*. L'hygromètre étalon de ce banc de mesures, est un hygromètre à miroir dont le principe est celui des hygromètres à condensation [89, 91] (Figure II.8).

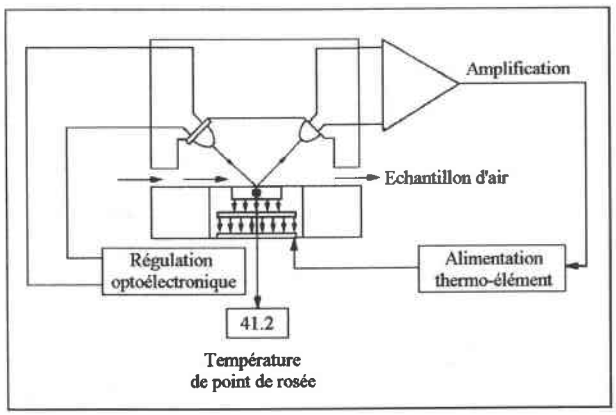


Figure II.8 : Principe des hygromètres à condensation

* Nous tenons à remercier Mr. André Gaggioli, Directeur du Laboratoire Analyse de Gaz de l'IRSID, et toute son équipe pour les fructueuses discussions concernant l'humidificateur ainsi que pour l'utilisation du banc d'hygrométrie étalon.

Ce type d'hygromètre consiste à faire refroidir un miroir dont on peut à chaque instant mesurer la température jusqu'à ce qu'il y ait formation de rosée ou de gelée à la surface. Le refroidissement est ensuite stabilisé de façon à maintenir l'état d'équilibre entre l'air et le dépôt de rosée. La température mesurée est alors le point de rosée T_d (*dew point*) ou le point de givre T_f (*frost point*).

La procédure d'étalonnage utilisée est la suivante :

- tout d'abord, il faut fixer la température de l'eau de l'humidificateur. Une fois la stabilisation obtenue, on fait circuler un débit d'air synthétique sec (100ml/mn) dans le circuit d'humidification du gaz. Cet air va buller, se réchauffer et se charger en vapeur d'eau. Nous pouvons alors mesurer la température de rosée de l'air saturé en vapeur d'eau en sortie. Cette valeur correspondra donc à la température de rosée maximale que l'on peut obtenir.
- Ensuite, nous faisons circuler un débit de 5ml/mn d'air sec dans le circuit de réchauffage qui baigne dans l'humidificateur. Nous diminuons alors le débit d'air humide à 95ml/mn et le mélangeons à l'air sec réchauffé. Enfin, nous mesurons la température de rosée de ce mélange. Cette opération est ensuite réitérée en diminuant progressivement l'air humide par pas de 5ml/mn et en faisant l'opération inverse avec le débit d'air sec à rajouter.

Nous obtenons les résultats de calibrage représentés sur la Figure II.9 suivante. Ces résultats ont été obtenus pour deux valeurs de la température de l'eau contenue dans l'humidificateur : 25,8°C et 30,2°C.

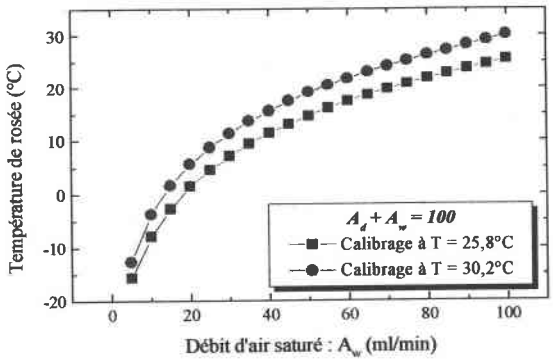


Figure II.9 : Résultats de la procédure de calibrage du générateur d'air humide

Pour notre application, nous avons choisi, pour des raisons pratiques de réglage de la température, l'étalonnage effectué pour une température de l'eau dans l'humidificateur égale à 30,2°C. Cette procédure d'étalonnage fut alors répétée plusieurs fois et l'on a pu apprécier les propriétés de stabilité, de bonne reproductibilité et d'absence d'hystérésis de notre système (Figure II.10).

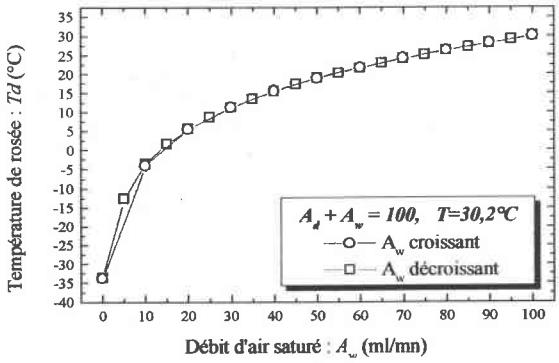


Figure II.10 : Reproductibilité et hystérésis de l'humidificateur

A cette température choisie, nous pouvons modéliser la variation de la température de rosée en fonction du débit d'air humidifié (le débit d'air sec étant le complément pour garder un débit total égal à 100ml/min) selon l'équation Eq. II.5 suivante :

$$T_d = K \cdot \ln(A_w) - T_{d1} \qquad \textbf{(Eq. II.5)}$$

Avec T_d la température de rosée, et A_w le débit d'air humidifié (ou air saturé), T_{d1} une constante de température de rosée, et K une constante.

Nous avons vu précédemment que pour éviter tout problème de condensation, la température sèche de l'atmosphère gazeuse étudiée doit être supérieure ou égale à la température de rosée du mélange humide. Pour cette raison, nous avons choisi de maintenir cette température sèche à une valeur de 33°C. Pour cette valeur, nous pouvons en déduire la courbe d'étalonnage (Figure II.11) permettant d'obtenir le taux d'humidité relative en fonction du débit d'air humidifié A_w (ou air saturé) à appliquer, en utilisant la relation Eq. II.1 précédemment citée.

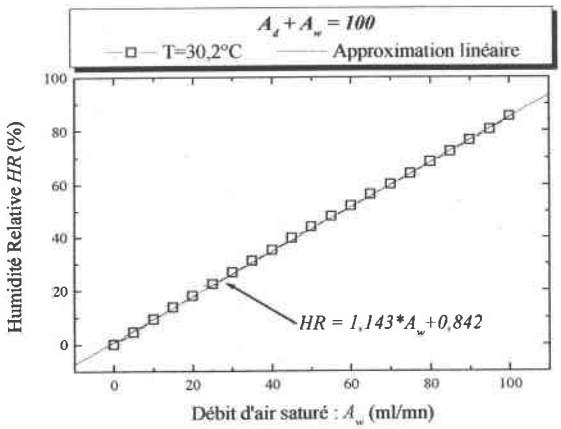


Figure II.11 : Courbe d'étalonnage pour $T_{sèche} = 33°C$

A la température de travail de 33°C, on a une variation linéaire du taux d'humidité relative en fonction du débit d'air humide à appliquer.

Compte tenu des résultats d'étalonnage ainsi que de la température de l'environnement de travail (température sèche, $T_{sèche}$), notre système nous permet de générer une humidité constante entre 4,6% et 85,3% d'humidité relative. Dans cette gamme de température nous pourrons alors étudier le comportement de notre matrice de capteurs dans des conditions soigneusement contrôlées d'humidité.

IV. La cellule de mesures

La cellule de mesures constitue un élément essentiel qui déterminera les performances du dispositif expérimental mis en œuvre. Sa fonction principale sera d'accueillir les capteurs étudiés dans les meilleures conditions afin de permettre une meilleure détection de l'échantillon gazeux. Pour cela, elle sera très différente suivant le type de dispositif utilisé. Pour un dispositif dit *dynamique* tel que celui que nous avons choisi, elle doit permettre la circulation de l'échantillon gazeux à identifier avec un flux constant.

Pour cela, cette cellule doit être étudiée spécifiquement pour garantir des conditions de mesures identiques et reproductibles pour chaque capteur [81, 84]. De plus, elle doit avoir un volume réduit afin d'optimiser les temps de propagation des gaz. Sa géométrie est aussi très

importante car elle doit être conçue de façon à éviter les zones de "*volumes morts*" afin de prévenir d'éventuels problèmes de purge. Généralement, on retrouve deux sortes de cellules : celles de formes rectangulaires et celles de formes circulaires. H.E. Endrès et son équipe [81] ont testé les caractéristiques de ces deux sortes de cellules de mesures ayant une géométrie différente :

- la première, de forme rectangulaire, a été conçue avec des orifices d'entrée et de sortie du gaz de formes pyramidales pour éviter les zones de "*volumes morts*". Les capteurs y sont disposés de façon rectiligne : cette disposition a l'inconvénient majeur que les capteurs ne reçoivent pas simultanément le gaz à identifier. Un autre inconvénient concerne leur réponse qui peut être influencée par la réaction chimique du gaz sur la couche sensible des capteurs placés en amont.
- la seconde cellule qui a été proposée est de forme circulaire. Dans ce cas, le gaz est introduit par le couvercle dans lequel des conduites aménagées permettent de diriger le flux directement au-dessus des capteurs. Cette cellule a l'avantage de permettre à chaque capteur d'être soumis au même instant à des conditions de flux laminaires identiques, et donc d'éliminer toute influence qui pourrait être due à la consommation de gaz des autres capteurs. C'est donc celle qui offre les meilleures conditions de mesures.

Notre cellule de mesures [82] a donc été élaborée selon ce dernier principe énoncé. Elle a été conçue circulairement dans un matériau inerte au gaz (acier inoxydable 316L) selon le schéma de la Figure II.12 suivante.

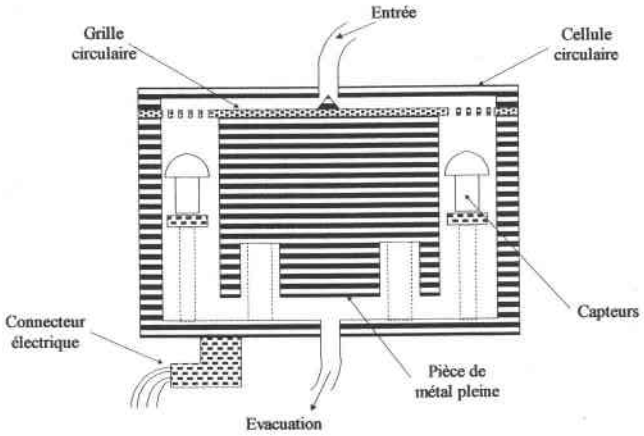


Figure II.12 : Schéma de la cellule de mesures

Les six capteurs TGS étudiés y sont disposés régulièrement en cercle sur la périphérie. Une pièce centrale pleine, est placée au centre de la cellule afin d'en réduire le volume à 370cm^3. Au sommet de cette pièce, une petite forme conique a été conçue afin de permettre de guider le flux gazeux vers les capteurs. Sur cette pièce centrale est placée une grille qui nous permet d'obtenir un flux laminaire du gaz à analyser.

Avec une telle cellule de mesures nous sommes capables d'étudier jusqu'à douze capteurs simultanément suivant la taille de la pièce centrale. Toutefois, pour ce travail nous utiliserons cette cellule optimisée pour six capteurs.

Compte tenu du volume de 370cm^3 pour la configuration à six capteurs utilisée au cours de cette étude, et pour le débit de 100ml/min choisi, il est alors possible d'obtenir un remplissage de la cellule dans un temps relativement court d'environ quatre minutes.

Afin de contrôler la température de l'environnement des capteurs et donc la température du gaz à analyser, nous avons placé cette cellule de mesures dans une enceinte dont la température est contrôlée à 33°C (Figure II.13). En effet, nous avons vu au Chapitre I que toutes variations de la température de l'effluent gazeux constituant l'environnement des capteurs impliquent une dérive de la réponse de ces derniers [92]. C'est pour éviter ce phénomène mais également en prévention de la condensation due à la présence d'humidité que nous avons mis au point ce dispositif.

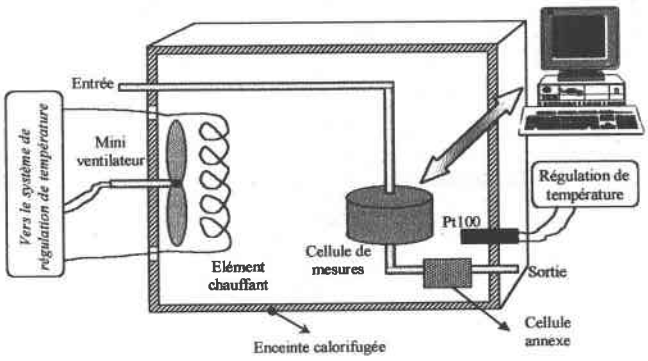


Figure II.13 : Dispositif de contrôle de la température

A la cellule de mesures, nous avons associé une *cellule annexe* dans laquelle nous avons placé des capteurs d'humidité et de température afin de contrôler les conditions atmosphériques générées.

Pour le contrôle de température, nous utilisons un capteur commercial LM35CZ (National Semiconducteur) qui permet une mesure simple et relativement précise d'une tension dépendant de la température. Cet élément est alors utilisé pour le contrôle de l'effluent gazeux à analyser.

En ce qui concerne la détection d'humidité, de nombreux capteurs commerciaux de plusieurs technologie et provenant de cinq fournisseurs différents (Figaro Inc., Philips, Deutch Sensor Technology LTD, Honeywell, Humirel Inc.) ont été testés. Certains d'entre eux ont montré une non-reproductibilité des mesures, d'autres ont été irréversiblement altérés suite à l'apparition de condensation intempestive, ou encore par la présence des gaz étudiés. Sur les différents capteurs, celui que nous avons retenu est un capteur capacitif (HS 1101) commercialisé par la société Humirel. En fait ce capteur se comporte comme un condensateur dont le diélectrique est une substance hygroscopique qui induit une variation de sa capacité en fonction des molécules de vapeur d'eau absorbée [91]. Pour mesurer cette capacité en fonction du taux d'humidité relative présente dans l'atmosphère étudiée, il est nécessaire d'associer ce capteur à un étage de conditionnement plus ou moins complexe. Une méthode simple pour obtenir la réponse de ce capteur est de l'insérer dans un circuit oscillant au sein duquel les variations de sa capacité en présence d'humidité seront traduites en variations de fréquence (Figure II.14). C'est ce type de montage qui a été utilisé pour le capteur d'humidité étudié, et grâce auquel nous pouvons recueillir les informations sur l'humidité présente dans le mélange étudié et prévenir de l'éventuelle présence de condensation dans le système.

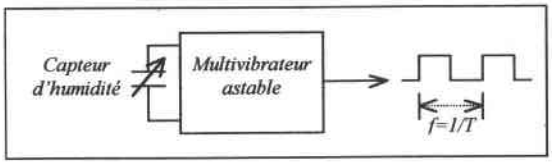


Figure II.14 : Circuit de conditionnement du capteur d'humidité capacitif

V. Dispositif expérimental mis en œuvre dans notre application

Nous avons jusque là montré en détail les différentes parties du système expérimental mis en œuvre et leur principales fonctionnalités. Pour la suite de ce Chapitre, nous nous intéresserons à ce dispositif dans son intégralité et à ses principales caractéristiques. Nous déduirons alors les protocoles de mesures et les modes opératoires expérimentaux à respecter au cours de la caractérisation de la matrice de capteurs de gaz choisie pour cette étude.

V.1. Récapitulatif du dispositif utilisé

En résumé, notre système de mesures peut être représenté par le schéma de la Figure II.15 suivante. Nous y retrouvons les deux parties principales le constituant, dont les caractéristiques ont été préalablement décrites. Il est également équipé d'un ordinateur qui, par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition (LabPC+, National Instruments), permet d'effectuer l'acquisition des données de caractérisation issues de la matrice de capteurs de gaz. Ainsi, les données recueillies peuvent alors être étudiées en utilisant des procédures informatiques en vue de la discrimination des deux gaz cibles à détecter.

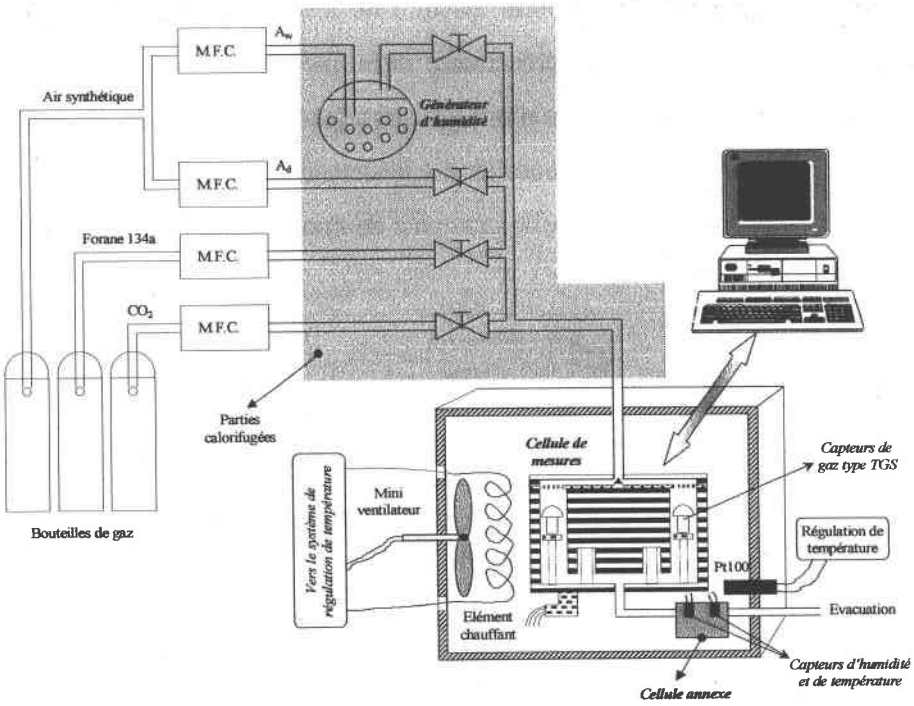


Figure II.15 : Schéma complet du dispositif expérimental utilisé

La Figure II.16 montre la photo du dispositif mis en place et utilisé pour toute la caractérisation de la matrice de capteurs étudiée. Il nous permettra de caractériser nos capteurs de gaz dans des conditions soigneusement contrôlées de température du gaz (33°C), d'humidité de l'air (18%RH - 85%RH) et de concentration de gaz. Pour nos deux gaz à détecter (le Forane 134a et le dioxyde de carbone) dans l'air synthétique nous avons choisi de travailler dans la gamme de concentration 200ppm - 1000ppm.

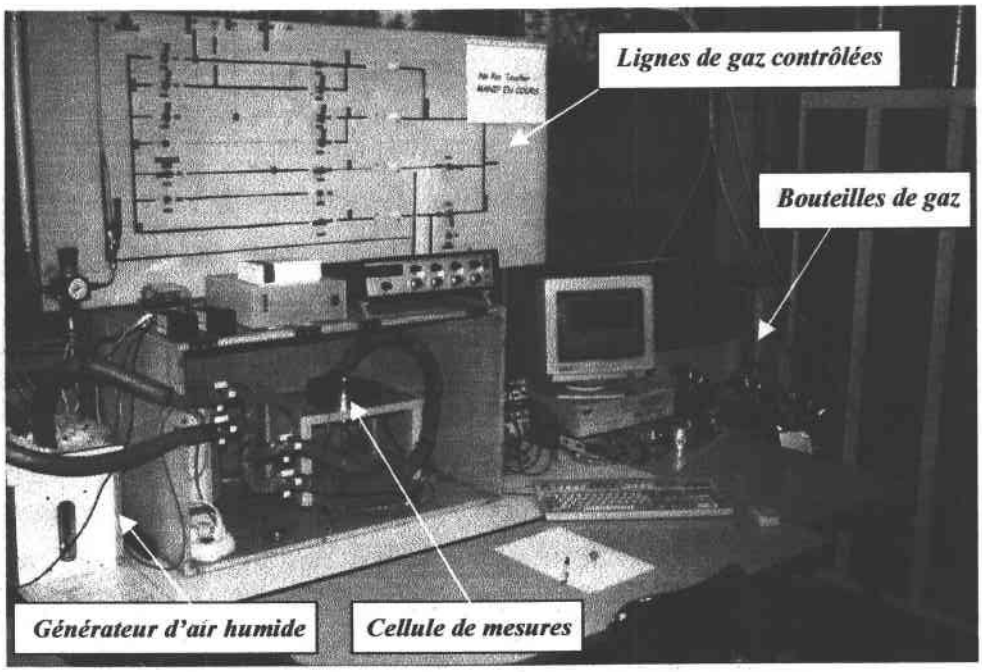


Figure II.16 : Dispositif expérimental utilisé

En fait, pour ces deux gaz, la gamme de concentrations a été choisie en tenant compte de leurs valeurs limites de toxicité :

- pour le R134a, selon les données de sécurité fournies, cette valeur est fixée à 1000ppm [52] ;
- pour le CO_2, elle correspond à 5000ppm [53]. Cependant, ce gaz étant naturellement présent dans l'atmosphère à des concentrations avoisinant les 350ppm, [1], nous avons limité cette étude à la détection d'un excès de CO_2 jusqu'à 1000ppm.

Dans ce travail, nous étudierons ces deux gaz seuls ou mélangés entre eux, aussi bien dans l'air sec que dans l'air humide, afin d'établir la base d'apprentissage de notre matrice de capteurs.

V.2. Protocoles et modes opératoires expérimentaux

Afin d'effectuer la caractérisation, nous avons établi un protocole de mesures en fonction des différentes atmosphères étudiées. Cependant avant de nous y intéresser, il est nécessaire de récapituler certaines conditions quant à l'utilisation des capteurs TGS de la matrice.

Tout d'abord, il est nécessaire d'effectuer la mise sous tension de chaque capteur TGS une quinzaine de jours avant de débuter les mesures [54] afin de stabiliser la couche sensible de ces capteurs et de garantir une bonne répétitivité des mesures. D'autre part, nous avons choisi un point de fonctionnement identique pour tous les capteurs : la tension de chauffe de chaque capteur doit être maintenue constante afin de ne pas modifier la cinétique des réactions chimiques. Les conditions d'utilisation sont alors les suivantes :

- ***Tension de chauffe des capteurs TGS : 5V***
- ***Tension de commande des capteurs TGS : 10V.***

Il s'agit là des conditions optimales de travail pour ces capteurs préconisées par Figaro Engineering Inc. De plus, l'alimentation de commande des capteurs doit être maintenue de façon continue pendant toute la durée des mesures. En effet, son arrêt impliquerait une dérive importante de la réponse de ces capteurs [54].

Pour toutes les différentes atmosphères étudiées, nous avons également appliqué les conditions expérimentales suivantes :

- ***Température de l'eau dans le générateur d'humidité : 30,2°C***
- ***Température environnementale ou température du flux gazeux : 33°C***
- ***Débit total du flux gazeux : 100ml/mn***
- ***Durée d'exposition des capteurs aux différentes atmosphères étudiées : 60 minutes***
- ***Application d'un flux d'air synthétique sec de référence pendant une heure au début de chaque journée de travail afin d'accoutumer les capteurs au mode opératoire de caractérisation.***

Le mode opératoire défini pour les différentes mesures effectuées, aussi bien en atmosphère sèche ou humide, s'effectue selon le cycle suivant :

- ***le flux gazeux de concentration connue et de débit total constant (100ml/mn) est soumis à la matrice de capteurs pendant 60 minutes au cours desquelles les réponses de chaque capteur sont alors collectées,***
- ***à la fin de la mesure, le gaz de référence est alors appliqué afin de régénérer ces capteurs (60 minutes). Ce gaz de référence diffère en fonction du type de mesures effectué. Il sera donc précisé lors de la présentation des résultats obtenue pour la caractérisation.***

Ce cycle de mesures est répété pour toute la gamme de concentrations de gaz 200ppm-1000ppm par pas de 200ppm et cela, pour les différents taux d'humidité relative 0% (gaz sec), 18%, 35%, 52%, 68% et 85%. Toutes ces mesures sont collectées via le système d'acquisition de données et pourront ensuite être prétraitées puis analysées.

VI. Pré-traitement et Analyse de données

VI.1. Pré-traitement : Intérêts et Méthodes

L'élaboration d'une base de données destinée à l'apprentissage d'un dispositif nez électronique s'effectue essentiellement à partir des données de caractérisation de la matrice de capteurs constituant le système.

Les signaux fournis par la chaîne de capteurs au cours de la caractérisation doivent être prétraités pour en extraire l'information pertinente sous formes de variables représentatives de la base de données. Ces variables représentatives doivent être communes à tous les capteurs quelles que soient les conditions expérimentales utilisées. En ce qui concerne les capteurs à oxydes métalliques semiconducteurs, on peut simplement utiliser toute la réponse du capteur (conductance ou résistance). Cependant, afin de tenir compte de différents facteurs influents, tels que les dérives, il est la plupart du temps nécessaire de pré-traiter les réponses brutes.

De nombreuses méthodes de pré-traitements existent dans les applications au nez électronique [3, 47, 48, 86, 93-95] que nous résumons dans le Tableau II.1

Tableau II.1 : Principales méthodes de pré-traitement pour les capteurs à oxydes métalliques

Traitement	*Fonctions*	*Références*
Résistance ou conductance	R_{gaz}, G_{gaz}	[20, 30, 54, 73]
Résistance ou conductance différentielle	$R_{air} - R_{gaz}$, $G_{gaz} - G_{air}$	[3, 51, 93]
Résistance ou conductance relative	R_{gaz}/R_{air}, G_{gaz}/G_{air}	[3, 30, 51, 86, 93, 94]
Résistance ou conductance relative fractionnelle	$(R_{air} - R_{gaz})/R_{air}$, $(G_{gaz} - G_{air})/G_{air}$	[3, 20, 30, 47, 86, 93, 94]
Résistance normalisée	$R_{gaz}/\sqrt{\sum R_{gaz}^2}$	[3, 20, 30]
Résistance relative fractionnelle normalisée	$\frac{(R_{air} - R_{gaz})/R_{air}}{\sqrt{\sum((R_{air} - R_{gaz})/R_{air})^2}}$	[21, 94]
Logarithme de la résistance ou de la conductance	$\log R_{gaz}$, $\log G_{gaz}$	[30, 51]
Logarithme de la résistance ou de la conductance relative	$\log(R_{gaz}/R_{air})$, $\log(G_{gaz}/G_{air})$	[93]
Logarithme de la variation normalisée de la conductance	$\log(\lvert G_{gaz} - G_{air}\rvert)/\sum(\lvert G_{gaz} - G_{air}\rvert)n$	[94]
Logarithme de la conductance relative fractionnelle normalisée	$\log\left[1 + 9\left(\frac{(G_{gaz} - G_{air})}{G_{gaz}} \Big/ \max\frac{(G_{gaz} - G_{air})}{G_{gaz}}\right)\right]$	[86]
Logarithme de la résistance normalisée	$\log R_{gaz}/\log\sqrt{\sum R_{gaz}^2}$	[30]
Intégrale de la résistance	$\int_0^{15min} R_{gaz}$	[20, 30]
Pente dynamique de la Conductance	dG_{gaz}/dt	[22, 48, 54, 73]

De toutes les méthodes de pré-traitement résumées dans le Tableau II.1 précédent, c'est la conductance relative ou relative fractionnelle qui est la plus couramment utilisée et la plus recommandée [51, 93, 94, 96]. Pour l'expliquer, J. W. Gardner [93] utilise un modèle microscopique établi à partir des mécanismes de conduction du semiconducteur. Ce modèle est donné par la relation Eq. II.6 qui définit la conductance G_{Gaz} du capteur en fonction de la hauteur de barrière Δ du semiconducteur utilisé dans la couche sensible des capteurs.

$$G_{Gaz} = G_{Air}\exp(\Delta) \qquad \textbf{(Eq. II.6)}$$

Comme Δ dépend des cinétiques des réactions avec la surface du semiconducteur, l'étude de la conductance relative ou encore de la conductance relative fractionnelle permettra d'étudier directement le comportement au gaz présent en fonction de sa concentration [54]. Par

exemple, l'utilisation de la conductance relative fractionnelle nous permettra d'obtenir une relation en fonction de la pression partielle du gaz considéré, elle s'exprime sous forme d'une équation polynomiale (Eq. II.7) :

$$\frac{(G_{Gaz} - G_{Air})}{G_{Air}} = \exp(\Delta) - 1 = \alpha[R]^m \qquad \textbf{(Eq. II.7)}$$

Avec $[R]$ la pression partielle du gaz R, m un indice dépendant des propriétés de l'oxyde de métal utilisé et de la température de travail, et α un rapport des taux de réaction qui diffère en fonction du type de capteur et du gaz étudié. Ainsi, le logarithme de cette fonction (Eq. II.7) permet de la linéariser et d'obtenir théoriquement une approche directe de la concentration du gaz étudié :

$$\ln\frac{(G_{Gaz} - G_{Air})}{G_{Air}} = m \cdot \ln[R] + \alpha \qquad \textbf{(Eq. II.8)}$$

Par contre, dans le cas de la conductance fractionnelle, pour arriver au même résultat, il est nécessaire d'utiliser une double fonction logarithmique.

$$\ln\frac{G_{Gaz}}{G_{Air}} \approx \alpha[R]^m \qquad \textbf{(Eq. II.9)}$$

Ces deux méthodes de pré-traitement (conductances relative et relative fractionnelle) qui cependant tiennent compte de la dérive des capteurs ne donnent pas toujours les meilleurs résultats. Par exemple, E. Llobet et al. [48] ont prouvé que l'utilisation d'autres paramètres tenant compte de la partie transitoire de la réponse du capteur offrait la possibilité de discriminer correctement des composés organiques volatiles tels que l'éthanol, le toluène ou le O-xylène.

Pour la caractérisation, nous avons travaillé avec deux variables issues du pré-traitement dans lesquelles les parties dynamique et stabilisée de la réponse de chaque capteur (Figure II.17) sont prises en compte. Ces variables explicatives sont :

- *la conductance stabilisée* : G_{Gaz}. Compte tenu de la réponse temporelle des capteurs en présence des gaz étudiés, nous relevons cette valeur après soixante minutes d'exposition à l'atmosphère considérée.
- *la pente dynamique de la conductance* : $dG_{Gaz}/dt_{1\to 5\,\min}$. Cette valeur est mesurée dans les cinq premières minutes de la réponse temporelle de chaque capteur de la matrice aux différentes atmosphères.

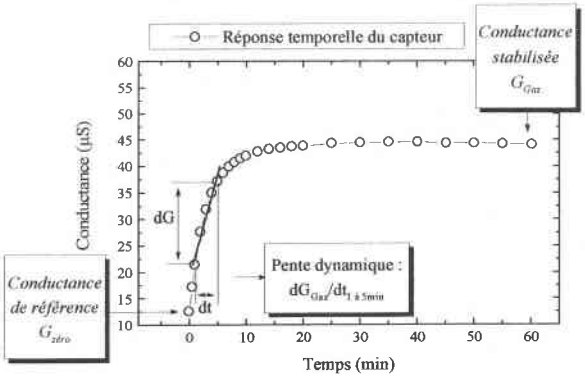


Figure II.17 : Principales variables représentatives utilisées

Ces variables, utilisées au cours de précédentes études en atmosphère sèche, avaient permis d'obtenir de bons résultats pour la détection de R134a et de CO_2 [54]. Cependant, elles ne tiennent pas compte de la dérive des capteurs entre chaque mesure. Nous chercherons alors une association de variables mieux adaptée.

VI.2. Organisation de la base de données

L'étude de chacune des variables choisies prises une à une est une phase indispensable dans le processus de dépouillement des données. Toutefois, elle reste tout à fait insuffisante pour la discrimination et l'identification recherchée. En effet, elle laisse de côté les liaisons pouvant exister entre chacune des variables ainsi que les ressemblances possibles entre les différentes observations, qui sont souvent l'aspect le plus important. C'est pourquoi il est nécessaire que les réponses obtenues pour la matrice de capteurs soient traitées en tenant compte du caractère multidimensionnel par des méthodes de reconnaissances ou d'analyse de données. Pour cela, les différentes réponses obtenues doivent être regroupées en bases de données.

Connaissant les différentes méthodes à utiliser pour le pré-traitement de nos données, nous verrons maintenant comment les organiser sous forme d'une base de données pour l'analyse finale.

Généralement, un tableau de données se présente sous la forme d'un tableau rectangulaire de mesures noté *Tableau individu-variable* ou *individu-caractère* dans lequel les colonnes représentent les p variables à valeurs numériques ou non et les lignes, les n individus sur lesquels ces variables sont mesurées (Figure II.18). Ainsi, l'élément x_{ij} de la base de données correspond à la valeur de la variable j prise par l'individu i.

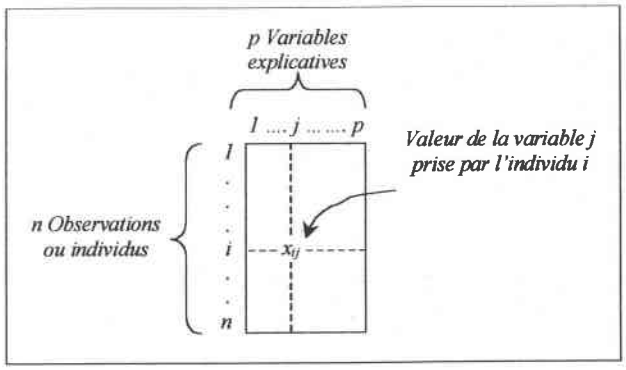


Figure II.18 : Structure de base d'un tableau de données

Dans les bases de données pour les applications à la détection gazeuse, chaque mesure effectuée au cours de la phase de caractérisation de la matrice de capteurs constitue un échantillon gazeux représenté par les variables explicatives numériques issues du pré-traitement. Pour chacun des capteurs de la matrice, une ou plusieurs variables explicatives peuvent être considérées dans une même base de données. Autrement dit, chaque échantillon gazeux noté *individu* ou *observation* sera représenté par *p* variables descriptives.

Pour notre application, les n individus sont les mesures effectuées sous différentes atmosphères durant la caractérisation. Les p variables explicatives sont issues des méthodes de pré-traitement choisies (Tableau II.2).

Tableau II.2 : Tableau de base pour l'analyse de données dans notre application

	Type de mesures	*Variables explicatives*		
		Association de variables explicatives des 6 capteurs utilisées		
		$Var_1^1, Var_2^1 \ldots\ldots\ldots Var_6^1$	$Var_1^2, Var_2^2 \ldots\ldots\ldots Var_6^2$	$Var_1^3, Var_2^3 \ldots\ldots\ldots Var_6^3$
Observations	Air humide			
	R134a			
	CO_2			
	Mélange complexe			

A partir de ce tableau, nous pourrons appliquer différentes méthodes de reconnaissance en vue de la discrimination et l'identification des deux gaz cibles étudiés dans cette application.

VI.3. Analyse de données : Application au nez électronique

D'une façon générale, l'analyse de données permet d'effectuer une étude globale de toutes les variables caractérisant des observations pour mettre en évidence des liaisons, des ressemblances ou des différences entre elles [97]. Pour cela, de nombreuses méthodes existent et sont regroupées en trois familles (Figure II.19) :

- les *méthodes de représentations* fondées sur des plans dans le but d'obtenir une représentation graphique des éléments à décrire dans un espace de dimension réduite.
- les *méthodes de classification* qui effectuent des groupements des observations en familles (classes) hiérarchisées ou non.
- les *méthodes de discrimination* qui cherchent des lois de séparation de classes préétablies.

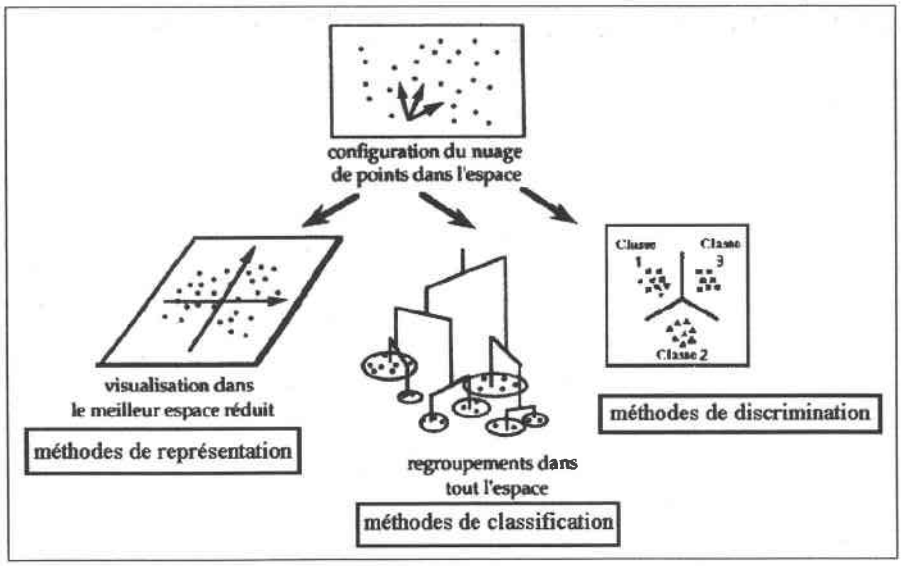


Figure II.19 : Principales familles de méthodes en analyse de données

Dans les applications de type nez électronique, les méthodes d'analyse généralement utilisées appartiennent au très large domaine de la reconnaissance de formes (*Pattern Recognition*, PARC) [5]. En effet, nous résumons dans le Tableau II.3 les différentes

méthodes les plus souvent utilisées par certains fabricants de nez électroniques commerciaux dans plusieurs pays dans le monde [5] : les réseaux de neurones (*Artificial Neural Network*, ANN), l'Analyse en Composantes Principales (ACP), l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD), et plus rarement, des méthodes de classification (*Cluster Analysis*, CA).

Tableau II.3 : Nez électroniques commerciaux et méthodes d'analyses utilisées

Fabricant	*Méthodes d'analyse*
Airsense Analysis Gmbh	*ANN, ACP*
Alpha MOS	*ANN, ACP, AFD*
AromaScan PLC	*ANN*
EEV Ltd. Chemical Sensors Systems	*ANN, ACP, AFD*
Cyrano Sciences Inc	*ACP*
HKR Sensorsysteme GmbH	*ANN, ACP, AFD, CA*
Lennart Electronic Gmbh	*ANN, ACP*
Nordic Sensor Technologies AB	*ANN, ACP*

Ces différentes méthodes sont également celles que l'on retrouve dans la plupart des travaux de recherche dans le cas d'applications très diverses telles que la reconnaissance d'espèces aromatiques [47], d'odeurs environnementales [30], de composés organiques volatils [48], de gaz polluants de l'environnement [86], d'alcools [94], de bières [7], de différentes variétés de cafés [41], ou encore de vins [12], ...

Ces principales techniques d'analyses sont souvent classées en deux groupes de méthodes : les méthodes dites *supervisées*, et les méthodes *non-supervisées* (Tableau II.4). D'une façon générale, on entend par *supervisée*, une méthode pour laquelle les observations sont affectées à un groupe d'appartenance *a priori* connu lors d'une phase d'apprentissage. Ainsi, une comparaison entre les classements *a posteriori*, obtenus à l'issue de cette phase, et ceux définis *a priori* est alors possible permettant d'évaluer les erreurs de classements. La méthode sera dite *non-supervisée* lorsque aucun classement *a priori* n'est effectué.

Tableau II.4 : Différentes méthodes d'analyses de données

Méthodes supervisées	*Méthodes non-supervisées*
Réseaux de Neurones (ANN)	*Classification Hiérarchique (CA)*
Analyse Factorielle Discriminante (AFD)	*Analyse en Composantes Principales (ACP)*

Pour l'analyse de nos observations, nous avons utilisé l'Analyse en Composantes Principales (Annexe I), et pour la représentation et l'affectation à une classe d'échantillons inconnus, l'Analyse Factorielle Discriminante (Annexe II).

VII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le dispositif expérimental conçu et développé pour cette étude afin de procurer aux capteurs des conditions soigneusement contrôlées de flux, de concentration, d'humidité et de température des deux gaz à détecter.

Nous avons montré que, pour notre application, les dispositifs dits de types dynamiques présentent les meilleurs avantages pour l'obtention d'une détection gazeuse fiable. Nous avons proposé une structure expérimentale pour laquelle nous avons ensuite détaillé les deux parties principales le constituant : le système d'humidification et la cellule de mesures.

Pour le système d'humidification, nous avons montré que le choix d'un système à flux divisé, basé sur la saturation de l'air en vapeur d'eau permettait de générer de façon stable et continue les taux d'humidité désirés et cela sans introduire d'interférents supplémentaires.

Pour la cellule de mesures, nous avons conçu une cellule circulaire optimisée en volume afin de fournir les conditions expérimentales identiques pour chaque capteur.

Puis nous avons présenté les protocoles de mesures et les modes opératoires expérimentaux nécessaires à la caractérisation de ces capteurs compte tenu de leurs particularités. Il nous sera alors possible d'effectuer une caractérisation dans de bonnes conditions expérimentales stables, reproductibles et précises.

Enfin, nous avons exposé comment pré-traiter et utiliser les données issues de la caractérisation dans des bases de données, puis les analyser par des méthodes de reconnaissances spécifiques afin d'effectuer la discrimination et l'identification des gaz étudiés ou de leur mélange.

Chapitre III :

CARACTERISATION DES CAPTEURS

Chapitre III : Caractérisation des Capteurs

I. Introduction

Ce chapitre concerne la caractérisation des six capteurs utilisés sous différentes atmosphères gazeuses. Cette caractérisation a principalement deux buts :

- la mise en évidence du bon choix des capteurs pour la détection des gaz cibles en présence de l'humidité à des taux différents,
- la création d'une base de données d'apprentissage pour l'identification d'une atmosphère inconnue composée d'un ou des deux gaz cibles (R134a et CO_2) en présence d'humidité.

Cette procédure de caractérisation consiste donc à étudier, sous les différentes atmosphères possibles, le comportement des capteurs choisis. Ces atmosphères gazeuses sont composées d'air synthétique sec ou humide avec des concentrations variables des deux gaz cibles (R134a et CO_2) allant pour chacun de 0ppm à 1000ppm avec un pas de 200ppm. Nous verrons successivement au cours de ce chapitre le comportement de la matrice de capteurs en présence de l'air humide à différents taux (18% RH à 85% RH), de R134a dans l'air sec puis humide, de CO_2 dans l'air sec et humide, et pour finir, d'un mélange complexe comprenant à la fois du R134a et du CO_2, aussi bien dans l'air sec que dans l'air humide. Cette étude se base sur le comportement temporel des capteurs et plus précisément sur la réponse permanente ainsi que sur la réponse transitoire en fonction de la concentration des gaz cibles et/ou du taux d'humidité relative. Ces deux réponses sont respectivement représentées par la conductance stabilisée mesurée après 60 minutes et la pente dynamique de la conductance prise entre 1 et 5 minutes d'exposition à l'atmosphère gazeuse à caractériser.

La caractérisation est répétée plusieurs fois pour permettre de tester la reproductibilité des mesures et de créer une base d'apprentissage de taille suffisante. Nous présentons et commentons les dérives et les dispersions observées dans chaque cas.

II. Etude du comportement à l'air humide

II.1. Réponse temporelle et grandeurs significatives

Nous avons vu au Chapitre 1 que les capteurs à base de dioxyde d'étain (SnO_2) utilisés pour cette étude sont très influencés par la présence de vapeur d'eau. Aussi, pour mieux connaître l'importance de cette influence, nous avons soumis notre matrice de capteurs à une atmosphère d'air synthétique humide pour plusieurs taux d'humidité relative (18%, 35%, 52%, 68% et 85% à 33°C) en prenant pour gaz de référence l'air synthétique sec. Nous avons observé pour les trois types de capteurs étudiés, des comportements similaires (Figure III.1).

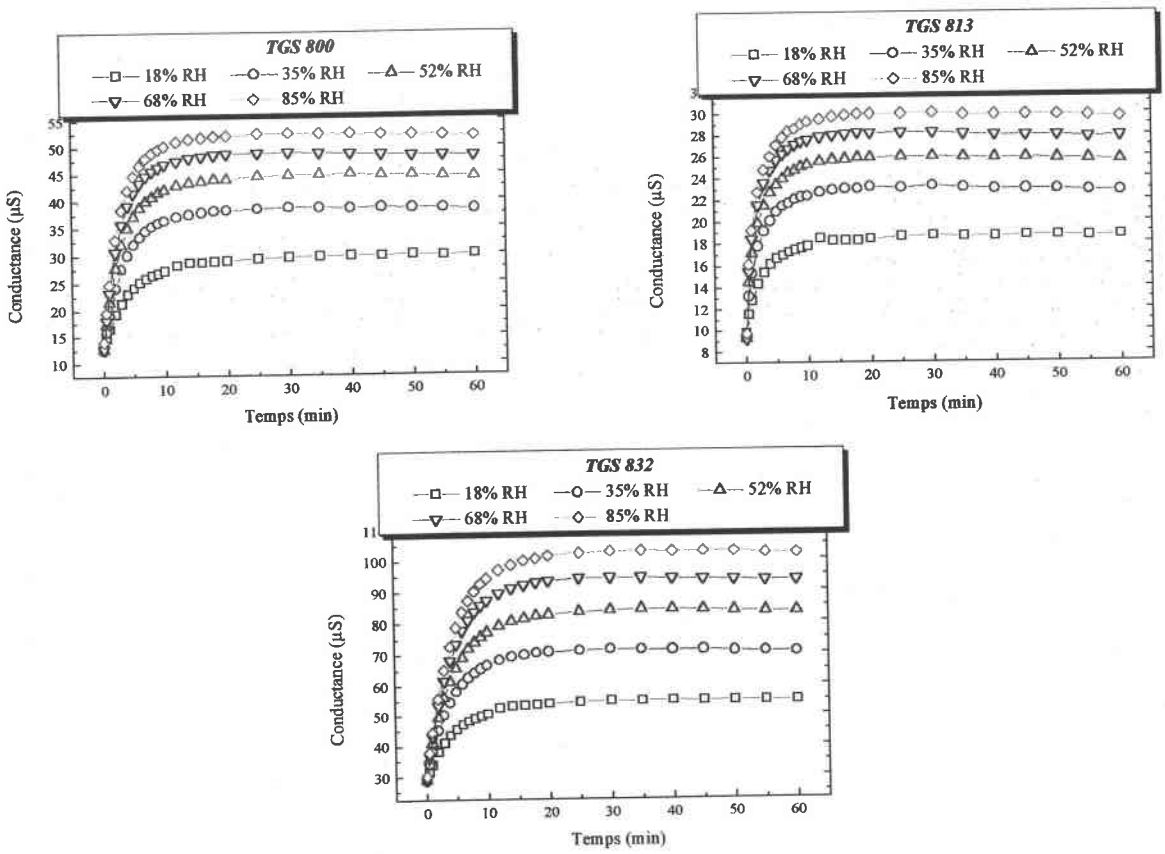


Figure III.1 : Comportement des trois types de capteurs utilisés en présence d'air humide au cours d'une même journée de mesures

Pour chacun des capteurs, la conductance augmente lors de l'introduction de l'air humide et se stabilise à des valeurs différentes en fonction du taux d'humidité appliqué. La

courbe du comportement temporel observé peut être modélisée avec une fonction en double exponentielle [98] décrite par l'équation III.1 suivante :

$$G(t) = G_0 + A_1\left(1 - e^{-t/\tau_1}\right) + A_2\left(1 - e^{-t/\tau_2}\right) \qquad \textbf{(Eq. III.1)}$$

où G_0 correspond à la conductance initiale, A_1 et A_2 des constantes et τ_1 et τ_2 des constantes de temps. Ce type de modélisation est typique de la réponse aux gaz réducteurs des capteurs à base de dioxyde d'étain [54, 99, 100]. Nous présentons un exemple de la modélisation de ce comportement sur les mesures effectuées à l'air humide pour le capteur TGS 800 (Figure III.2).

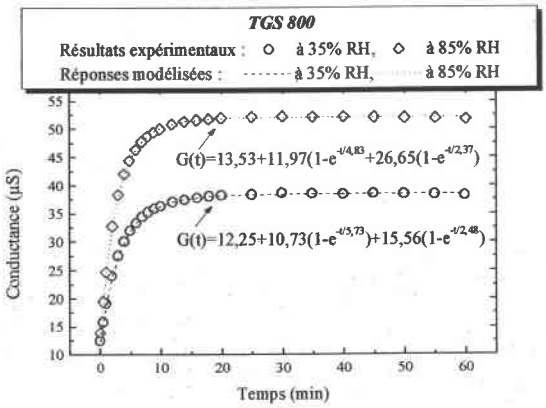


Figure III.2 : Modélisation du comportement observé à l'air humide

Nous avons ensuite étudié les réponses permanentes et dynamiques des différents capteurs de la matrice. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la conductance stabilisée après 60 minutes d'exposition au gaz pour les capteurs en fonction du taux d'humidité relative de l'air. Pour chacun des trois types de capteurs de la matrice, la conductance stabilisée augmente également avec le taux d'humidité appliqué (Figure III.3-a). Dans la gamme d'humidité étudiée, cette évolution de la conductance stabilisée peut être modélisée par une relation non linéaire similaire à l'équation III.2 suivante :

$$G = B_1 \cdot [RH]^{\alpha} \qquad \textbf{(Eq. III.2)}$$

où B_1 et α sont des constantes dépendantes du type de capteur mais aussi du gaz à détecter, et $[RH]$ est le taux d'humidité. Cette équation correspond également à celle donnée par le constructeur pour définir la conductance stabilisée du capteur en fonction de la concentration $[C]$ d'un gaz réducteur [61].

Comme l'humidité de l'air a un effet réducteur sur la couche sensible des capteurs, nous la considérerons comme un gaz interférent à part entière dans notre étude.

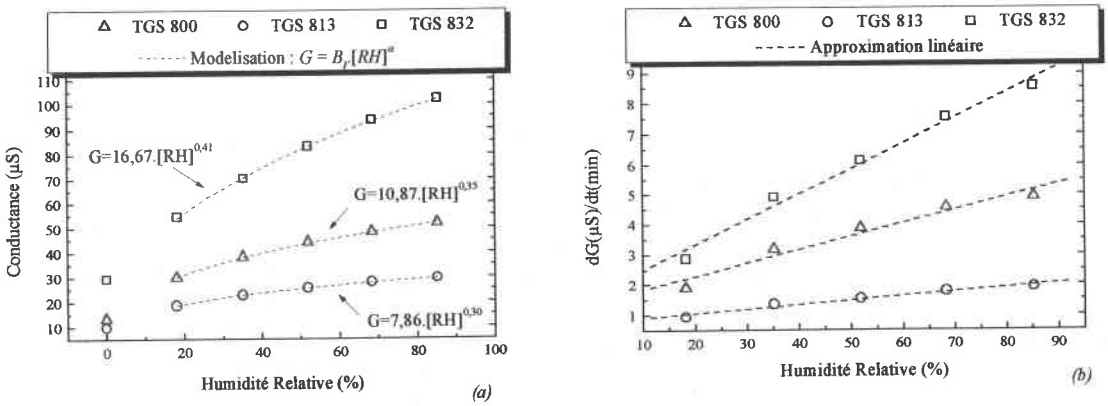


Figure III.3 : Réponses des trois types de capteurs pour des humidités différentes : a) conductance stabilisée, b) pente dynamique

Ensuite, nous avons étudié l'évolution de son comportement pour la pente dynamique de la conductance mesurée dans les cinq premières minutes de la réponse temporelle des capteurs. Dans ce cas, nous obtenons également pour les trois types de capteurs une augmentation de la pente de la conductance en fonction du taux d'humidité relative appliqué (Figure III.3-b).

Ces deux grandeurs déduites de la réponse temporelle des capteurs présentent une variation significative en fonction du taux d'humidité appliqué. On peut les considérer comme représentatives des comportements observés à l'air humide.

II.2. Dérive et dispersion

Pour cette étude à l'air humide, les mesures ont été effectuées à de nombreuses reprises. Ainsi, nous avons pu apprécier la reproductibilité des réponses des capteurs.

II.2.1 Dérive à court terme et à long terme

Deux sortes de dérives sont principalement mises en évidence : la dérive à court terme et la dérive à long terme. La dérive à court terme se produit entre deux mesures effectuées dans une même journée. Elle est généralement observée sur la valeur initiale de la

conductance. En effet, pour une journée de mesures pendant laquelle les capteurs sont soumis à un cycle d'air humide pendant une heure entrecoupé chaque fois d'air sec (une heure), nous avons relevé pour chaque capteur de la matrice la valeur de la conductance à l'air sec juste avant l'introduction de l'air humide. Nous n'avons observé dans ce cas qu'un très faible décalage des valeurs de cette conductance (Figure III.4-a).

Nous pouvons donc dire qu'en absence d'autres gaz, l'humidité de l'air n'introduit pas, à court terme, de modifications importantes au niveau de la structure de la couche sensible des capteurs et que le temps de régénération à l'air sec (une heure) entre chaque mesure est suffisant.

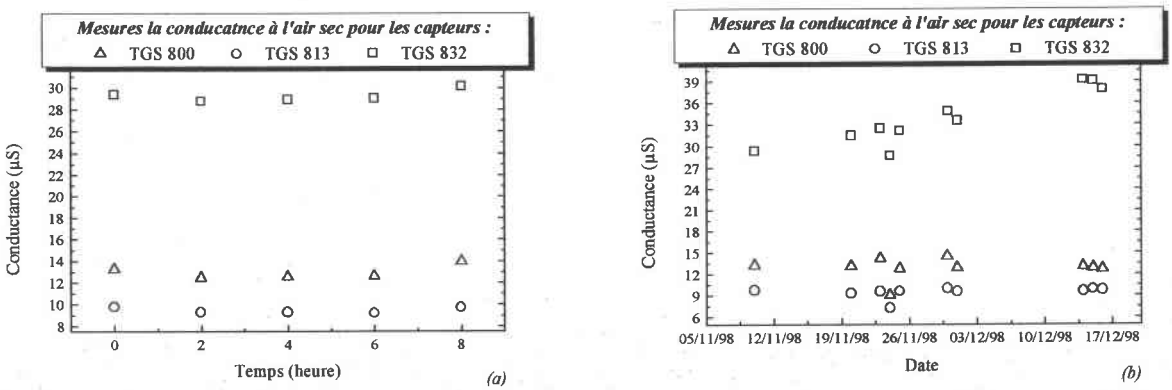


Figure III.4 : Dérive des trois types de capteurs pendant les mesures à l'air humide : a) à court terme, b) à long terme

La dérive à long terme est définie à partir de la conductance à l'air sec prise au début de chaque journée de mesures. Sur toute la période de caractérisation nous observons à l'air humide une dérive très faible pour les capteurs de type TGS 813 et TGS 800. Pour le TGS 832, cette dérive est nettement plus importante (Figure III.4-b).

II.2.2 Dispersion des réponses

Compte tenu des faibles effets de dérive constatés, nous avons étudié la dispersion des mesures afin d'apprécier la reproductibilité des différents capteurs. Les mesures concernant l'étude du comportement à l'air humide ont été répétées une dizaine de fois dans des conditions expérimentales identiques. Ainsi, pour la conductance stabilisée et la pente dynamique de la conductance de chaque type de capteur, nous obtenons les résultats suivants présentés sous forme d'histogrammes et montrant une répartition gaussienne des mesures.

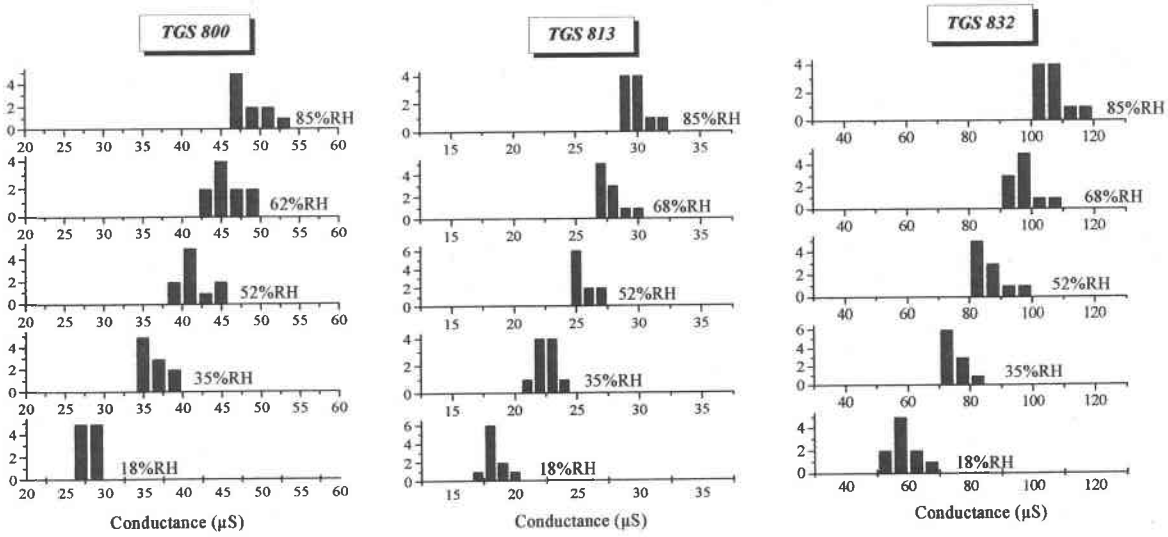


Figure III.5 : Dispersion de la conductance stabilisée à l'air humide mesurée pour les trois types de capteurs

Pour la conductance stabilisée, nous pouvons dire que l'effet de dérive observé précédemment ne modifie que très peu la réponse à l'air humide (Figure III.5). Les différentes mesures effectuées se groupent bien autour d'une valeur moyenne de la conductance, laquelle augmente en fonction du taux d'humidité appliqué.

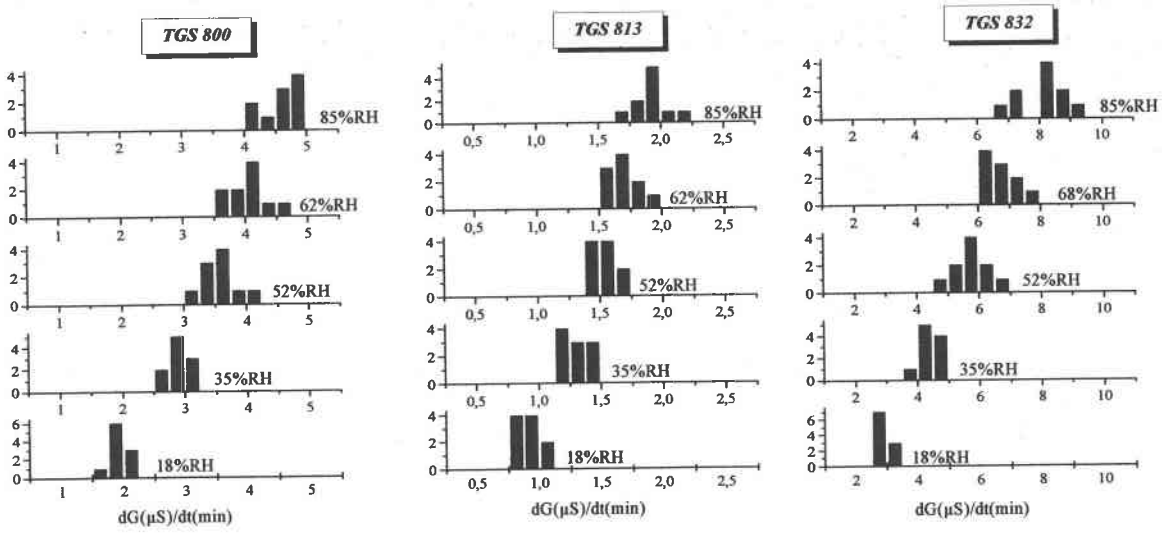


Figure III.6 : Dispersion de la pente de la conductance mesurée sur les trois types de capteurs étudiés en présence d'air humide

La pente dynamique de la conductance (Figure III.6), présente une dispersion un peu plus importante que dans le cas de la conductance stabilisée autour d'une valeur moyenne qui croît distinctement avec le taux d'humidité appliqué.

La reproductibilité et la variation notable de la valeur moyenne de ces deux grandeurs en fonction du taux d'humidité appliqué permettent de les utiliser dans un processus de discrimination et d'identification des gaz en atmosphère humide.

III. Etude du comportement au R134a

Pour l'étude du comportement en présence de R134a, nous avons considéré deux atmosphères : le R134a dans l'air sec et le R134a dans l'air humide. Pour chacune de ces atmosphères, nous étudierons le comportement temporel de la matrice de capteurs en fonction de la concentration de gaz appliquée ainsi que l'évolution de ses réponses permanente puis dynamique. La gamme de concentrations utilisée sera de 200ppm à 1000ppm dans l'air synthétique par pas de 200ppm.

III.1. Le R134a dans l'air sec

III.1.1 Réponse temporelle

Dans cette étude, le gaz de référence, introduit dans la cellule pendant une heure avant chaque mesure au gaz cible, est l'air sec. Pour chacun des capteurs, nous obtenons le même type de réponse, représentée par celle du TGS 800 sur la Figure III.7.

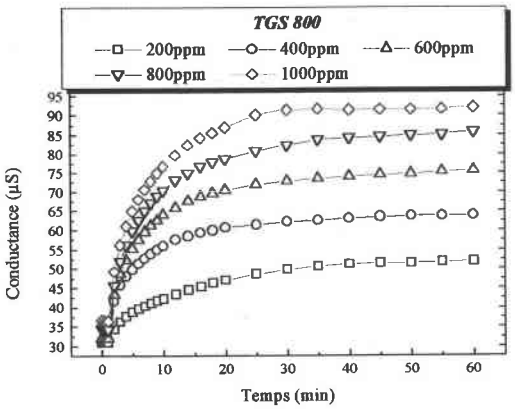


Figure III.7 : Comportement du TGS 800 au R134a dans l'air sec

Sur cette Figure III.7, nous constatons que la conductance du capteur augmente lorsque le gaz est introduit dans la cellule de mesures (réponse dynamique) puis se stabilise (réponse permanente). Ce comportement, pouvant être modélisé par une fonction en double exponentielle (Eq. III.1), est typique d'un gaz réducteur [101].

A l'aide de la fonction de modélisation, nous avons cherché à réduire le temps d'exposition au gaz en estimant la réponse stabilisée du capteur par approximation (Figure III.8).

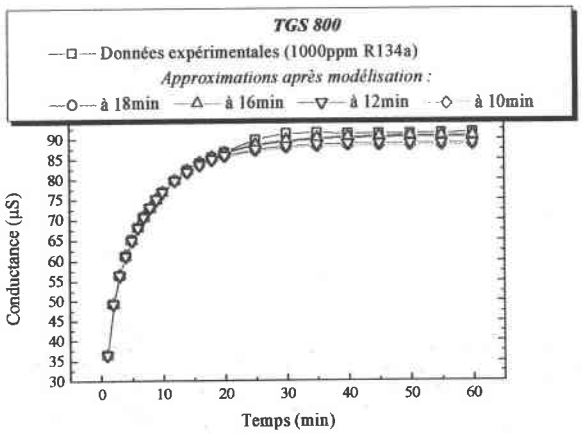


Figure III.8 : Courbes approchées pour différents intervalles de temps

Dans l'intervalle de temps (0-12 min), nous sommes capable d'estimer la réponse stabilisée, obtenue expérimentalement à 60 minutes [102], avec une erreur de moins de 3% (Tableau III.1).

Tableau III.1 : Estimation de la réponse stabilisée et erreur relative

Intervalle de modélisation de la réponse	*Erreur d'estimation à 60 minutes (%)*
18 minutes	0,8
16 minutes	1,1
12 minutes	2,9
10 minutes	3,5

La performance de cette estimation, 12 minutes au lieu de 25 minutes (estimation obtenue au cours de travaux précédents [54]), est essentiellement due à l'optimisation effectuée sur la cellule de mesures (flux laminaire, volume).

III.1.2 Réponses permanente et dynamique

Nous avons ensuite étudié la variation de la réponse permanente de la matrice de capteurs : la valeur stabilisée de la conductance. Pour les différents capteurs étudiés, cette valeur montre une augmentation en fonction de la concentration de gaz introduit dans la cellule. La Figure III.9-a présente la variation observée pour le TGS 800.

Il s'agit là d'un comportement typique de ces capteurs pour un gaz réducteur comme l'est le R134a. Cette variation, très significative de la conductance stabilisée du capteur, suit donc la loi non linéaire citée précédemment [61, 93] :

$$G = B_2 \cdot [C]^{\alpha} \qquad \textbf{(Eq. III.3)}$$

où B_2 et α sont des constantes dépendantes à la fois du capteur et du gaz considéré et $[C]$ est la concentration du gaz étudié.

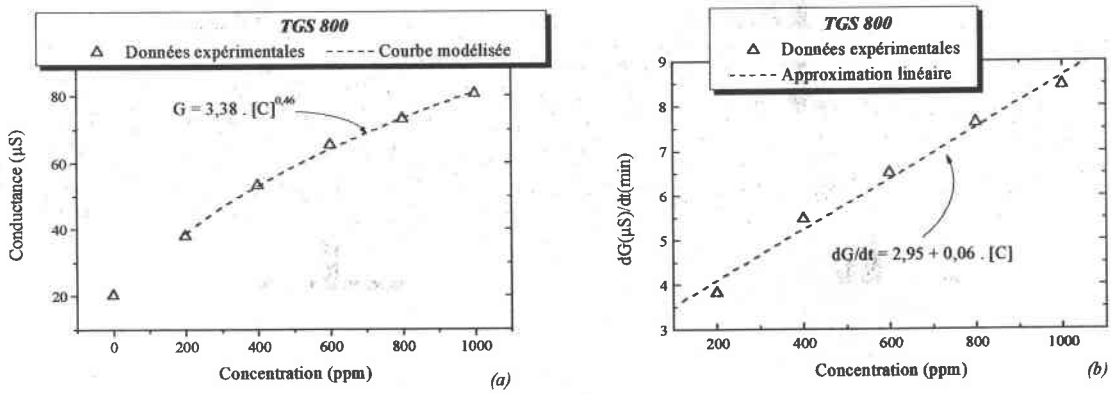


Figure III.9 : Réponse du TGS 800 en fonction de la concentration de R134a dans l'air sec : a) conductance stabilisée, b) pente dynamique

Nous avons ensuite étudié la réponse dynamique des capteurs sous forme de la pente dynamique de la conductance prise entre 1 et 5 minutes Pour chacun des capteurs nous observons encore le même type de comportement : la valeur de la pente augmente en fonction de la concentration de R134a (Figure III.9-a).

La variation de la pente suit un comportement quasi linéaire en fonction de la concentration $[C]$ de gaz. Cette variation est similaire à celle observée à l'air humide mais reste toutefois dans une gamme de valeurs différentes. ***Son étude pourrait s'avérer***

intéressante en vue de l'estimation rapide de la concentration de R134a dans une atmosphère sèche [22].

Nous avons répété ces mesures plusieurs fois, ainsi, nous avons pu observer la bonne reproductibilité de nos capteurs. Nous présentons pour le capteur TGS 800 la dispersion observée pour sa conductance stabilisée (Figure III.10-a) et la pente dynamique de sa conductance (Figure III.10-b) en fonction des différentes concentrations de gaz appliquées. Pour chacune de ces concentrations, les différentes mesures effectuées se regroupent autour d'une valeur moyenne avec une dispersion faible. Aussi bien pour la conductance stabilisée que pour la pente dynamique de la conductance, cette valeur augmente avec la concentration de R134a.

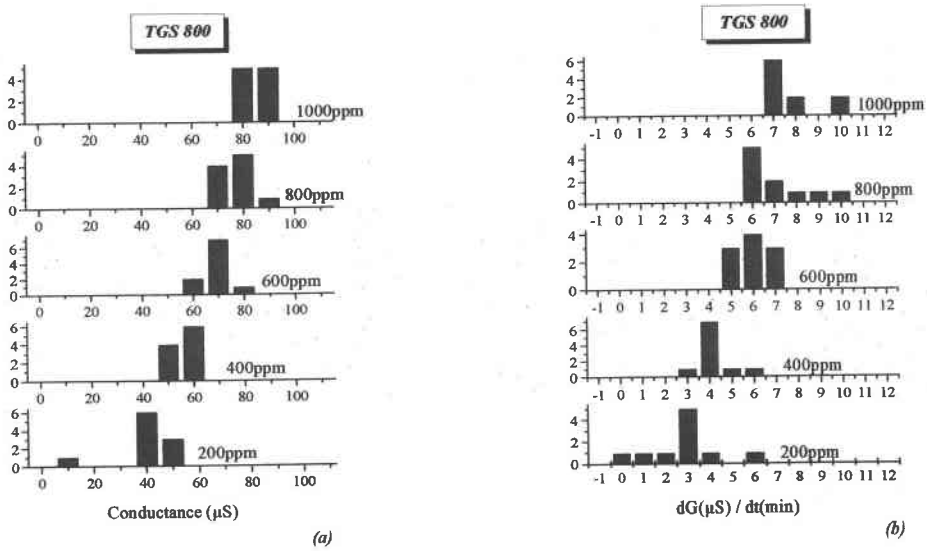


Figure III.10 : Dispersion de la réponse du capteur TGS 800 au R134a dans l'air sec : a) conductance stabilisée, b) pente dynamique

Compte tenu des dispersions gaussiennes observées, la conductance stabilisée semble très peu influencée par les dérives du capteur (Figure III.10-a). Toutefois ces dérives se retrouvent sur la dispersion plus importante des pentes dynamiques (Figure III.10-b).

D'une façon générale, les différentes mesures obtenues dans cette atmosphère sont assez reproductibles pour être utilisées dans la base de données d'apprentissage du système. Avant d'aborder les réponses obtenues pour ce gaz en présence d'humidité, nous voulons souligner l'importance du contrôle de la température du gaz tel qu'elle a été abordée au Chapitre I.

III.1.3 Influence de la température du gaz

Nous avons observé l'évolution de la conductance stabilisée des capteurs dans la gamme de température 30°C - 50°C, dans deux atmosphères différentes : air sec et R134a dans l'air sec.

Pour chaque capteur de la matrice, un comportement similaire est observé. Nous présentons l'évolution obtenue pour le TGS 800 en fonction de la température du gaz appliquée d'abord dans une atmosphère contenant uniquement de l'air sec (Figure III.11-a), puis dans une atmosphère contenant 600ppm de R134a dans l'air sec (Figure III.11-b).

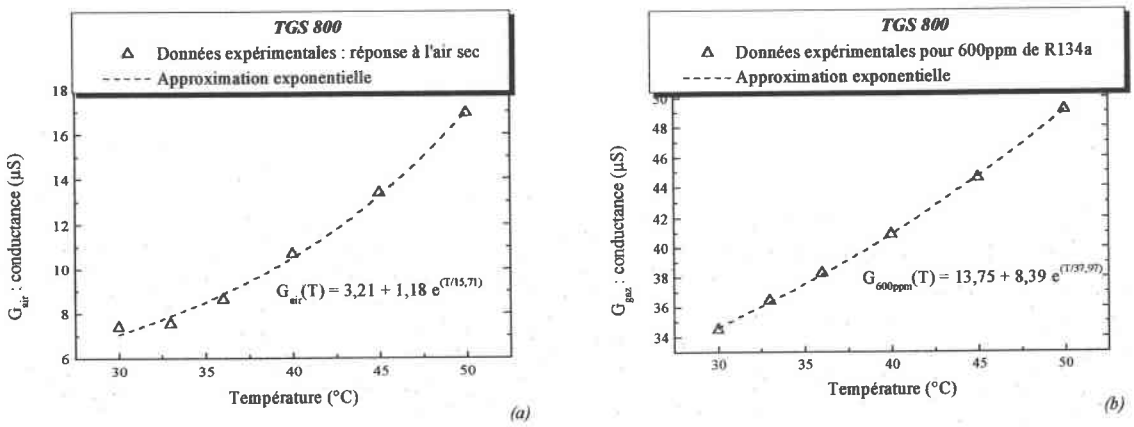


Figure III.11 : Influence de la température du gaz : a) à l'air sec, b) au R134a dans l'air sec

Nous constatons que la conductance du capteur augmente avec la température de l'effluent gazeux pour les deux atmosphères considérées. Nous avons modélisé cette variation par une loi exponentielle donnée par la relation III.4 suivante :

$$G(T) = G_1 + A_1 \cdot e^{\left(T/T_1\right)} \qquad \textbf{(Eq. III.4)}$$

où G_1 et A_1 sont deux constantes dépendantes du capteur et de l'atmosphère considérée, et T_1 est une constante de température. Nous voyons ici que la variation de la température de l'effluent gazeux introduit une dérive non-linéaire de la réponse du capteur. L'étude de la simple différence de conductance (G_{Gaz}-G_{air}) entre les mesures au R134a dans l'air sec G_{Gaz} et celles effectuées à l'air sec pur G_{air}, ne nous permet pas de nous affranchir correctement de cette influence (Figure III.12-a).

En fait, la variation de la température du gaz provoque une modification de la sensibilité (G_{Gaz}/G_{air}) du capteur à ce gaz (Figure III.12-b). Aussi, la dérive introduite en cas de variation de la température de l'effluent gazeux pendant la mesure peut difficilement être corrigée en utilisant des méthodes classiques de pré-traitement.

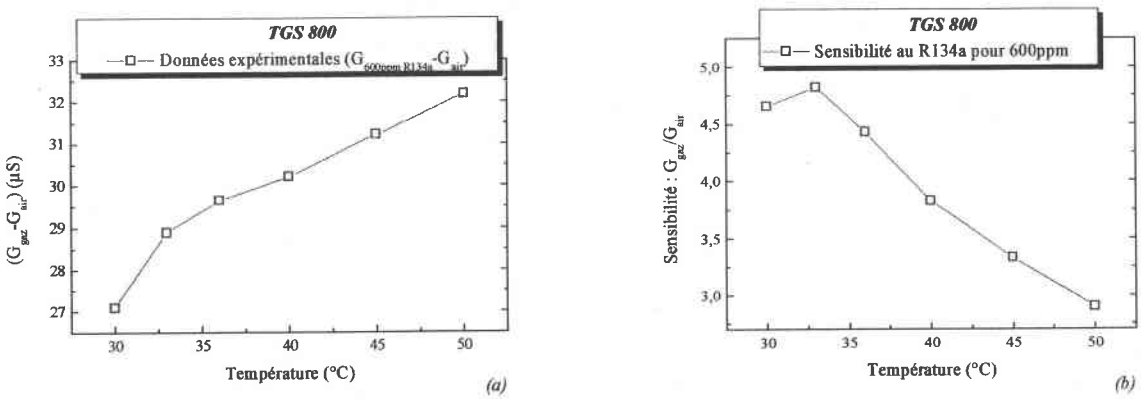


Figure III.12 : Effet de la température du gaz sur : a) la conductance relative du capteur au R134a dans l'air sec, b) la sensibilité du capteur au R134a dans l'air sec

La température de l'effluent gazeux doit donc être soigneusement contrôlée pour garantir à la matrice de capteurs les meilleures conditions de détection possibles. ***Cependant, pour une application dans une atmosphère où la température n'est pas correctement contrôlée, elle devra être prise en compte comme un paramètre interférent au même titre que le taux d'humidité de l'air*** [76, 92]. Dans le cas de nos travaux, toutes les mesures sont effectuées à une température du gaz maintenue constante à 33°C.

III.2. Le R134a dans l'air humide

Pour cette étude deux procédures ont été abordées : l'introduction de R134a dans une atmosphère d'air humide, et l'introduction simultanée de R134a et d'humidité dans de l'air synthétique sec.

III.2.1 Introduction du R134a dans l'air humide

Ici, le gaz de référence est l'air humide dont le taux d'humidité reste constant pendant tout le cycle de mesures au cours duquel les différentes concentrations de gaz seront étudiées. On change ensuite le taux d'humidité, et on recommence un cycle de concentration variable

de R134a. Les réponses temporelles obtenues sont similaires pour chacun des capteurs et pour tous les taux d'humidité appliqués (18%, 35%, 52%, 68%, 85% RH) (Figure III.13).

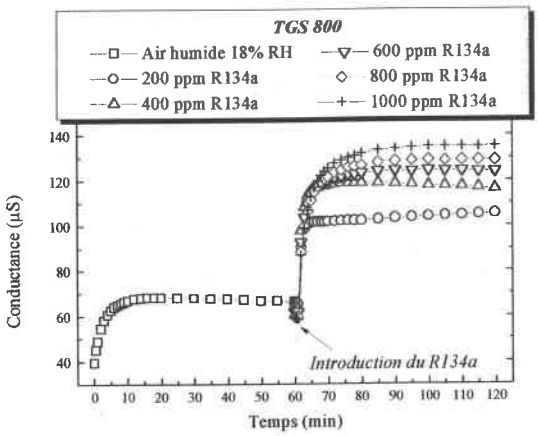


Figure III.13 : Comportement en présence d'air humide dans lequel on introduit du R134a

Comme en atmosphère sèche, lors de l'introduction du R134a, la conductance du capteur augmente puis tend à se stabiliser. Nous avons pour cette procédure une association de deux comportements réducteurs : le premier dû à l'introduction d'humidité, et le second à l'ajout du R134a. Il s'agit en fait des deux types de comportements sous forme de double exponentielle (Eq. III.1) que nous avons pu observer et discuter précédemment [31, 92].

Ces comportements se retrouvent généralement pour chaque taux d'humidité et concentration de gaz étudiées. Toutefois, nous avons observé que dans le cas d'un taux d'humidité relative élevé (85% RH) dans l'air, la réponse aux basses concentrations de R134a (200ppm et 400ppm), pour les trois types de capteurs étudiés, est masquée (Figure III.14).

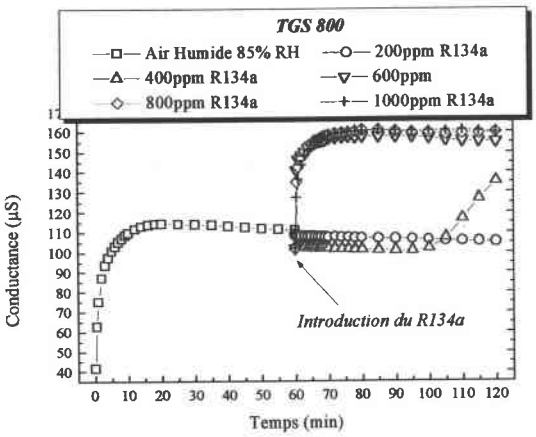


Figure III.14 : Comportement au R134a dans une atmosphère contenant de l'air humide (85% RH)

Nous notons également que pour les concentrations au delà de 600ppm de R134a, pour ce fort taux d'humidité, les réponses obtenues sont très proches faisant penser à un effet de saturation de la couche sensible des capteurs : l'humidité de 85% RH prend donc une grande part de la réponse et réduit la distinction entre les concentrations.

Nous soulignerons à nouveau que dans une pièce où l'atmosphère est conditionnée, l'humidité est généralement comprise entre 35% et 70% RH pour garantir un certain confort. Dans ce cas, la détection de R134a en utilisant cette matrice de capteurs, reste tout à fait possible dans la gamme de concentrations étudiée.

Sur la Figure III.15-a nous présentons le comportement de la conductance stabilisée en fonction de la concentration de gaz pour chacun des taux d'humidité étudiés. Nous trouvons que la valeur de la conductance stabilisée pour chacun des capteurs augmente en fonction de la concentration de gaz et de l'humidité de l'air. En plus, pour des taux d'humidité supérieurs à 18% RH, ces différentes valeurs de conductances sont très proches quelle que soit la concentration de R134a étudiée. La présence d'humidité de plus de 18% RH réduit donc la variabilité de la réponse des capteurs aux concentrations étudiées de R134a. La quantification du R134a en présence d'humidité sera rendue plus difficile qu'en atmosphère sèche.

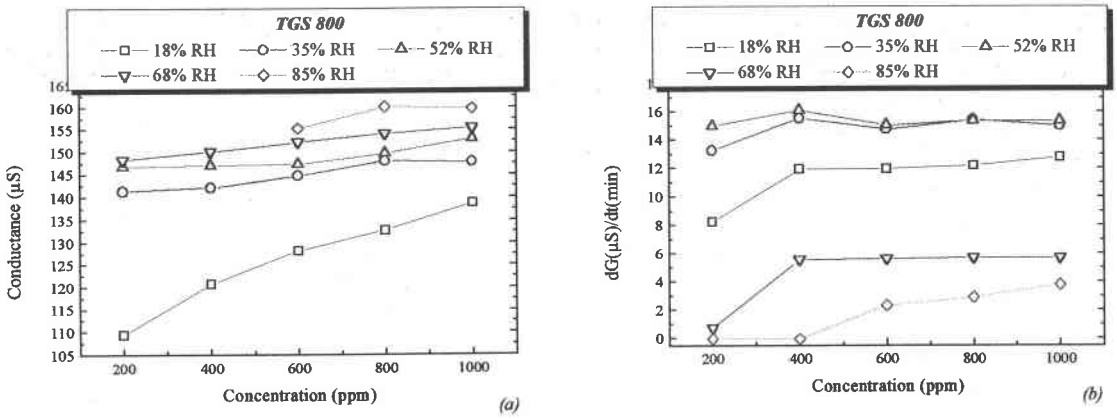


Figure III.15 : Réponse du TGS 800 au R134a dans l'air humide : a) conductance stabilisée, b) pente dynamique

En ce qui concerne la pente dynamique de la conductance, nous observons également une augmentation de sa valeur en fonction de la concentration, quels que soient les taux d'humidité appliqués (Figure III.15-b).

En fait, entre 200ppm et 400ppm de gaz pour tous les taux d'humidité, cette grandeur augmente brusquement. Puis, entre 400ppm et 1000ppm de gaz, sa variation est beaucoup

plus faible et reste quasiment nulle pour chacune des concentrations étudiées contrairement aux résultats obtenus en atmosphère sèche (Figure III.9). L'humidité de l'air a donc également une influence sur la pente dynamique de la conductance de chaque capteur dans une atmosphère contenant du R134a. Nous remarquons aussi que l'influence observée pour une même concentration de gaz ne respecte pas d'ordre de variation précis en fonction du taux d'humidité appliqué.

Dans les gammes de concentration et d'humidité considérées, les mesures ont été effectuées plusieurs fois. A l'issue de ces mesures, nous avons pu observer une dégradation des réponses et des capteurs, sans aucun doute due à une exposition des capteurs trop prolongée à des taux d'humidité élevés. En effet, comme nous l'avons mentionné au Chapitre I, l'utilisation de ces capteurs dans une atmosphère ayant un taux d'humidité supérieur à 80% est à proscrire pour éviter leur dégradation [51].

Pour la suite de ce travail, nous avons dû travailler avec une nouvelle série de capteurs du même type que les précédents. Pour éviter à nouveau leur dégradation, nous avons, dans notre gamme de travail, supprimé le taux d'humidité de 85% RH. Seuls les taux de 18%, 35%, 52% et 68% RH (à 33°C) seront traités, car ils restent dans une gamme raisonnable d'humidité dans une atmosphère conditionnée.

Ces nouveaux capteurs ont d'abord été soumis aux différentes atmosphères précédemment étudiées, et nous avons ainsi contrôlé les divers comportements observés mais également vérifié l'interchangeabilité de la matrice, avant de poursuivre cette étude pour le second mode d'introduction.

III.2.2 Introduction simultanée du R134a et de l'humidité

Pour ce mode d'introduction, le gaz de référence considéré est l'air sec. L'humidité et le R134a sont ensuite introduits simultanément. Dans ce cas, pour chaque journée de mesures le taux d'humidité appliqué reste constant, et la concentration de gaz varie dans la gamme 200ppm-1000ppm. Le comportement des différents capteurs est similaire quel que soit le taux d'humidité appliqué. Nous présentons sur la Figure III.16 les réponses obtenues pour le capteur TGS 800 pour 18% RH et les différentes concentrations de R134a.

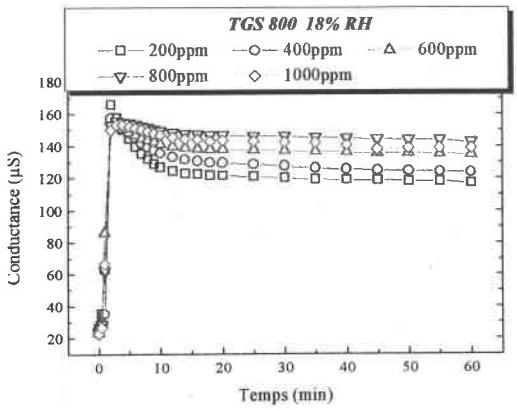


Figure III.16 : Comportement du TGS 800 lors d'une introduction simultanée de R134a et d'air humide

Ce comportement est de type réducteur. A l'introduction simultanée des deux gaz, nous observons une brutale augmentation de la conductance du capteur, puis une stabilisation vers une valeur qui diffère en fonction de la concentration de gaz et du taux d'humidité considéré. En fait, cette valeur stabilisée augmente en fonction de la concentration de gaz (Figure III.17-a). Toutefois, comme pour le mode d'introduction précédent, la variabilité de la conductance en fonction de la concentration de R134a est réduite par rapport à celle obtenue pour les mesures en atmosphère sèche. Ceci s'observe d'autant plus que le taux d'humidité augmente. ***Nous dirons donc que la présence d'humidité réduit la sensibilité du capteur à la concentration de R134a appliquée. Par rapport au mode d'introduction précédent, la réduction de sensibilité est moins prononcée, ainsi la plage de variation des capteurs est ici légèrement différente mais reste dans une gamme de valeurs similaire.***

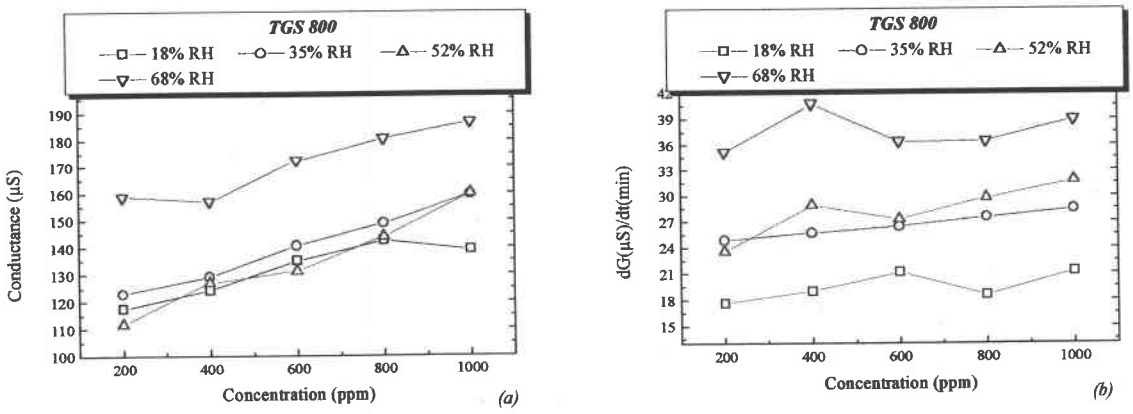


Figure III.17 : Réponse du TGS 800 en fonction de la concentration de R134a dans l'air humide (introduction simultanée) : a) conductance stabilisée, b) pente dynamique

Nous avons ensuite étudié l'évolution de la pente dynamique de la conductance dans cette atmosphère, qui est similaire pour tous les capteurs. Nous observons comme précédemment une augmentation de sa valeur en fonction de la concentration de gaz appliqué, mais cependant, les valeurs obtenues sont très peu différentes entre elles pour une même concentration de gaz (Figure III.17-b).

III.2.3 Dispersion et dérive

Ces deux différents types de mesures effectuées à l'air humide ont été répétés plusieurs fois, et nous avons ainsi pu observer d'assez bonnes reproductibilités des comportements de chaque capteur. La répartition des mesures effectuées dans les mêmes conditions expérimentales (taux d'humidité et concentration de gaz) est gaussienne : les mesures se regroupent vers une valeur moyenne unique en fonction de la concentration appliquée aussi bien pour la conductance stabilisée que pour la pente dynamique. Nous montrons sur la Figure III.18 le résultat obtenu pour de faibles taux d'humidité (jusqu'à 35% RH). Comme nous l'avons souligné précédemment il y a une très faible distinction entre les mesures aux différentes concentrations de gaz à la fois pour la conductance stabilisée (Figure III.18-a) et la pente dynamique (Figure III.18-b). L'humidité réduit la variabilité des réponses de ces capteurs en présence de R134a.

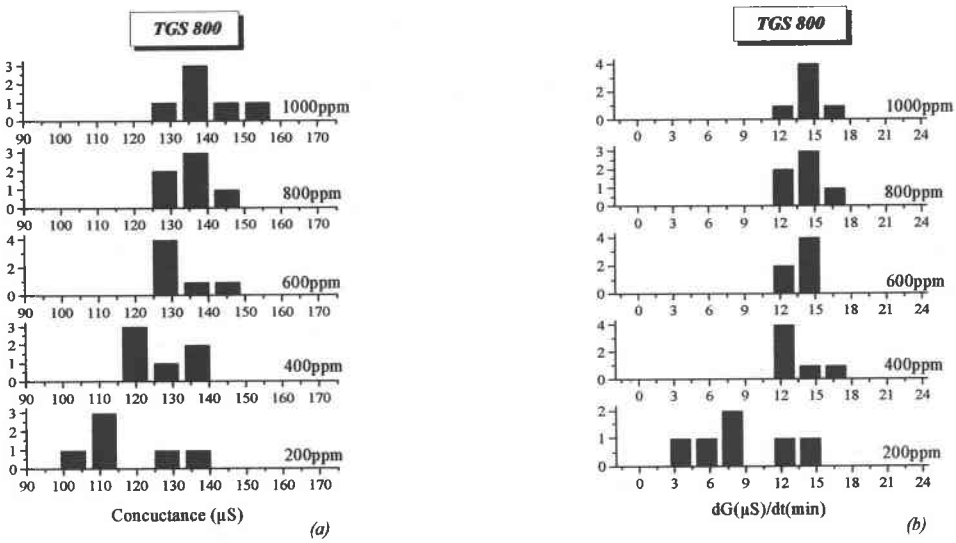


Figure III.18 : Dispersions des mesures pour le TGS 800 au R134a dans l'air humide pour de faibles taux d'humidité : a) conductance stabilisée, b) pente dynamique de la conductance

Pour ces mesures nous observons des dispersions en partie dues à la dérive à long terme des capteurs survenue au cours des mesures dans cette atmosphère. Cette dérive observée sur la conductance à l'air sec avant chaque journée de mesures est plus ou moins forte en fonction du type de capteur étudié et du mode d'introduction. Nous présentons celle observée pour chacun des modes d'introduction étudiés (Figure III.19).

Pour une atmosphère de R134a introduit dans l'air humide à plusieurs taux d'humidité et aux différentes concentrations de gaz, la dérive à long terme a été étudiée pendant une durée d'environ deux mois et demi (Figure III.19-a). On observe deux groupes de mesures séparés d'un espace correspondant à une période de repos. Pour chaque groupe, la dérive est assez faible, par contre, on observe une différence notable de la valeur moyenne entre les deux groupes. Une trop longue période d'inactivité des capteurs introduit une forte dérive de la réponse de ces capteurs.

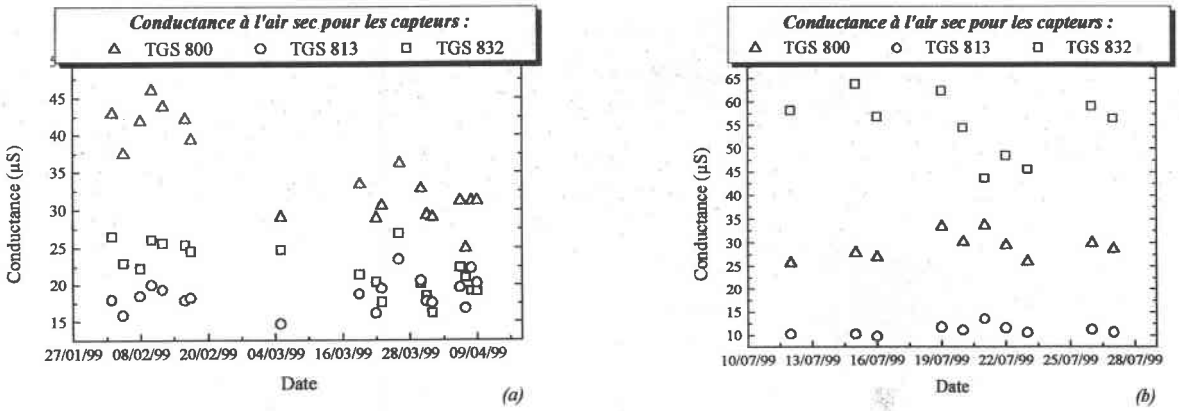


Figure III.19 : Dérive à long terme des capteurs pendant les séries de mesures au R134a dans l'air humide : a) introduction du R134a dans l'air humide, b) introduction simultanée

Dans le cas de l'introduction simultanée du R134a et de l'air humide, la dérive à long terme observée pour la conductance à l'air sec est également très faible pour les capteurs étudiés (Figure III.19-b).

Nous avons également étudié la dérive à court terme de la conductance à l'air au cours de mesures effectuées pour les deux modes d'introduction choisis. Pour tous les capteurs, elle est similaire à celle présentée sur la Figure III.20 suivante. Toutefois contrairement à la dérive

à long terme, cette dérive à court terme diffère pour les modes d'introduction choisis et donc en fonction du gaz de référence.

Pour les mesures effectuées en introduisant le R134a dans l'air humide, nous constatons une légère dérive à court terme du même type pour chacun des taux d'humidité appliqués : la conductance à l'air diminue (Figure III.20-a).

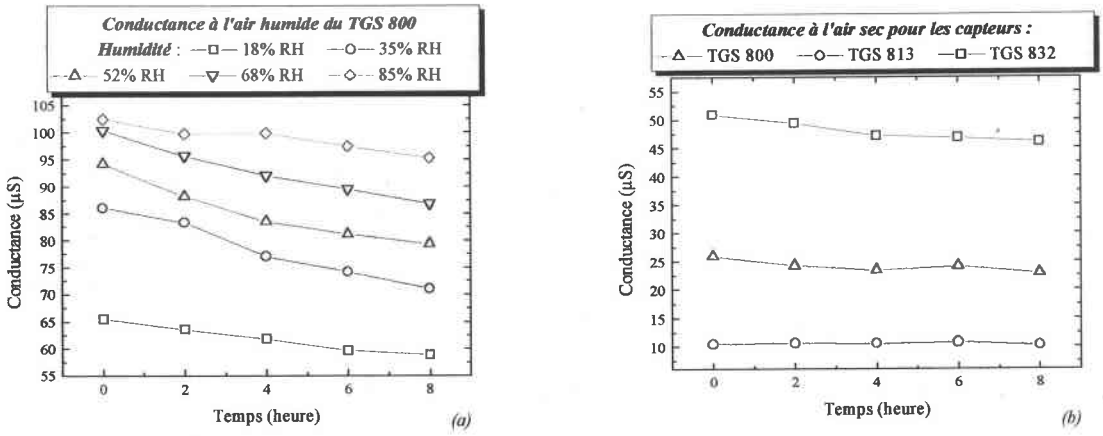


Figure III.20 : Dérive à court terme de la conductance à l'air des capteurs avant une mesure au : a) R134a introduit dans l'air humide, b) R134a introduit simultanément avec l'humidité

Dans le cas de l'introduction simultanée, la dérive est cette fois beaucoup plus faible (Figure III.20-b) : pour chacun des capteurs, la conductance à l'air sec reste stable. La dérive à court terme de la conductance à l'air des capteurs est donc moins importante en prenant comme gaz de référence l'air sec au lieu de l'air humide.

IV. Etude du comportement au CO_2

Comme pour le R134a, deux atmosphères principales ont été considérées : le CO_2 dans l'air sec et le CO_2 dans l'air humide. La gamme de concentrations de CO_2 utilisée est de 200ppm à 1000ppm dans l'air synthétique par pas de 200ppm.

IV.1. Le CO_2 dans l'air sec

IV.1.1 Réponse temporelle

Nous observons, lors de l'introduction du gaz, une réponse assez faible pour les capteurs de type TGS 832 et TGS 800 et pratiquement nulle pour les capteurs TGS 813 (Figure III.21).

D'une façon générale, les réponses observées pour les TGS 800 et TGS 832 se présentent en deux parties :

- la première partie au cours de laquelle la conductance du capteur augmente (cinq premières minutes),
- la seconde partie pour laquelle la conductance diminue avant de se stabiliser.

Ce comportement en pic est retrouvé dans toutes les mesures faites dans une atmosphère de CO_2 dans l'air sec ; il caractérise la présence de CO_2.

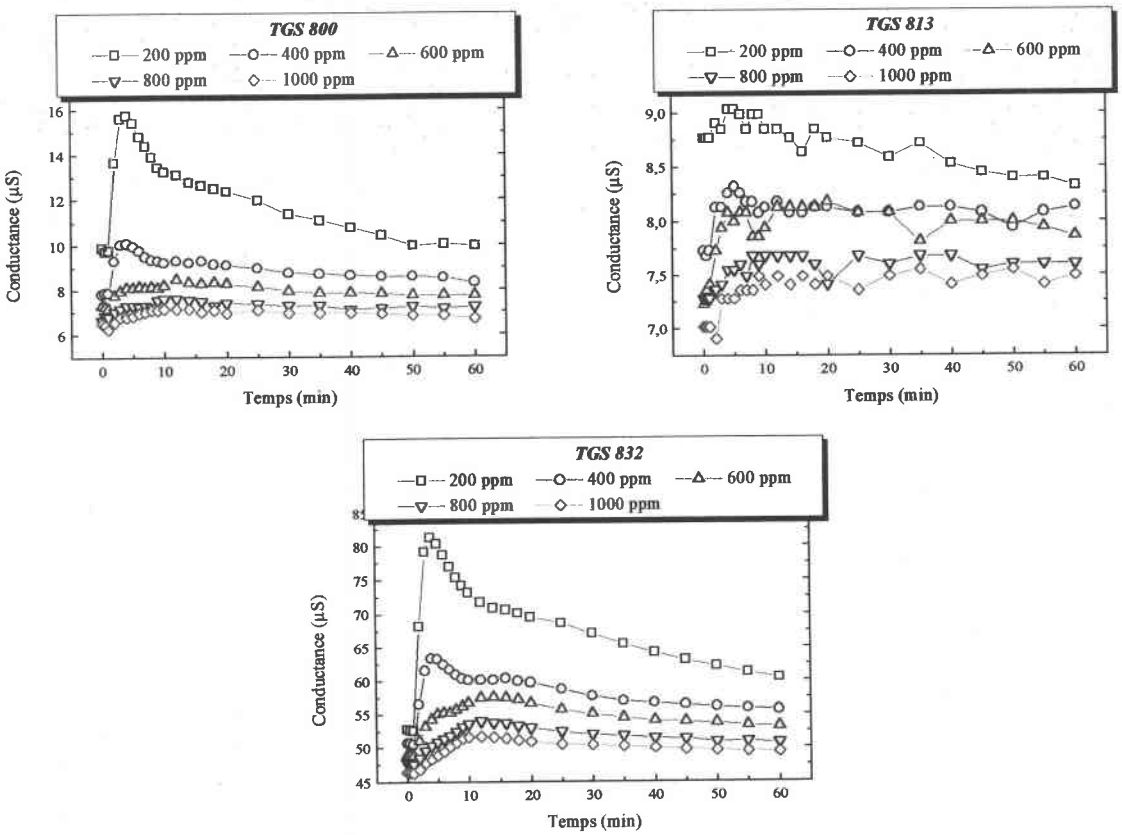


Figure III.21 : Comportement des trois types de capteurs en présence de CO_2

Pour les deux types de capteurs qui réagissent à ce gaz, nous proposons de modéliser leur réponse temporelle par une fonction double exponentielle donnée par l'équation III.5 suivante :

$$G(t) = K_0 + K_1 \cdot \left(1 + e^{\left(-t/\tau'_1\right)}\right) + K_2\left(1 - e^{\left(-t/\tau'_2\right)}\right) \qquad \textbf{(Eq. III.5)}$$

où K_0, K_1 et K_2, sont des constantes de conductance, τ'_1 et τ'_2 sont des constantes de temps. Ces constantes dépendent du capteur et de la concentration de gaz considérée.

Nous montrons sur la Figure III.22 suivante le résultat de la modélisation en utilisant cette fonction dans la gamme de concentrations utilisée. Nous obtenons pour chacune des concentrations une approche correcte de la conductance du capteur.

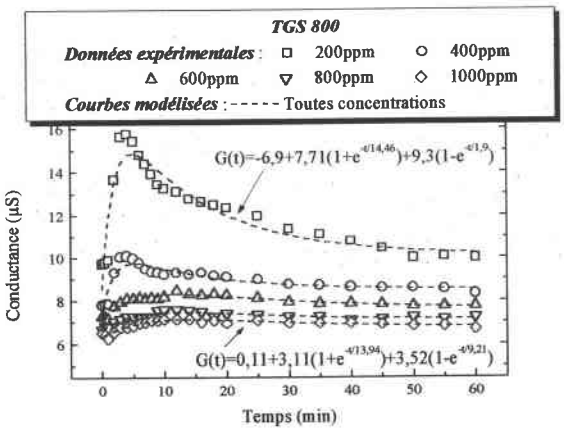


Figure III.22 : Modélisation du comportement observé au CO_2

Toutefois, malgré ce modèle, nous ne pouvons réduire le temps d'estimation de la réponse stabilisée avec une erreur acceptable.

IV.1.2 Réponses permanente et dynamique

Pour cette atmosphère, nous avons ensuite étudié la réponse permanente après stabilisation des capteurs. Pour ces trois types de capteurs nous présentons sur la Figure III.23-a suivante l'évolution de la conductance stabilisée observée. Nous constatons que pour

chacun des capteurs, la conductance diminue lorsque la concentration de gaz appliquée augmente : comportement contraire à celui observé pour le R134a. Dans le cas des TGS 813 nous observons une variation pratiquement nulle, ce qui montre que ce type de capteur est quasiment insensible au CO_2. Pour les deux autres types de capteurs (TGS 800 et TGS 832), les comportements obtenus pour la conductance stabilisée correspondent à la réponse à un gaz oxydant. Pour un même capteur, la variation de la conductance stabilisée est beaucoup plus faible que celle observée sous exposition au R134a et correspond à une gamme de valeurs différentes [22].

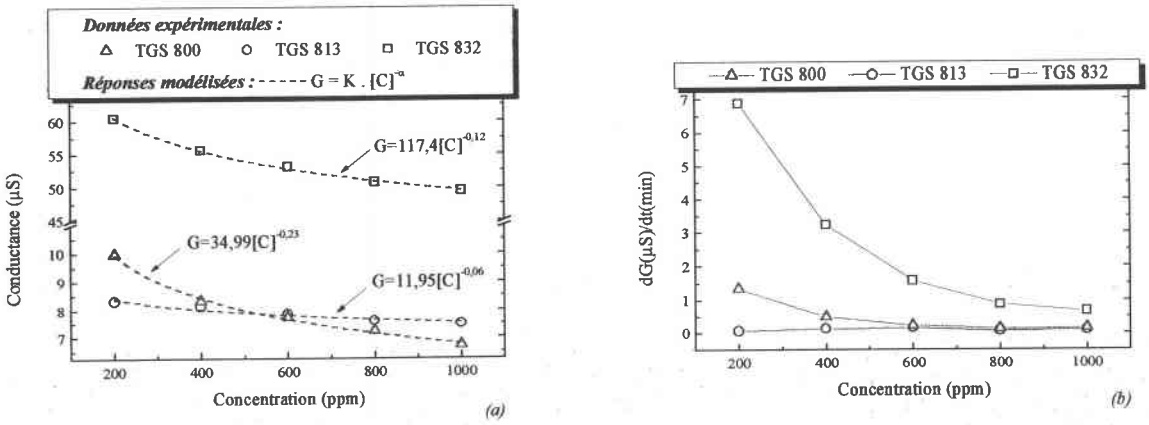


Figure III.23 : Réponse des trois types de capteurs en fonction de la concentration de CO_2 appliquée dans l'air sec : a) conductance stabilisée, b) pente dynamique

Pour ce gaz, la conductance stabilisée des capteurs utilisés peut être modélisée dans la gamme de concentrations étudiée par la relation III.6 suivante :

$$G = K \cdot [C]^{-\alpha} \qquad \textbf{(Eq. III.6)}$$

où $[C]$ est la concentration de gaz, K et α sont des constantes dépendantes du type de capteur et de gaz appliqué.

Nous avons ensuite étudié le comportement de la pente dynamique de la conductance de la réponse temporelle de notre matrice de capteurs. Pour les trois types de capteurs nous présentons la réponse obtenue sur la Figure III.23-b. Contrairement au R134a et à l'air humide, les valeurs obtenues sont assez faibles et présentent un comportement antagoniste à celui observé au R134a : la valeur de la pente dynamique de la conductance diminue lorsque la concentration de gaz augmente.

La quasi insensibilité des capteurs TGS 813 associée aux faibles réponses des deux autres types de capteurs, cependant dans une gamme de valeurs différentes de celles correspondant à la réponse à l'humidité ou au R134a, constituera une information très importante pour l'identification de ce gaz.

IV.1.3 Dérive et dispersion

Comme nous l'avons constaté sur les courbes des comportements temporels des capteurs dans cette atmosphère, la conductance à l'air sec avant l'introduction du gaz revient difficilement à sa valeur initiale. Nous proposons alors d'étudier l'évolution de cette dérive à court terme, mais également à long terme de cette matrice de capteurs ainsi que son effet sur la dispersion des mesures.

Nous présentons sur la Figure III.24-a suivante l'évolution de la conductance à l'air sec sur une même journée de mesures avant l'introduction du CO_2 de 200ppm à 1000ppm pour les trois types de capteurs de notre matrice.

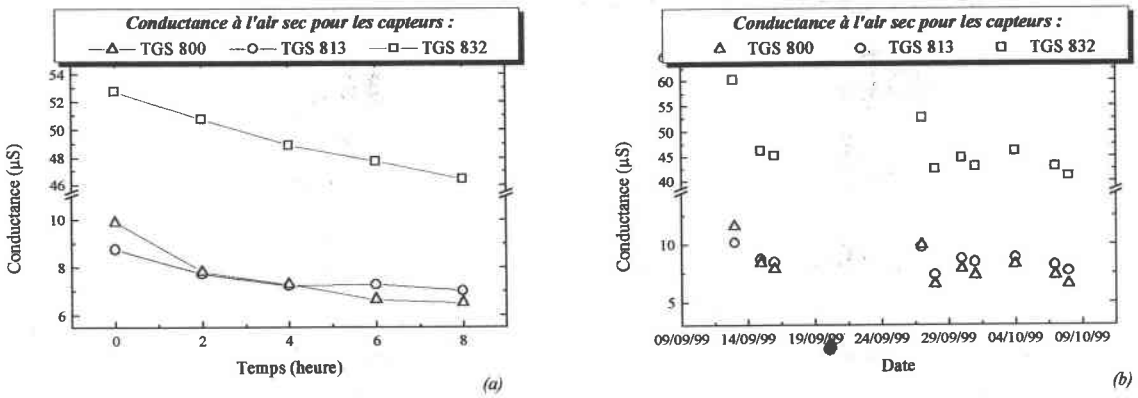


Figure III.24 : Dérive observée au cours des mesures au CO_2 dans l'air sec pour les trois types de capteurs : a) à court terme, b) à long terme

Nous constatons pour les trois capteurs que cette conductance diminue progressivement dans la journée de mesures. En fait, une fois les capteurs soumis au CO_2, leur couche sensible a du mal à se régénérer et revenir à sa valeur initiale même après une heure de régénération à l'air sec.

Dans un deuxième temps, nous avons également étudié l'évolution de la conductance à l'air sec au début d'une journée de mesures avant toute introduction de gaz dans la période pendant laquelle le capteur à été soumis au CO_2 dans l'air sec. Nous présentons sur la Figure III.24-b cette dérive à long terme observée pour chaque capteur de la matrice. Nous voyons alors que la conductance à l'air sec pour chaque capteur reste quasiment stable tout au long des mesures effectuées dans cette atmosphère. Par conséquent, le CO_2 n'introduit pas de fortes dérives à long terme sur la réponse de nos capteurs. Les mesures effectuées ne seront pas affectées par cette dérive à long terme, mais seront influencées par la dérive à court terme.

Les mesures ayant été répétées plusieurs fois pour chaque atmosphère étudiée, nous présentons la dispersion observée en terme de conductance stabilisée et de pente dynamique de la conductance. Le capteur TGS 813 étant insensible dans cette atmosphère, la dispersion de sa réponse ne sera pas présentée. Les capteurs TGS 800 et TGS 832 ayant des comportements similaires, nous présentons uniquement celui observé pour le TGS 800 (Figure III.25).

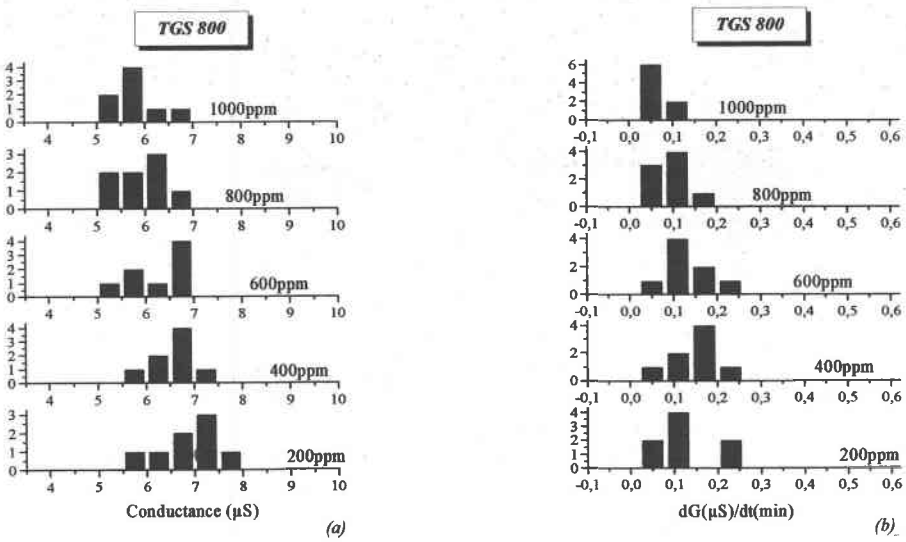


Figure III.25 : Dispersion des mesures en présence de CO_2 dans l'air sec : a) conductance stabilisée, b) pente dynamique de la conductance

Nous constatons comme pour l'étude du R134a, que la dispersion des mesures respecte le comportement observé : la conductance stabilisée (Figure III.25-a) et la pente dynamique de la conductance (Figure III.25-b) diminuent en fonction de la concentration de

gaz dans une gamme de valeurs assez faibles. Pour chaque concentration les valeurs se regroupent donc vers une valeur moyenne différente. La répartition obtenue pour les mesures aux mêmes concentrations est gaussienne.

IV.2. Le CO_2 dans l'air humide

Dans cette étude, on associe deux "gaz" à effets antagonistes : effet réducteur pour l'humidité et oxydant pour le CO_2. Comme pour le R134a, nous considérerons pour cette étude deux modes d'introduction différents du CO_2. Pour le premier, le gaz est introduit dans une atmosphère où la réponse de la matrice de capteurs est stabilisée à un certain taux d'humidité. Pour le second mode d'introduction, la réponse des capteurs est stabilisée à l'air sec puis le CO_2 et l'humidité sont introduits simultanément. Dans les deux cas, nous étudierons les réponses temporelles, permanentes et dynamiques des capteurs utilisés.

IV.2.1 Introduction du CO_2 dans l'air humide

Pour ce mode d'introduction, le gaz de référence est l'air humide dont le taux reste constant pendant toute une journée de mesures. Dans un premier temps, nous avons donc observé le comportement temporel des trois types de capteurs (TGS 800, TGS 813 et TGS 832) de la matrice Figure III.26 : sous l'influence de l'humidité, la conductance augmente puis se stabilise. L'introduction de CO_2 après cette stabilisation présente un comportement similaire à celui trouvé lors de l'étude au CO_2 dans l'air sec : la conductance augmente brutalement puis diminue avant de se stabiliser en fonction de la concentration de gaz. Il faut noter que cette variation de conductance est très faible pour les TGS 800 et TGS 832, et nulle pour les TGS 813.

Ces comportements sont observés pour toute la gamme d'humidité explorée (18% à 68% RH) : la réponse de chacun des capteurs TGS 800 et TGS 832, n'est pas masquée par la présence d'humidité, mais devient cependant de plus en plus faible lorsque le taux d'humidité appliqué augmente [22].

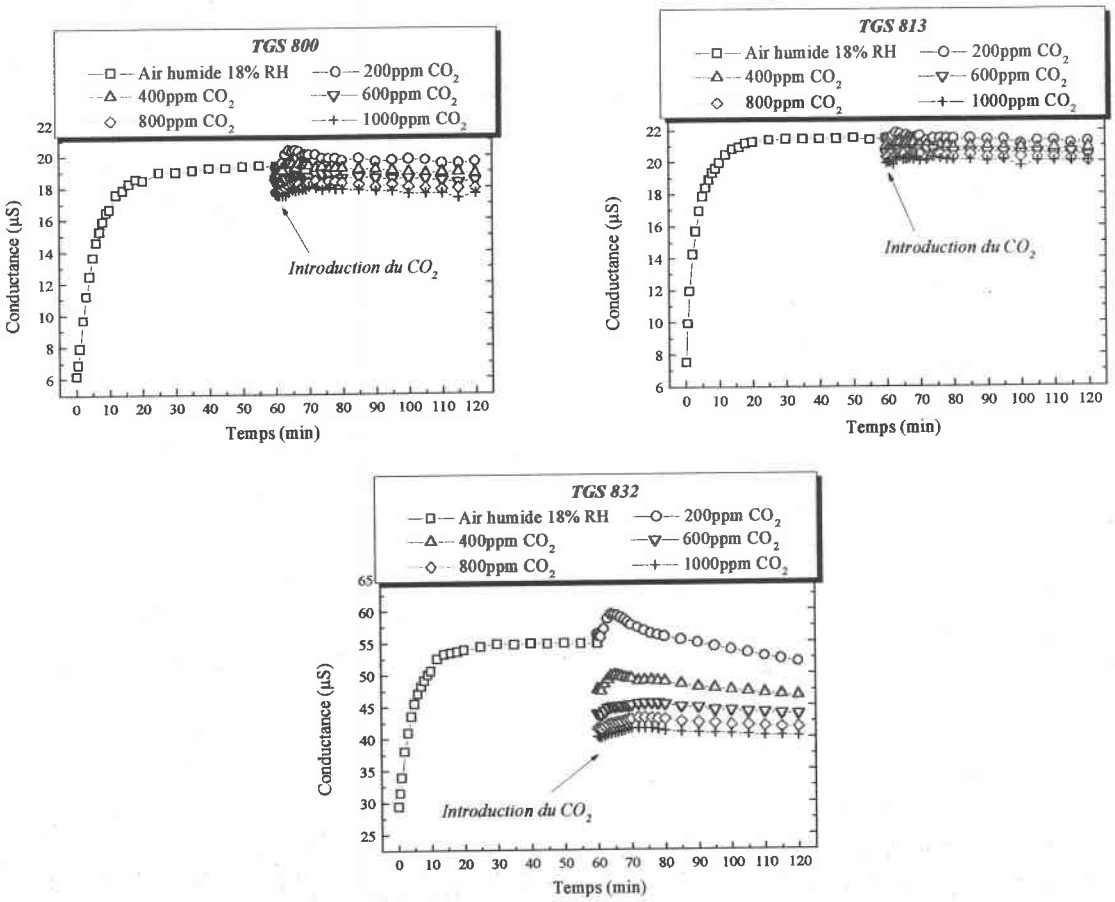


Figure III.26 : Comportement des trois types de capteurs en présence de CO_2 dans l'air humide

Malgré la régénération de 60 minutes à l'air humide, la caractérisation sous CO_2 humide présente une dérive à court terme notable. Cette dérive est d'autant plus grande que le taux d'humidité est élevé (Figure III.27).

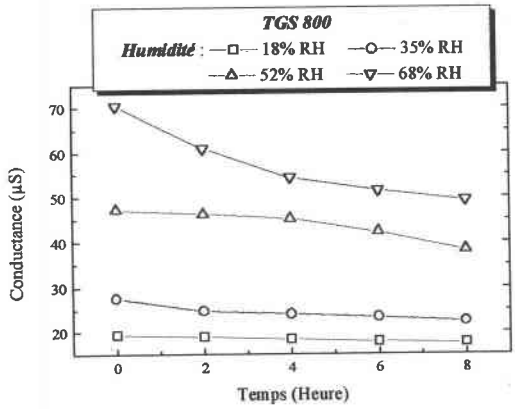


Figure III.27 : Dérive à court terme de la conductance à l'air humide avant l'introduction du CO_2

Dans un deuxième temps, nous avons étudié les réponses stabilisée et dynamique des capteurs en fonction de la concentration de gaz appliquée. Pour les trois types de capteurs la conductance stabilisée diminue en fonction de la concentration de CO_2 étudiée quel que soit le taux d'humidité appliqué (Figure III.28-a). Comme nous l'avions déjà noté, cette variation est assez faible, mais pour les capteurs TGS 800 et surtout les TGS 832, elle est tout de même significative. ***Il faut noter que cette variation est plus faible que celle observée pour le R134a humide et se situe également dans une gamme de valeurs différentes.***

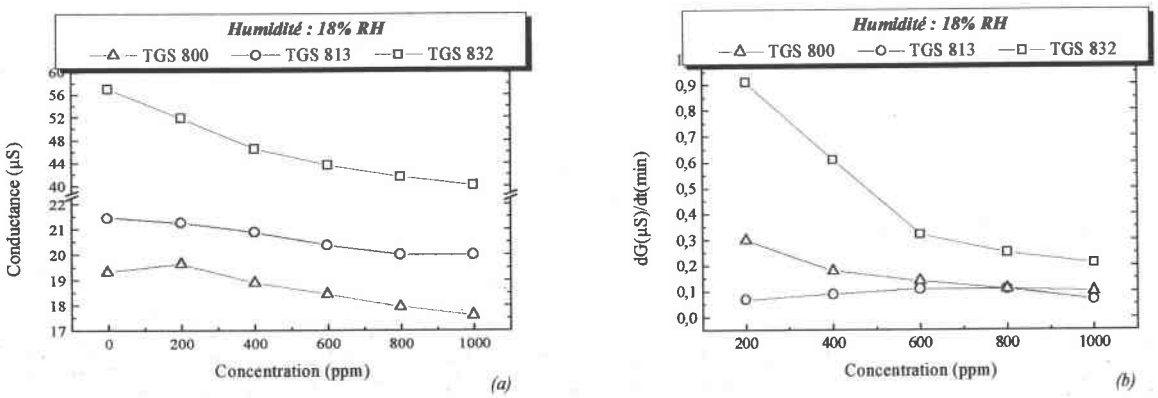


Figure III.28 : Réponse des capteurs en présence de CO_2 dans l'air humide : a) conductance stabilisée, b) pente dynamique

L'étude de l'évolution de la pente dynamique de la conductance (Figure III.28-b) montre que ce sont encore les capteurs de type TGS 800 et TGS 832 qui présentent les comportements les plus significatifs. Pour ces capteurs, la pente dynamique de la conductance diminue lorsque la concentration de gaz augmente (Figure III.28-b) : on observe d'abord une forte diminution entre 200ppm et 600ppm, puis entre 600ppm et 1000ppm, cette diminution est plus lente, quel que soit le taux d'humidité étudié. Ces deux comportements ont été aussi observés en atmosphère sèche.

En fait, pour ce mode d'introduction, la présence d'humidité n'introduit pas d'influences importantes sur la réponse au CO_2 : seule une réduction de l'amplitude des réponses et une accentuation des dérives sont observés par rapport aux mesures pour le CO_2 dans l'air sec.

IV.2.2 Introduction simultanée du CO_2 et de l'humidité

Pour ce deuxième mode d'introduction, l'humidité et le CO_2 sont soumis à la matrice de capteurs au même instant, le gaz de référence étant alors l'air sec. Comme pour le mode d'introduction précédent, les mesures d'une même journée sont effectuées pour toutes les concentrations de CO_2 à un taux d'humidité donné. Ces mêmes mesures sont ensuite répétées les jours suivants pour chacun des taux d'humidité choisis.

Dans un premier temps, nous avons étudié la réponse temporelle de notre matrice de capteurs. Contrairement au précédent mode d'introduction, la réponse obtenue est similaire pour chacun des capteurs (Figure III.29) y compris les TGS 813.

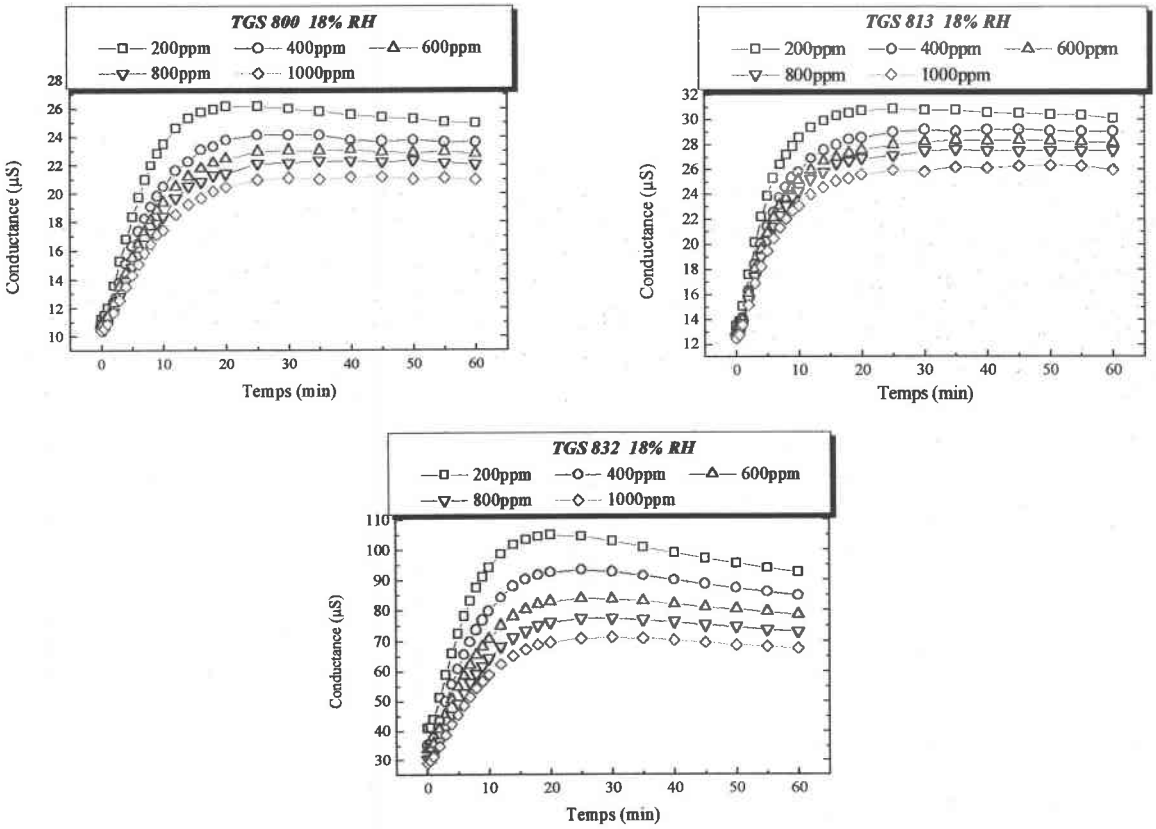


Figure III.29 : Réponses temporelles des trois types de capteurs en présence de CO_2 dans l'air humide (introduction simultanée)

Pour cette atmosphère, nous observons que la conductance de chaque capteur augmente puis tend à diminuer pour se stabiliser en fonction de la concentration de CO_2 appliquée, quel que soit le taux d'humidité appliqué. ***Par rapport aux comportements***

temporels obtenus précédemment avec le premier mode d'introduction, celui-ci est totalement différent et offre une plage de variation beaucoup plus appréciable.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'évolution des réponses stabilisée et dynamique des capteurs en fonction de la concentration de gaz. Le comportement obtenu pour les trois types de capteurs étant similaire, nous présentons l'évolution obtenue pour le TGS 800. Pour chacun des taux d'humidité appliqués, la conductance stabilisée des capteurs diminue lorsque la concentration de CO_2 augmente (Figure III.30-a). Ainsi, la nature oxydante du CO_2 reste prédominante par rapport à la nature réductrice de l'air humide. ***Par rapport au mode d'introduction précédent, les réponses permanentes obtenues restent dans une gamme de valeurs similaires. Dans les deux cas, cette gamme de valeurs est différente de celle obtenue au R134a (dans l'air humide ou sec).***

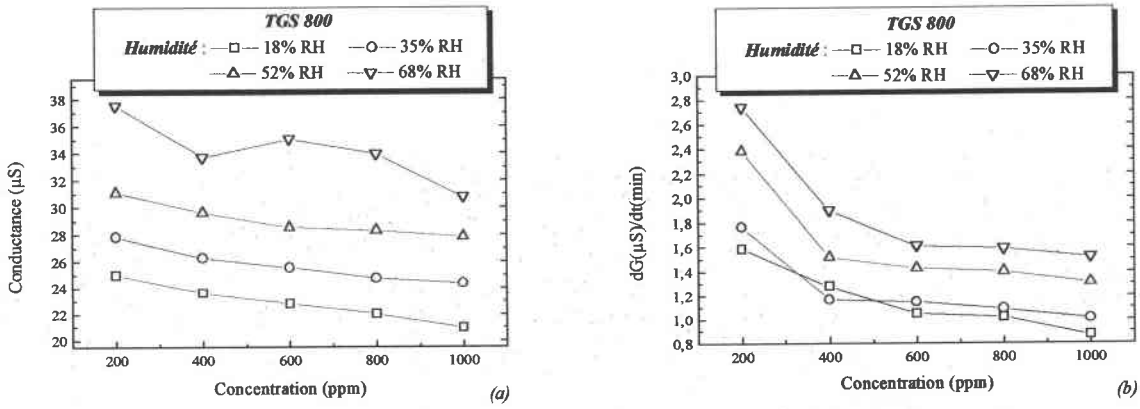


Figure III.30 : Réponse des capteurs en présence de CO_2 dans l'air humide (introduction simultanée) : a) conductance stabilisée, b) pente dynamique

En ce qui concerne la pente dynamique de la conductance, nous observons également une diminution de sa valeur lorsque la concentration de CO_2 augmente (Figure III.30-b), ce qui respecte le comportement oxydant imposé par la présence du CO_2.

IV.2.3 Dérive et dispersion

Pour les deux modes d'introduction que nous avons étudié précédemment, les mesures ont été répétées plusieurs fois, et nous avons pu apprécier la dérive à long terme ainsi que la dispersion des mesures.

Dans le cas de la dérive à long terme, nous avons relevé la conductance à l'air sec au début de chaque journée de mesures (Figure III.31).

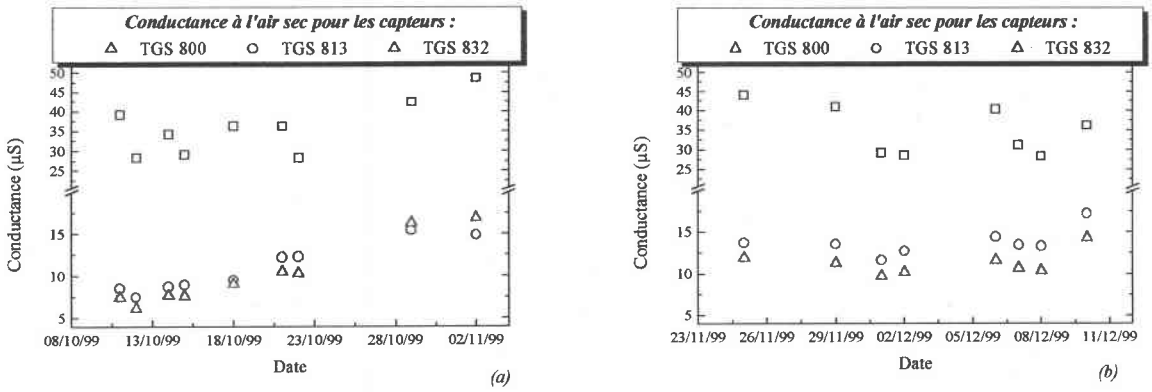


Figure III.31 : Dérive à long terme observée pendant les mesures effectuées lors de : a) l'introduction du CO_2 dans l'air humide, b) l'introduction simultanée

Pendant toute la période au cours de laquelle les trois capteurs sont soumis au CO_2 dans l'air humide, nous remarquons une assez faible dérive autour d'une valeur moyenne quel que soit le mode d'introduction (Figure III.31).

Nous avons ensuite étudié la dispersion des mesures effectuées pour les réponses permanente et dynamique des capteurs. Comme pour les mesures en atmosphère sèche, nous observons aussi bien pour la conductance stabilisée (Figure III.32-a) que pour la pente dynamique (Figure III.32-b) une dispersion relativement gaussienne des mesures effectuées dans les mêmes conditions expérimentales de concentration de CO_2 et de taux d'humidité.

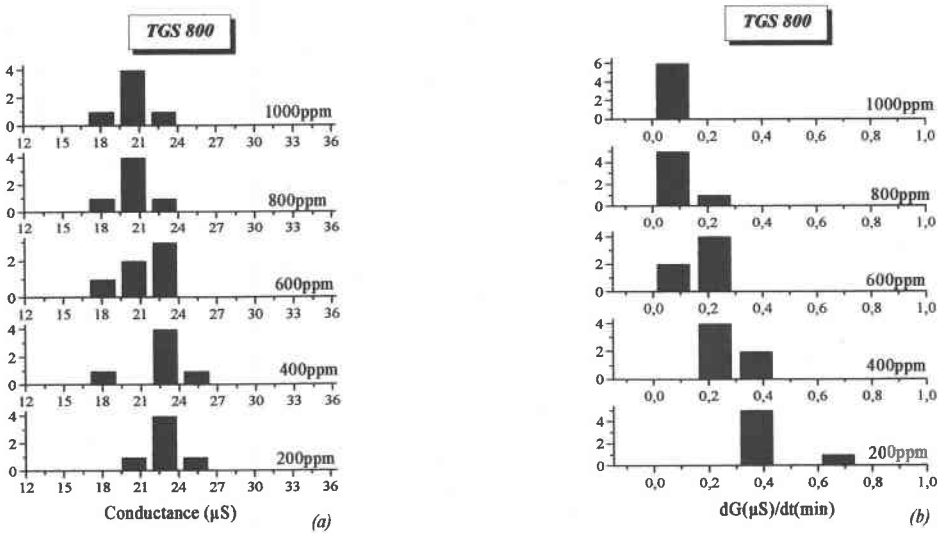


Figure III.32 : Dispersions des mesures au CO_2 dans l'air avec de faibles taux d'humidité (jusqu'à 35% RH) : a) conductance stabilisée, b) pente dynamique

Pour la conductance stabilisée (Figure III.32-a), les valeurs pour une même concentration de gaz se regroupent autour d'une valeur moyenne qui diminue légèrement en fonction de la concentration de gaz. Dans le cas de la pente dynamique (Figure III.32-b), cette valeur moyenne bien que faible se distingue principalement entre les mesures aux faibles concentrations de gaz (200ppm-400ppm) et celles aux hautes concentrations (600ppm à 1000ppm).

Ce même type de dispersion est observé pour chacun des modes d'introduction précédemment étudiés, ainsi, nous pourrons les utiliser dans la procédure d'apprentissage de notre système.

Grâce aux précédentes études des gaz purs dans l'air sec ou humide, nous avons vu le comportement de notre matrice de capteurs ainsi que son aptitude à détecter ces deux gaz en présence de l'humidité : le R134a et le CO_2. Pour la suite de cette caractérisation, nous nous intéresserons à nos deux gaz dans un mélange complexe (R134a+CO_2) aussi bien dans l'air humide que dans l'air sec.

V. Etude du comportement au mélange de R134a et de CO_2

V.1. Le mélange de R134a et de CO_2 dans l'air sec

Pour cette étude deux procédures d'introduction seront utilisées : dans le premier le R134a sera introduit dans une atmosphère contenant du CO_2 et de l'air sec, et dans le second, le R134a et le CO_2 seront introduits simultanément dans l'air sec.

V.1.1 Introduction du R134a dans une atmosphère contenant du CO_2 et de l'air sec

Dans cette atmosphère, le gaz de référence est le CO_2 dans l'air synthétique sec. Pour chaque journée de mesures, les capteurs sont d'abord placés dans une atmosphère d'air synthétique sec contenant du CO_2 dont la concentration est maintenue constante. Après stabilisation de la réponse des capteurs, une concentration donnée de R134a est introduite

dans la cellule de mesures. Dans la même journée, cette opération est alors répétée pour toutes les concentrations de R134a dans la gamme choisie, puis elle est reconduite chaque jour pour des concentrations de CO_2 différentes de 200ppm à 1000ppm. Pour les trois types de capteurs, un comportement similaire est observé (Figure III.33).

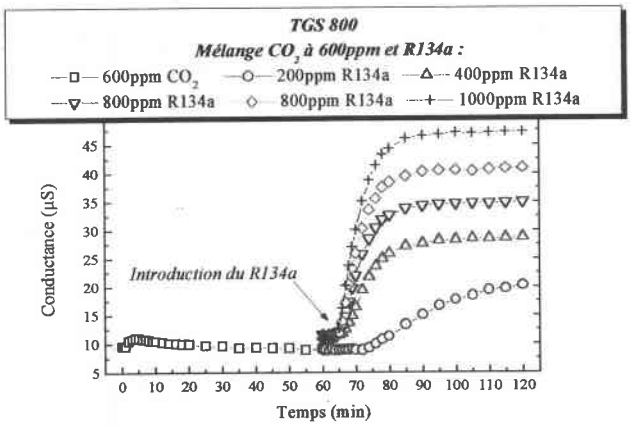


Figure III.33 : Comportement du TGS 800 en présence d'un mélange de R134a dans l'air sec contenant du CO_2 (600ppm)

Nous pouvons constater que lors de l'introduction de R134a la conductance du capteur augmente puis tend à se stabiliser en fonction de la concentration de gaz, avec une réponse légèrement retardée à l'introduction de R134a, certainement due à la présence d'humidité. C'est une réponse typique d'un gaz réducteur, sous forme de double exponentielle, comparable à celle observée au R134a seul dans l'air sec ou humide.

L'évolution de la conductance stabilisée montre une augmentation avec la concentration de R134a, ceci quelle que soit la concentration de CO_2 (Figure III.34-a). Cependant, les réponses obtenues pour des concentrations de CO_2 au delà de 200ppm sont toutes regroupées et se détachent de la réponse mesurée à cette dernière concentration. Pour ce mode d'introduction, la présence de CO_2 influence donc de la même manière la réponse stabilisée au R134a des capteurs étudiés pour des concentrations en CO_2 supérieures à 200ppm. L'effet dû au CO_2 modifie la gamme de valeurs par rapport à celle obtenue en présence de R134a dans l'air sec, qui est supérieure à celle que nous observons ici. Pour toutes ces concentrations, le rapport de la sensibilité des capteurs à la sensibilité sans CO_2 reste constant. Par contre, par rapport aux réponses mesurées au CO_2 dans l'air sec, celles obtenues ici sont beaucoup plus élevées.

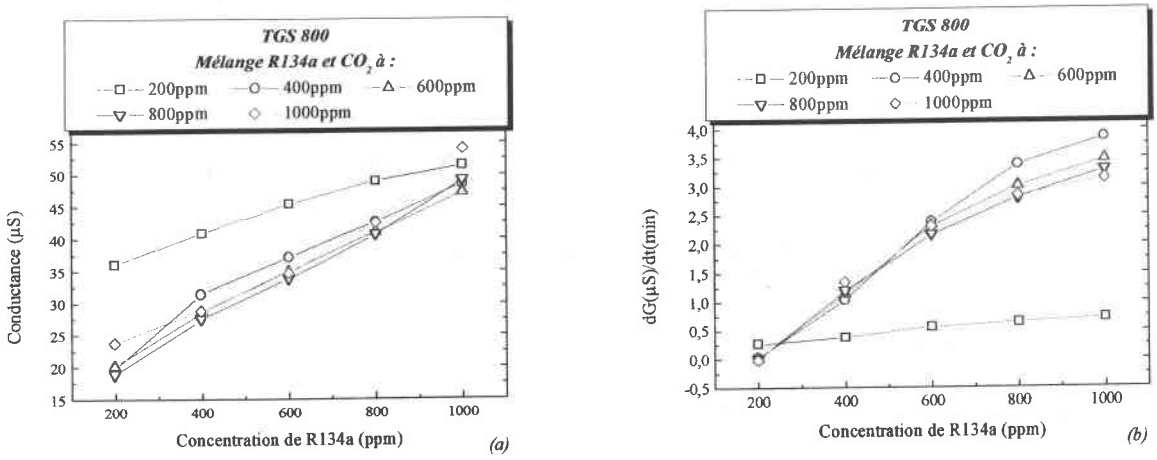


Figure III.34 : Réponse en fonction de la concentration de R134a et de CO_2 du mélange dans l'air sec : a) conductance stabilisée, b) pente dynamique

Pour la pente dynamique de la conductance, une étude similaire à la conductance stabilisée a été effectuée. Nous trouvons également que les valeurs de la pente dynamique de la conductance augmentent avec la concentration de R134a pour chaque capteur de la matrice (Figure III.34-b). L'influence du CO_2 sur cette grandeur est la même que celle décrite précédemment pour la conductance stabilisée. Nous notons toutefois que la pente faible trouvée pour 200ppm de CO_2 est due au retard notable de la réponse temporelle à l'introduction de R134a (Figure III.33).

V.1.2 Introduction simultanée du R134a et du CO_2 dans l'air sec

Pour ce second mode d'introduction, le gaz de référence est cette fois l'air sec. Pour une journée de mesures, la concentration de CO_2 est maintenue constante pour toute la gamme de concentrations de R134a explorée. Comme pour le précédent mode d'introduction, les réponses temporelles obtenues sont similaires pour chaque capteur et chaque concentration de CO_2 étudiée. Nous présentons ici la réponse relevée pour le TGS 800 en présence de R134a et 600ppm de CO_2 (Figure III.35).

A l'introduction des deux gaz (CO_2 et R134a simultanément), la conductance du capteur augmente assez rapidement puis se stabilise distinctement en fonction de la concentration de R134a. Le type de comportement observé semble reproduire comme précédemment celui observé pour le R134a dans l'air sec.

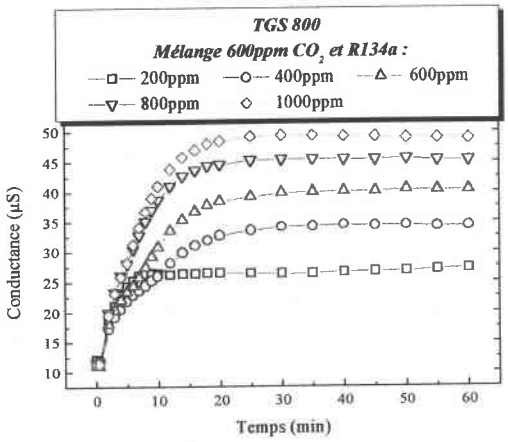


Figure III.35 : Comportement du TGS 800 en présence d'un mélange de R134a et de CO_2 dans l'air sec (introduction simultanée)

Les réponses stabilisée et dynamique obtenues en fonction des concentrations de R134a appliquées sont similaires pour les différentes concentrations de CO_2 : la conductance stabilisée (Figure III.36-a) et la pente dynamique (Figure III.36-b) augmentent avec la concentration de R134a appliquée. Pour les différentes concentrations de CO_2, les réponses obtenues sont pratiquement confondues. L'influence de la présence de CO_2 sur la réponse au R134a est du même type quelle que soit sa concentration. C'est la nature réductrice du R134a qui impose cependant son comportement et inhibe le comportement antagoniste du CO_2 (gaz oxydant). La présence de CO_2 induit une baisse de la valeur de la conductance, et une diminution de la plage de variation totale par rapport à la réponse au R134a dans l'air sec. ***Nous notons également que la plage de variation et la gamme de valeurs obtenues pour ce mode d'introduction sont similaires à celles du mode précédent.***

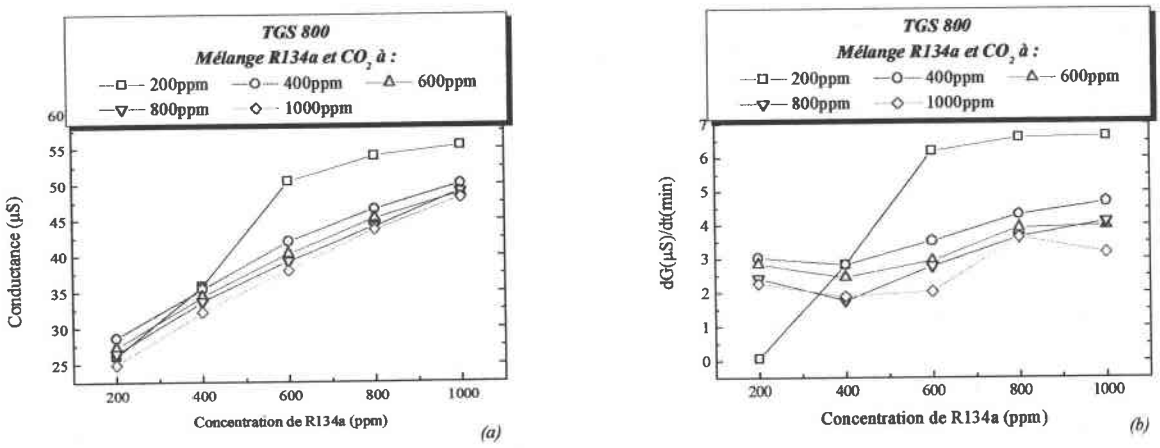


Figure III.36 : Réponse en fonction des concentrations de R134a et de CO_2 du mélange dans l'air sec (introduction simultanée) : a) conductance stabilisée, b) pente dynamique

En fait comme pour le mode d'introduction précédent, seules les valeurs de la pente mesurées pour les mélanges gazeux ayant la plus basse concentration de CO_2 (200ppm) semblent se détacher nettement des autres mesures. C'est donc pour cette seule concentration de CO_2 dans la gamme étudiée que l'influence de ce gaz est directement perceptible. Pour les autres concentrations de CO_2, les différences sont très faibles et difficilement appréciables.

V.1.3 Dérive et dispersion

Pour les deux modes d'introduction présentés pour cette atmosphère, nous avons étudié la dérive à long terme introduite pour les trois types de capteurs de notre matrice (Figure III.37).

D'une façon générale, la présence de cette atmosphère gazeuse ne provoque pas de grande dérive à long terme des différents capteurs quel que soit le mode d'introduction utilisé : la conductance à l'air sec des capteurs reste proche d'une même valeur moyenne. Les valeurs qui montrent les variations les plus brutales sont celles obtenues après une longue période d'inactivité des capteurs. Il faut noter là encore l'importance d'une activité quasiment continuelle des capteurs, c'est-à-dire le passage régulier d'un flux d'air si possible, même si les capteurs ne sont pas soumis à un gaz particulier. Ainsi, la dérive sera moins importante lors de la reprise des mesures.

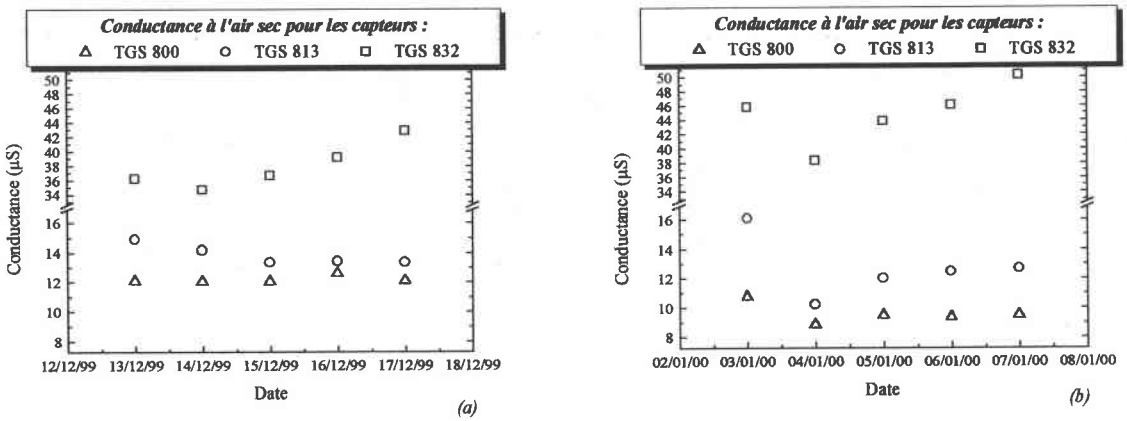


Figure III.37 : Dérive à long terme des capteurs pendant les mesures effectuées aux mélanges dans l'air sec : a) introduction simultanée, b) introduction du CO_2 puis du R134a dans l'air sec

Compte tenu de la très faible dérive à long terme observée pour les réponses des capteurs, nous étudions alors la dispersion des données en terme de conductance stabilisée

(Figure III.38-a) et de pente dynamique (Figure III.38-b) par rapport aux concentrations de R134a dans le mélange, ceci quelle que soit la concentration de CO_2 présente.

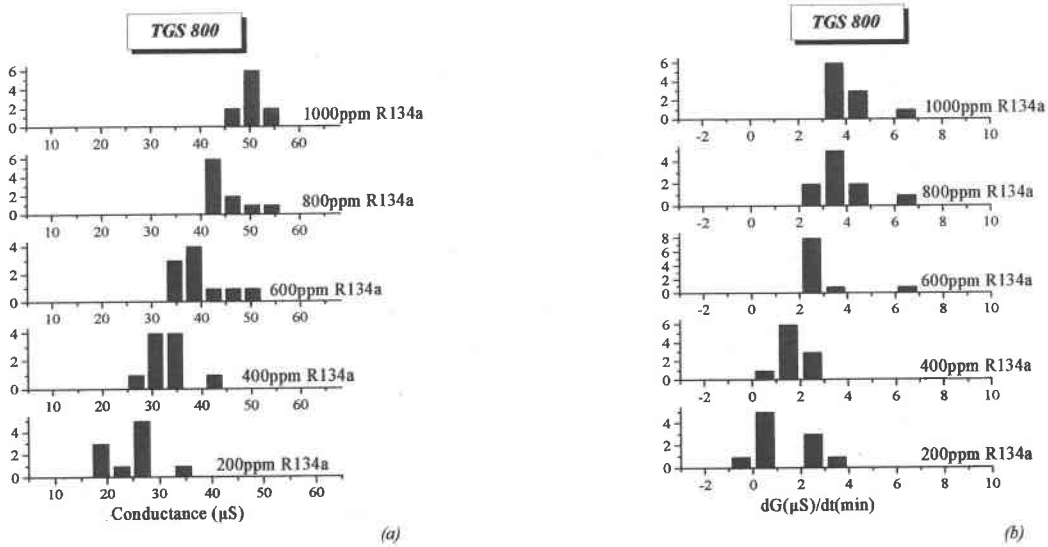


Figure III.38 : Dispersion des mesures effectuées pour un mélange dans l'air sec quelle que soit la concentration de CO_2 : a) conductance stabilisée, b) pente dynamique

Nous constatons aussi bien pour les réponses stabilisée que dynamique une dispersion assez regroupée pour une même concentration de R134a vers une valeur moyenne qui augmente en fonction de la concentration. Tous ces résultats peuvent donc être introduits dans la base d'apprentissage de notre application pour l'identification de ce gaz. En fait, ces divers résultats obtenus laissent penser à une bonne aptitude à identifier la concentration de R134a dans un mélange complexe quelle que soit la concentration de CO_2 de celui-ci. Par contre, la présence de CO_2 n'offrant pas une variation très facilement perceptible, quelle que soit la concentration de R134a, l'identification de sa concentration sera d'autant plus difficile.

V.2. Le mélange de R134a et de CO_2 dans l'air humide

Deux principaux modes d'introduction seront également abordés au cours de cette étude : le premier consiste en l'introduction du R134a dans une atmosphère contenant du CO_2 dans l'air humide, et le second en l'introduction simultanée du CO_2, du R134a et de l'humidité.

V.2.1 Introduction du R134a dans l'air humide contenant du CO_2

Pour ce premier mode d'introduction, le gaz de référence est le CO_2 dans l'air humide. dont la concentration et le taux d'humidité sont maintenus constants au cours d'une même journée de mesures. Après la stabilisation des capteurs à ce gaz, nous introduisons la concentration de R134a désirée (200ppm à 1000ppm). Pour chacun des capteurs de notre matrice, les résultats obtenus sont similaires à ceux de la Figure III.39 suivante, pour chaque taux d'humidité (18% RH à 68% RH) et concentration de CO_2 (200ppm à 1000ppm).

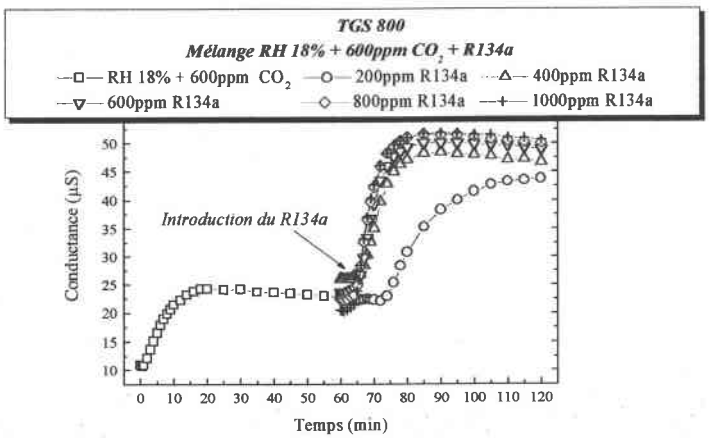


Figure III.39 : Comportement du TGS 800 en présence de R134a introduit dans de l'air humide (18% RH) contenant du CO_2 (600ppm)

Après la réponse au gaz de référence nous constatons que la conductance du capteur augmente à l'introduction du R134a puis se stabilise en fonction de la concentration de gaz. Par rapport à l'étude de cette même atmosphère en absence d'humidité, nous pouvons observer que l'allure des réponses obtenues est identique : c'est l'allure type de la réponse à un gaz réducteur. Toutefois, la variabilité des mesures aux différentes concentrations de R134a est moins appréciable. Comme nous l'avions fait remarquer pour le R134a dans l'air humide, cette faible variation entre les différentes concentrations de gaz est principalement due à l'influence de l'humidité, qui fait penser à un effet de saturation de la couche sensible des capteurs.

L'évolution des réponses permanentes et dynamiques en fonction des concentrations de R134a et de CO_2 appliquées pour un même taux d'humidité est observée sur la Figure III.40. Pour les autres taux d'humidité étudiés, le comportement est similaire à celui-ci.

En fonction de la concentration de R134a appliquée, nous trouvons que la conductance stabilisée des capteurs augmente (Figure III.40-a) : c'est le comportement à un gaz réducteur

qui prédomine. Cette fois contrairement à l'étude de ce mélange en atmosphère sèche, les mesures obtenues sont très détachées pour les différentes concentrations de CO_2 appliquées. ***La présence d'humidité dans ce mélange permet d'améliorer la sensibilité et donc la qualité de détection du CO_2 quelle que soit la concentration de R134a. Nous notons également que les valeurs mesurées se situent dans une gamme inférieure à celle obtenue au R134a dans l'air humide. Par contre, par rapport au mélange étudié dans l'air sec, la variation en fonction de la concentration de R134a obtenue ici est plus faible : la sensibilité au R134a dans ce mélange est alors diminuée.***

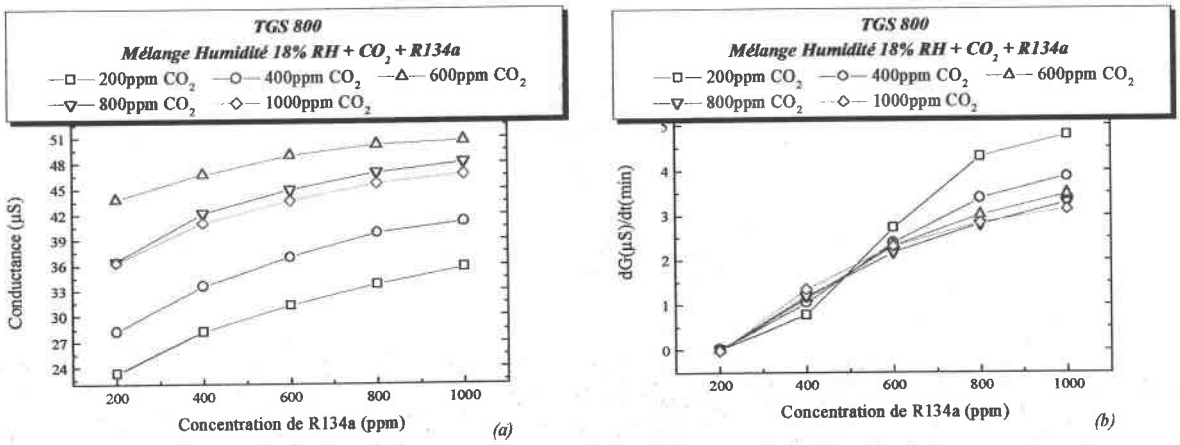


Figure III.40 : Réponse en présence de R134a introduit dans de l'air humide (18% RH) contenant du CO_2 : a) conductance stabilisée, b) pente dynamique

Pour la pente dynamique (Figure III.40-b), le même type de comportement que celui observé pour ce mélange en atmosphère sèche est obtenu : sa valeur augmente en fonction de la concentration de R134a quelle que soit celle de CO_2. Mais contrairement à la conductance stabilisée, il n'y a pas de variations directement perceptibles en fonction de la concentration de CO_2 quelle que soit celle de R134a. Elle pourra donc difficilement être utilisée seule pour l'identification de ce gaz dans ce mélange complexe.

V.2.2 Introduction simultanée du R134a, du CO_2 et de l'humidité dans l'air

Dans ce deuxième mode d'introduction, le gaz de référence est l'air sec. Dans une même journée de mesures, la concentration de CO_2 et le taux d'humidité sont maintenus constants et le comportement des capteurs est étudié pour différentes concentrations de R134a. Les jours suivants, ces mesures sont répétées pour les différents taux d'humidité et

concentrations de CO_2. Nous observons pour chacun des capteurs un comportement temporel similaire à celui présenté par la Figure III.41 suivante.

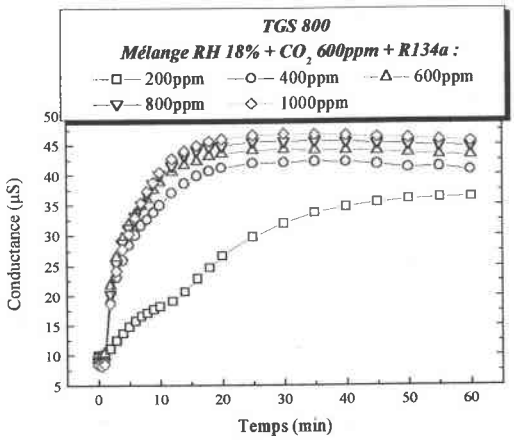


Figure III.41 : Comportement du TGS 800 en présence de R134a, de CO_2 (600ppm) et d'humidité (18% RH) dans l'air (introduction simultanée)

A l'introduction du mélange, la réponse des capteurs augmente en fonction de la concentration de R134a puis se stabilise. Contrairement à l'étude de ce mélange en atmosphère sèche, les réponses obtenues pour les différentes concentrations de R134a sont très proches. Là encore, la présence d'humidité réduit la gamme de variation des capteurs. Toutefois la réponse obtenue reste tout de même assez facilement exploitable.

Nous avons ensuite étudié l'évolution des réponses permanentes et dynamiques en fonction des concentrations du mélange (Figure III.42). Les valeurs mesurées pour la conductance stabilisée augmentent avec la concentration de R134a du mélange (Figure III.42-a). Ce gaz impose donc son comportement réducteur et masque l'effet antagoniste du CO_2. Cependant la présence de CO_2 n'est pas totalement inhibée : nous obtenons une variation nette des mesures effectuées en fonction de sa concentration. ***Cette variation n'étant pas très perceptible en atmosphère sèche, l'humidité permet là aussi d'accentuer l'information de présence de ce gaz. Comme pour le mode d'introduction précédent, la gamme de valeurs reste similaire mais la plage de variation obtenue en fonction des concentrations de R134a est réduite par rapport à l'étude du mélange en atmosphère sèche : la présence d'humidité réduit la sensibilité au R134a.***

Ces valeurs restent tout de même dans la même gamme pour les deux modes d'introduction.

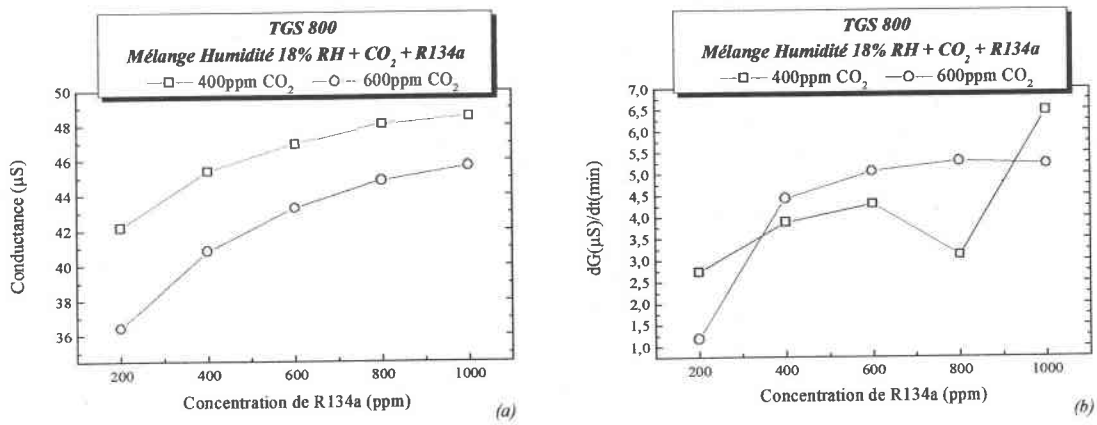


Figure III.42 : Réponse en présence de R134a, de CO_2 et d'humidité 18% RH (introduction simultanée) : a) conductance stabilisée, b) pente dynamique

Comme pour la conductance stabilisée, la pente dynamique augmente en fonction de la concentration de R134a dans le mélange (Figure III.42-b). Par contre, il n'est pas vraiment possible de faire ressortir une information pertinente sur la concentration de CO_2 quels que soient les taux d'humidité ou les concentrations de R134a du mélange. Pour mieux faire ressortir les différences observées, lors de l'élaboration de la base d'apprentissage du système, il sera alors préférable d'associer à cette variable la conductance stabilisée mesurée pour l'atmosphère considérée.

V.2.3 Dérive et dispersion

Dans un premier temps, nous étudions la dérive à long terme de notre matrice de capteurs. Il s'agit donc d'observer l'évolution de la conductance à l'air sec avant le début des cycles de ces mesures quel que soit le mode d'introduction du gaz (Figure III.43).

Pour ces deux modes d'introduction étudiés précédemment (Figure III.43-a et Figure III.43-b), la dérive observée est du même type pour chacun des capteurs, mais semble plus accentuée pour les capteurs TGS 832. En effet, dans le cas général, nous obtenons une variation de la conductance à l'air sec qui de façon cyclique augmente brutalement, puis diminue avant de se stabiliser. Ce comportement, se répète quasiment pour chaque semaine de mesures. En fait, la brutale augmentation de la conductance à l'air est principalement due à une reprise après une période d'inactivité de plusieurs jours comme "*le week-end*". Après quelques jours continus de mesures, le capteur tend à nouveau à se stabiliser. Pour les capteurs de type TGS 800 et TGS 813, ce phénomène est moins accentué mais entraîne quand

même une légère augmentation de la valeur de cette conductance une fois stabilisée notamment pour le premier mode d'introduction du gaz (Figure III.43). Dans le cas de l'introduction simultanée, cette variation semble moins prononcée.

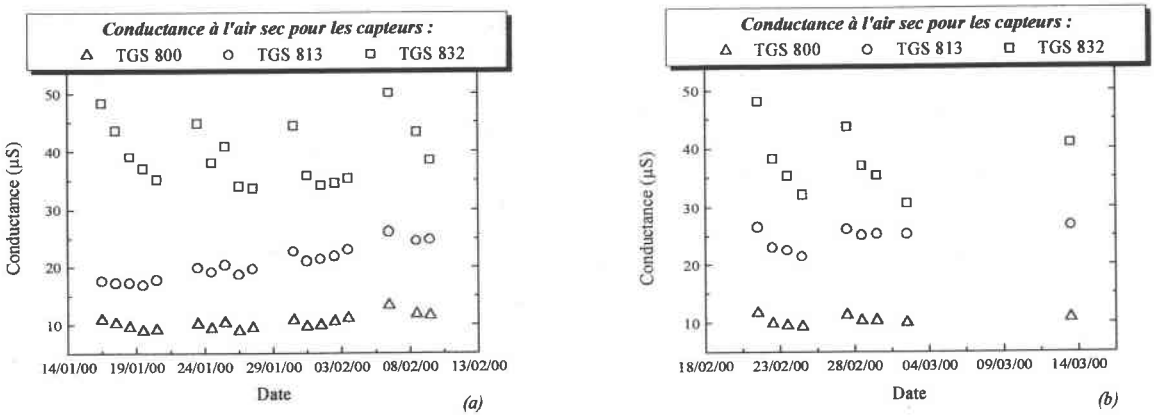


Figure III.43 : Dérive à long terme des capteurs en présence de ce mélange : a) introduction du R134a dans de l'air humide contenant du CO_2, b) introduction simultanée

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la dispersion des mesures effectuées essentiellement pour le premier mode d'introduction qui correspond à celui dont le cas est le plus probable dans une atmosphère conditionnée. Ainsi, les mesures effectuées pour les faibles taux d'humidité (jusqu'à 35% RH) et toutes les concentrations de CO_2 ont été regroupées et étudiées en fonction de la concentration de R134a appliquée pour la conductance stabilisée (Figure III.44-a), et la pente dynamique (Figure III.44-b).

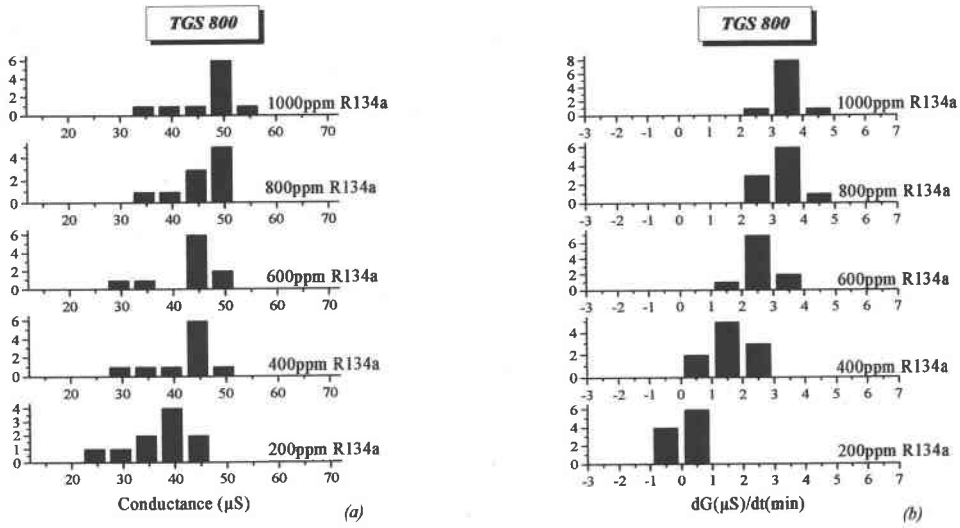


Figure III.44 : Dispersions des mesures effectuées pour un mélange de R134a dans de l'air humide (jusqu'à 35% RH) contenant du CO_2 : a) conductance stabilisée, b)pente dynamique

Pour ces deux types de variables, quels que soient le taux d'humidité et la concentration de CO_2 du mélange, les mesures effectuées dans cette atmosphère pour une même concentration de R134a se regroupent généralement autour d'une même valeur moyenne. En fait, cette valeur augmente avec la concentration de R134a du mélange. Dans le cas de la conductance stabilisée elle varie très peu (Figure III.44-a), mais pour la pente dynamique de la conductance elle montre une variation assez significative (Figure III.44-b). Toutefois, les données sont, dans ce cas, moins bien regroupées entre elles.

Pour cette dernière atmosphère gazeuse, ces deux variables (la conductance stabilisée et la pente dynamique de la conductance) sont bien caractéristiques des comportements observés. Elles apportent une information complémentaire qui suggère que leur utilisation simultanée pour l'apprentissage de notre système serait une bonne approche en vue de l'identification des gaz étudiés, et éventuellement de leur quantification dans le mélange considéré.

VI. Conclusion

La caractérisation effectuée pour notre matrice de capteurs nous a permis de montrer l'influence que peut avoir l'humidité sur la détection du R134a et du CO_2 pur ou de leur mélange. Nous avons vu dans un premier temps que, dans l'air humide, les capteurs ont une réponse similaire à celle d'un gaz réducteur pouvant gêner la détection des gaz étudiés. C'est donc dans une atmosphère sèche puis une atmosphère humide que nous avons étudié ces gaz pour bien montrer l'influence de l'humidité en la considérant comme un gaz interférent. Pour chacune d'elles, nous avons montré que deux grandeurs caractéristiques représentaient correctement les comportements observés pour les gaz étudiés : la conductance stabilisée et la pente dynamique de la conductance mesurée dans les cinq premières minutes de la réponse temporelle. Elle fournissent une information complémentaire qui devra être exploitée lors de l'analyse des données.

Au R134a, nous avons vu que la réponse en atmosphère sèche est typique de celle d'un gaz réducteur : la conductance augmente avec la concentration. Nous avons également montré que l'augmentation de la température du gaz provoque une diminution de la sensibilité des capteurs, et que par conséquent cette température devait être maintenue constante pour une détection fiable. Ensuite, c'est en atmosphère humide que nous avons étudié ce gaz.

Malgré la présence d'humidité, chacun des capteurs offre une réponse similaire qui reproduit les comportements caractérisant les réponses à un gaz réducteur. Ainsi, la réponse de la matrice de capteurs n'est pas masquée sauf dans les cas de grands taux d'humidité (85% RH) aux plus faibles concentrations de la gamme choisie de R134a (200ppm-400ppm) : avec l'augmentation de l'humidité, la variation de la réponse en fonction de la concentration appliquée devient faible. Pour ce gaz, l'humidité tend alors à réduire la sensibilité en fonction de la concentration dans la gamme considérée.

Au CO_2, l'étude dans l'air sec a fait ressortir un type de capteur (le TGS 813) ayant une réponse trop faible pour être exploitable faisant ainsi paraître une quasi insensibilité de ce capteur à ce gaz. Pour les deux autres types de capteurs (TGS 800 et TGS 832), c'est une réponse à un gaz oxydant qui est obtenue : la conductance stabilisée diminue lorsque la concentration de gaz augmente. En atmosphère humide, le même type de comportement est observé pour ce gaz. Toutefois, en introduisant simultanément le gaz et l'humidité, la réponse obtenue pour les capteurs TGS 813 devient exploitable. Dans ce cas, la présence d'humidité permet de mieux détecter le CO_2.

Pour le mélange (R134a+CO_2) en atmosphère sèche ou humide, les réponses observées sont similaires pour tous les capteurs de la matrice. C'est alors le comportement des gaz réducteurs qui semble être imposé. En présence d'humidité pour ce mélange gazeux, l'information de présence de CO_2 est nettement plus appréciable, cependant celle concernant le R134a est réduite. Ceci confirme l'effet d'amélioration de la sensibilité par l'humidité observé pour le gaz oxydant (CO_2), mais celui de réduction de sensibilité obtenu pour le gaz réducteur (R134a).

Ces trois atmosphères gazeuses étudiées (R134a, CO_2, Mélange), ont l'avantage d'offrir des gammes de valeurs de la conductance stabilisée généralement différentes qui facilitera leur discrimination. En effet, entre celles observées pour le R134a et le CO_2 se situent la gamme de valeur obtenue pour le mélange. La présence d'humidité dans les mesures aura pour principal effet de modifier la variation de ces capteurs à l'intérieur de la gamme de valeurs correspondante. En ce qui concerne la pente dynamique, la gamme de valeurs pour le R134a est totalement différente de celle obtenue pour le CO_2 qui est bien plus faible. Pour le mélange, la gamme de valeurs se situe là-aussi entre celle obtenue pour le R134a et celle du CO_2.

Pour ces différents gaz, nous avons montré par l'intermédiaire d'une analyse graphique et statistique, la bonne reproductibilité des mesures effectuées dans les mêmes

conditions de concentrations de gaz et de taux d'humidité, ceci malgré certains phénomènes de dérive observés. Ces phénomènes de dérive que nous avons également souligné au cours de cette caractérisation sont plus ou moins importants, notamment après une période d'inactivité pendant laquelle les capteurs n'étaient pas soumis à un flux. Ainsi, pour limiter cette dérive, il faudrait, si possible, toujours soumettre la matrice de capteurs à un flux d'air de façon constante et ainsi éviter les périodes d'inactivité.

Un autre élément important observé au cours de cette caractérisation concerne l'humidité à taux élevé. En effet, nous avons mis en évidence qu'une soumission trop prolongée de la matrice de capteurs à des atmosphères dont le taux d'humidité est très élevé (85% RH) conduisait à la destruction des capteurs. Des protections particulières doivent être prises pour éviter ces conditions extrêmes de façon prolongée.

Les différentes mesures effectuées au cours de cette caractérisation vont être utilisées lors de la phase d'apprentissage du système. Elles seront regroupées sous forme de bases de données comme nous l'avons vu au Chapitre II, puis traitées par les méthodes choisies d'analyses de données. Nous contrôlerons au cours du Chapitre IV si cette base de données est suffisante et si elle permet, d'une part la discrimination correcte des gaz étudiés, et d'autre part l'identification d'échantillons tests inconnus à partir d'une règle de décision qui sera créée.

Chapitre IV :

DISCRIMINATION ET IDENTIFICATION DES GAZ

Chapitre IV : Discrimination et Identification des Gaz

I. Introduction

A partir de la caractérisation de la matrice de capteurs effectuée sous différentes atmosphères nous avons établi la base d'apprentissage de notre système. Nous allons exploiter cette base de données avec les deux méthodes d'analyses de données sélectionnées : l'Analyse en Composantes Principales (ACP) et l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD). Notre but étant d'établir la meilleure discrimination en classes des gaz étudiés et d'obtenir une règle de décision fiable pour l'identification d'échantillons inconnus.

Dans un premier temps, nous cherchons à mettre en évidence la ou les meilleures variables représentatives permettant de séparer au mieux les trois principales atmosphères : R134a seul, CO_2 seul, Mélange variable de R134a et CO_2, quels que soient les concentrations et les taux d'humidité de l'air.

Ensuite, nous présentons les résultats d'analyse de données obtenus en utilisant les variables déjà sélectionnées. Nous procédons à une étude progressive au cours de laquelle, nous identifierons le R134a ou le CO_2 seuls en atmosphère sèche ou humide, puis les Mélanges R134+CO_2 en atmosphère sèche ou humide, et pour finir, les gaz purs seuls et en mélange R134a, CO_2, R134a+CO_2, en atmosphère sèche ou humide. Le choix de distinction entre atmosphère sèche ou humide provient du souci des conditions de travail du système final que nous voulons élaborer.

II. Choix des variables représentatives et de la méthode d'analyses de données

II.1. Choix des variables représentatives

Pour cette étude, nous avons considéré l'ensemble des mesures effectuées au cours de la caractérisation des capteurs en présence d'un gaz (R134a, CO_2 ou leur mélange) dans l'air sec ou humide. Nous avons constitué une base de données composée d'une ou plusieurs

variables représentatives pour chacun des six capteurs de la matrice (2 TGS 800, 2 TGS 813, 2 TGS 832). Quatre différentes variables issues d'un pré-traitement de la réponse temporelle des capteurs sont utilisées : la conductance stabilisée (G_{Gaz}), la pente dynamique (dG_{Gaz}/dt), la conductance différentielle (G_{Gaz}-$G_{zéro}$), et la conductance relative ($G_{Gaz}/G_{zéro}$). Les deux premières ont déjà été étudiées lors de la caractérisation et ont montré des variations sensibles aux atmosphères choisies. Les deux dernières ont été sélectionnées dans le but de s'affranchir au mieux des problèmes de dérives. Ces variables ont été testées grâce à l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD) qui quantifie le pouvoir de discrimination. Dans un premier temps, nous avons étudié et comparé la qualité de discrimination des bases de données constituées d'une seule de ces variables représentatives pour trois groupes choisis "*a priori*" : R134a, CO_2, Mélange. Cette comparaison est effectuée en considérant deux critères qui permettent d'estimer le pouvoir de discrimination de ces variables : le pourcentage de bon classement pour les données originales et la validation croisée (Tableau IV.1). Les résultats sont dans l'ensemble corrects pour les quatre variables étudiées.

Tableau IV.1 : Comparaison des résultats de l'AFD pour différents types de variables

Variables pour chaque capteur	*Pourcentage de bien classées*	
	Données originales	*Validation croisée*
G_{Gaz}	90,6%	90,6%
$G_{Gaz} - G_{zéro}$	90,2%	90,2%
$G_{Gaz}/G_{zéro}$	91,1%	91,1%
$dG_{gaz}/dt_{1\to5\,min}$	84,8%	84,1%
G_{Gaz}, *et* $dG_{gaz}/dt_{1\to5\,min}$	91,4%	90,1%
$G_{Gaz} - G_{zéro}$ *et* $dG_{gaz}/dt_{1\to5\,min}$	89,7%	89,5%
$G_{Gaz}/G_{zéro}$ *et* $dG_{gaz}/dt_{1\to5\,min}$	93,7%	93,1%
$G_{zéro}$ *et* G_{Gaz}	95,0%	94,7%
$G_{zéro}$ *et* $dG_{gaz}/dt_{1\to5\,min}$	93,5%	93,1%
$G_{zéro}$, G_{Gaz} *et* $dG_{gaz}/dt_{1\to5\,min}$	***95,9%***	***94,9%***

Nous proposons dans un second temps d'améliorer la discrimination des gaz en associant la pente dynamique aux trois autres variables précédemment citées (Tableau IV.1). En effet, nous avons vu lors de la caractérisation que la pente dynamique de la conductance, permettait d'avoir une information pertinente qui semblait être complémentaire à celle fournie par la conductance stabilisée. Nous obtenons ainsi une amélioration de la discrimination : le taux d'erreur de classement est réduit et la qualité de représentation est améliorée. Ceci

prouve que l'utilisation de la réponse dynamique des capteurs apporte une information complémentaire et non redondante à celle obtenue avec la réponse permanente.

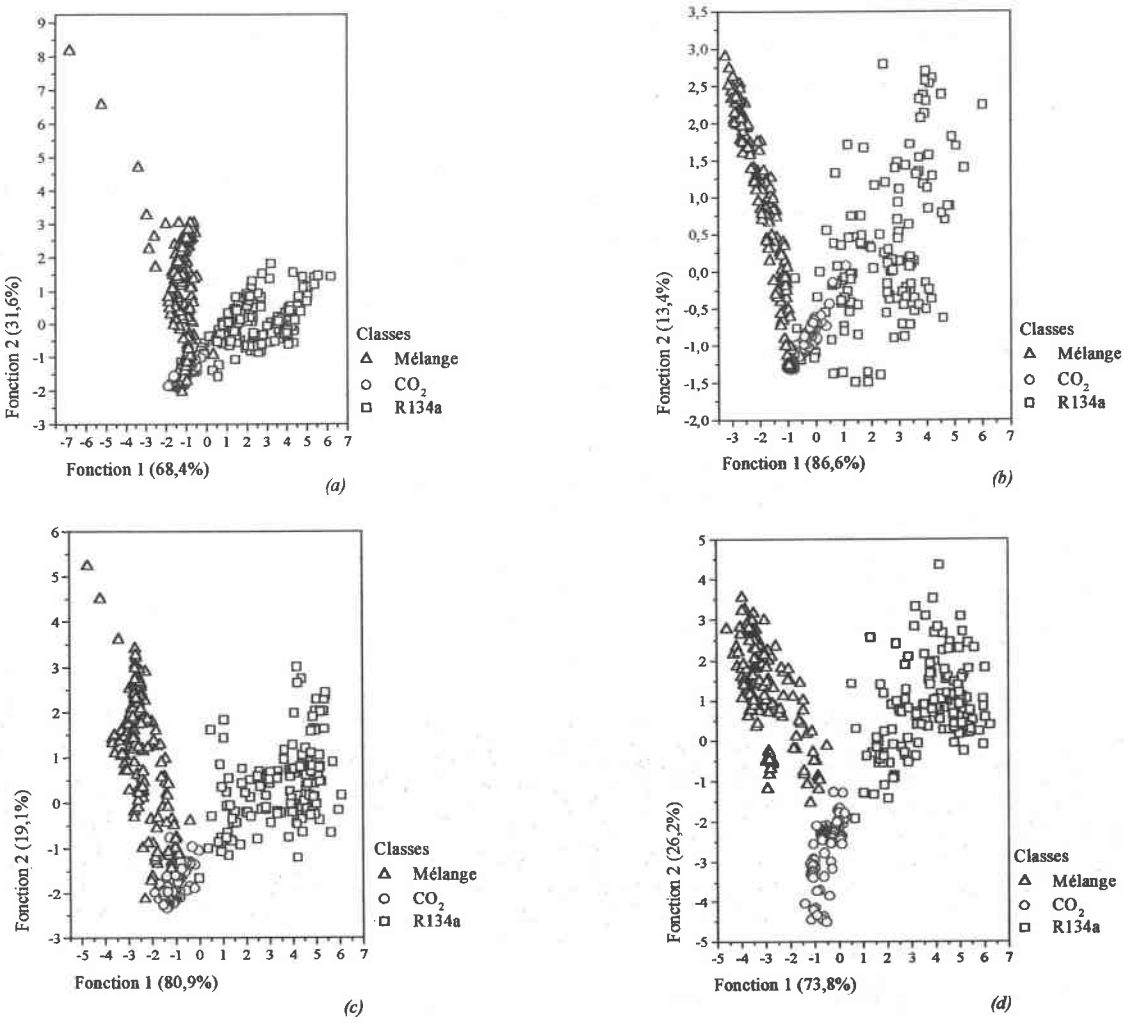


Figure IV.1 : Résultats de l'AFD en utilisant comme variable représentative pour chaque capteur : a) G_{Gaz}, b) dG_{Gaz}/dt, c) G_{Gaz} et dG_{Gaz}/dt, d) G_{Gaz}, dG_{Gaz}/dt et $G_{zéro}$

Pour encore améliorer la discrimination, nous avons également associé à la conductance stabilisée G_{Gaz}, à la pente dynamique dG_{Gaz}/dt, et au couple de variables G_{Gaz}, dG_{Gaz}/dt, la conductance au gaz de référence $G_{zéro}$, car ces deux variables ne tiennent pas compte de cette grandeur, contrairement à la différence de conductance et à la conductance relative (Tableau IV.1). Cette association a pour but de réduire les effets plus ou moins importants des dérives, aussi bien à long terme qu'à court terme. En effet, cette variable étant mesurée systématiquement avant chaque introduction d'une atmosphère gazeuse à concentration donnée, elle permet d'expliquer certaines dispersions des mesures en réduisant les erreurs de classement, obtenant ainsi une meilleure séparation des groupes dans le plan discriminant.

On constate effectivement d'après les résultats du Tableau IV.1 que c'est l'utilisation simultanée de G_{Gaz} et de dG_{Gaz}/dt associée à $G_{zéro}$, pour les six capteurs étudiés, qui permet d'obtenir la meilleure discrimination des gaz considérés. Sur la Figure IV.1, on peut constater l'évolution de la discrimination en trois classes. La conductance stabilisée (Figure IV.1-a) ainsi que la pente dynamique [22] (Figure IV.1-b) présentent des recouvrements. Leur association [73, 76] (Figure IV.1-c) réduit les recouvrements pour obtenir, en leur associant la conductance au gaz de référence $G_{zéro}$ (Figure IV.1-d), une bonne séparation des nuages de points.

En fait, grâce à l'utilisation de ces variables, la règle de discrimination créée avec l'AFD tiendra alors compte des comportements stabilisés et dynamiques de la réponse ainsi que de la dérive des différents capteurs utilisés. Dans toute la suite de ce travail, nous utiliserons simultanément ces trois variables pour tous les capteurs.

Avec cette méthode, le choix des groupes de données ayant été fait a priori, nous voulons justifier ce choix en utilisant une méthode offrant la représentation a posteriori des données en groupes (ou classes). Nous avons choisi l'Analyse en Composantes Principales qui nous offre une représentation graphique de cette séparation en classes.

II.2. Analyse en Composantes Principales

Nous avons appliqué l'Analyse en Composantes Principales à la matrice de données d'apprentissage utilisant les trois variables représentatives retenues : G_{Gaz}, dG_{Gaz}/dt, $G_{zéro}$, qui nous permet de voir la répartition des données dans le plan. Avec les deux premières composantes principales 71,6% de l'information contenue dans la base (Tableau IV.2) est représentée.

Tableau IV.2 : Valeurs propres et variances cumulées des composantes principales obtenues

Composantes principales	*Valeurs propres*	*Variances (%)*	*Variances cumulées (%)*
1	7,86	43,7	43,7
2	5,03	27,9	71,6
3	2,81	15,6	87,2
4	0,84	4,7	91,9
5	0,5	2,8	94,7
⋮	⋮	⋮	⋮
18	1,39E-3	7,7E-3	100

Ainsi, la représentation des individus obtenue nous permet alors d'apprécier les ressemblances et les différences entre les mesures effectuées. Sur la Figure IV.2 nous pouvons apprécier les fortes différences entre les mesures effectuées au R134a et celles au CO_2.

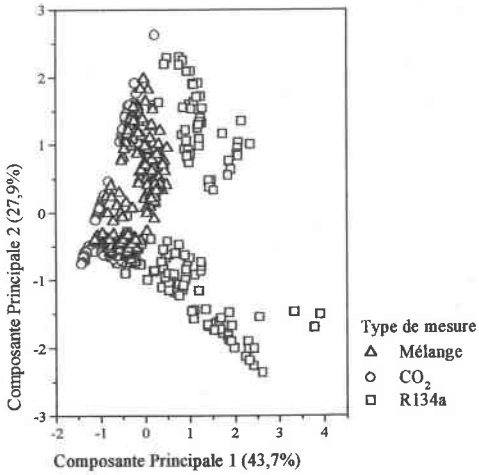


Figure IV.2 : Résultat de l'ACP pour les trois types de mesures étudiées

Les mesures correspondant au mélange forment un groupe situé entre les deux groupes correspondant aux gaz seuls. Nous retrouvons bien les trois groupes pris a priori dans l'Analyse Factorielle Discriminante effectuée précédemment pour la sélection des variables représentatives. Cependant la représentation donnée à l'aide de l'Analyse en Composantes Principales ne permet pas de bien séparer les groupes, il y a essentiellement des chevauchements entre le groupe Mélange et le groupe de mesures au CO_2. Ces chevauchements peuvent s'expliquer par le fait que les mesures notées Mélange correspondent à des compositions gazeuses incluant à la fois le R134a et le CO_2 à des concentrations et des taux d'humidité différents. De plus, parmi les mesures effectuées aussi bien pour le R134a que pour le CO_2, nous pouvons observer une subdivision en deux sous-groupes qui correspondent aux mesures effectuées en atmosphère humide pour les deux modes d'introduction différents utilisés lors de la caractérisation.

L'Analyse en Composantes Principales donne une représentation graphique des données en classes mais ne donne pas de règle de décision permettant d'identifier des échantillons inconnus, ce que nous offre l'Analyse Factorielle Discriminante. Cependant, l'Analyse en Composantes Principales a validé a posteriori le choix des classes fait a priori lors de l'utilisation de l'Analyse Factorielle Discriminante.

Dans toute la suite de ce travail, nous présenterons uniquement les résultats obtenus par l'Analyse Factorielle Discriminante en sachant que tous les groupes choisis a priori pour cette dernière méthode ont été justifiés systématiquement avec l'Analyse en Composantes Principales.

III. Détection du R134a dans l'air

III.1. Discrimination du R134a dans l'air sec ou humide

Pour cette étude, nous cherchons à détecter principalement le R134a dans l'air sec (noté R134a sec), le R134a dans l'air humide (noté R134a humide) et l'air humide. Nous présentons cette analyse dans un premier temps en utilisant comme variables représentatives l'association G_{Gaz}, dG_{Gaz}/dt et $G_{zéro}$ (conductances et pente dynamique) pour chacun des capteurs de la matrice. Dans un deuxième temps, nous présentons une analyse un peu moins conventionnelle au cours de laquelle nous faisons intervenir la modélisation en double exponentielle effectuée et présentée au Chapitre III.

III.1.1 AFD en utilisant l'association : conductances et pente dynamique

Nous avons choisi comme groupes a priori trois classes : l'air humide, le R134a dans l'air sec (R134a sec) et le R134a dans l'air humide (R134a humide), et utilisé les mesures correspondant aux deux modes d'introduction des gaz décrits dans la caractérisation. ***Puisque nous utilisons trois classes, l'Analyse Factorielle Discriminante nous permet alors d'obtenir une représentation contenant 100% des informations de la base de données sur le plan factoriel.***

Comme le montre la Figure IV.3, les trois groupes sont bien séparés, et les observations au sein d'une même classe sont assez regroupées, avec un certain étalement observé pour le groupe Air humide et le groupe R134a sec. Cet étalement respecte l'évolution du taux d'humidité ou de la concentration de R134a. Ceci laisse penser à une possibilité de quantifier le taux d'humidité et la concentration de gaz respectivement pour l'Air humide et le R134a sec. Par contre, pour le R134a humide, il n'y a pas d'étalement distinct en fonction de la concentration de gaz ou du taux d'humidité appliqué.

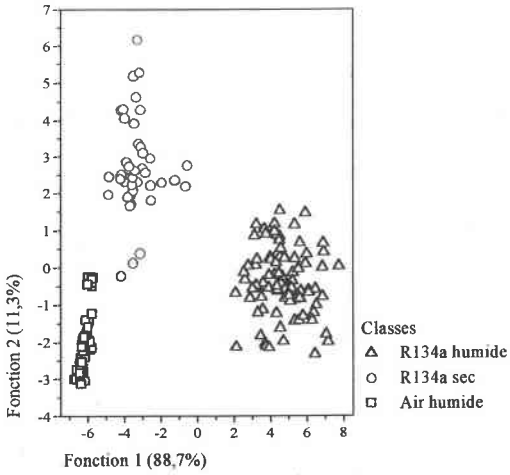


Figure IV.3 : Discrimination de l'Air humide, du R134a sec et du R134a humide

Avec cette méthode nous arrivons donc à discriminer correctement 99,4% de l'ensemble des 176 données originales utilisées. Nous observons une seule erreur de discrimination : seule une mesure appartenant a priori au groupe de R134a sec a été reclassée dans le groupe de l'air humide (Tableau IV.3), soit 97,7% des données au R134a sec qui sont correctement identifiés. Il s'agit d'une mesure effectuée pour une faible concentration de (R134a 200ppm) dans l'air sec. Cette erreur est essentiellement due à une limitation en concentrations des capteurs utilisés pour la détection de ce gaz.

Tableau IV.3 : Synthèse du classification pour la discrimination de l'air et du R134a

	Groupes	*Affectation a posteriori*			*Total*
		Air humide	**R134a sec**	**R134a humide**	
Groupe donné a priori	**Air humide**	100%	0%	0%	100 %
	R134a sec	2,3%	97,7%	0%	100 %
	R134a humide	0%	0%	100%	100 %

En vérifiant cette discrimination avec la méthode de validation croisée, il y a également 99,4% des données (175/176 mesures) qui sont correctement validées et classées dans le même groupe que celui défini a priori. L'erreur obtenue est la même que celle qui a été trouvée lors de l'analyse originelle.

Compte tenu de ces bons résultats de discrimination, nous pouvons utiliser la règle de décision créée pour l'identification d'échantillons tests inconnus. Nous utilisons en tant

qu'échantillons tests 18 mesures effectuées à l'Air humide (Test A), au R134a dans l'air sec (Test X_1) et au R134a dans l'air humide (Test X_2) n'appartenant pas à la base de données d'apprentissage (Tableau IV.4).

Tableau IV.4 : Synthèse des échantillons tests utilisés pour l'air humide et le R134a

	Mesures à l'air humide
Test A	Air (18% RH)
	Air (18% RH)
	Air (52% RH)
	Air (52% RH)
	Air (85% RH)
	Air (85% RH)

	Mesures au R134a dans l'air sec
Test X_1	R134a (400ppm)
	R134a (400ppm)
	R134a (600ppm)
	R134a (800ppm)
	R134a (1000ppm)
	R134a (1000ppm)

	Mesures au R134a dans l'air humide
Test X_2	R134a (400ppm) + 18% RH
	R134a (1000ppm) + 18% RH
	R134a (400ppm) + 35% RH
	R134a (1000ppm) + 35% RH
	R134a (400ppm) + 52% RH
	R134a (1000ppm) + 52% RH

Grâce à la règle de décision créée, nous identifions correctement la totalité des échantillons tests utilisés (Figure IV.4). Comme le montre cette représentation, chaque échantillon est correctement placé dans son groupe d'appartenance. La règle de décision créée est donc performante et peut être conservée pour la détermination des conditions de prélèvement des échantillons de R134a identifiés.

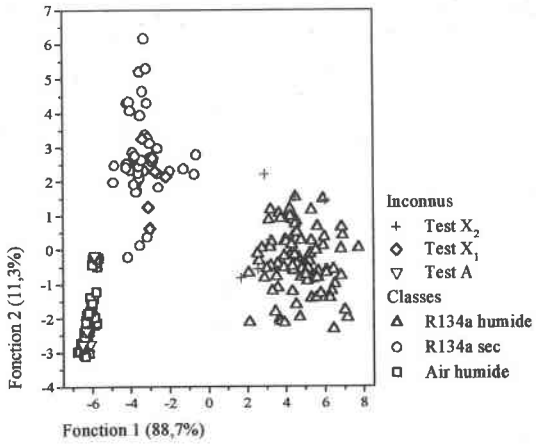


Figure IV.4 : Représentation des échantillons tests identifiés pour l'air et le R134a

Bien que ces résultats de discrimination et d'identification des gaz soient très satisfaisants avec les variables choisies, nous proposons d'utiliser un autre type de variable un peu moins "conventionnel" pour effectuer l'analyse de ces mêmes atmosphères : les paramètres obtenus par la modélisation en double exponentielle effectuée qui permettent de réduire le temps d'identification.

III.1.2 AFD en utilisant les paramètres de modélisation

Lors de la caractérisation des capteurs, nous avons montré que le comportement temporel de la réponse des capteurs peut être modélisée par une même fonction en double exponentielle aussi bien pour le R134a que pour l'air humide. Cette fonction étant commune aux six capteurs et aux atmosphères étudiées, nous proposons d'effectuer à nouveau la discrimination en trois groupes pour le R134a sec, le R134a humide et l'Air humide en tenant compte de cette modélisation. Ici, les mesures utilisées pour le R134a humide correspondent à celles obtenues pour le premier mode d'introduction : air humide puis R134a. Ainsi, nous avons utilisé comme variables représentatives de la réponse des capteurs, les paramètres G_0, A_1, A_2, τ_1 et τ_2 obtenus en modélisant chacune des réponses relevées en 60 minutes [101]. Avec ces paramètres de modélisation, nous avons établi une première base de données d'apprentissage notée B_1. Dans un souci de réduction du temps de mesures nous avons également effectué cette modélisation en 12 minutes et regroupé les paramètres obtenus dans une base B_2 [102]. Ainsi, pour chacune de ces bases contenant 136 mesures, nous avons cinq variables représentant chacun des capteurs, que nous avons traité par l'AFD. Nous utilisons alors les trois types de mesures (Air humide, R134a sec, R134a humide) en tant que groupes a priori. Nous représentons alors la discrimination pour chacune des bases B_1 et B_2 sur un plan factoriel (Figure IV.5).

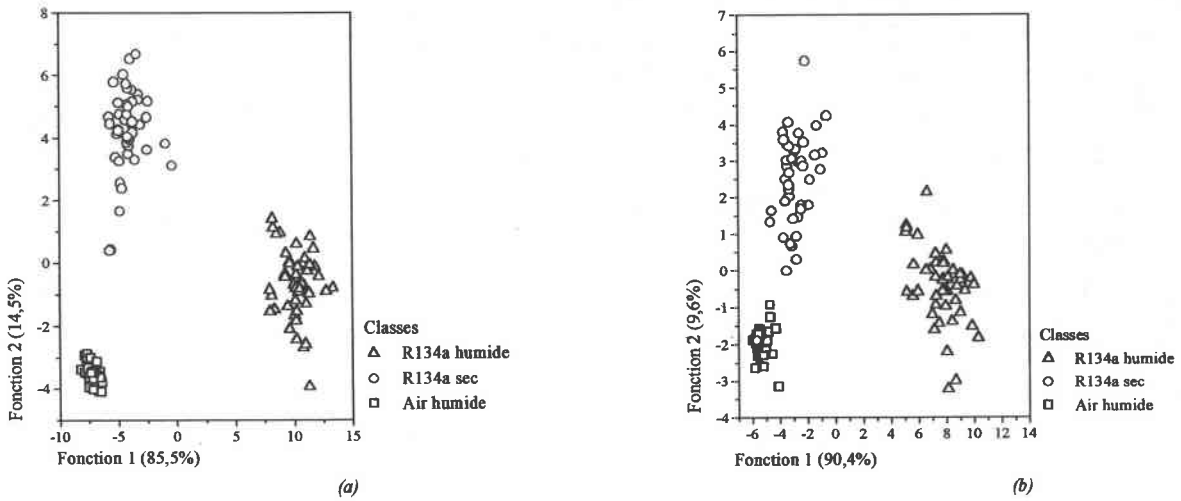


Figure IV.5 : Discrimination en utilisant les paramètres de modélisation de la réponse temporelle des capteurs : a) à 60 minutes (B_1), b) à 12 minutes (B_2)

Pour ces deux bases, nous pouvons discriminer correctement 99,3% (135/136 mesures) des données originales : dans les deux cas, seule une mesure au R134a sec a été reclassée vers le groupe de l'air humide (Tableau IV.5). Il s'agit là d'une mesure à 200ppm de R134a qui comme cela a été mentionné précédemment correspond à la limite de détection acceptable pour ce capteur.

Tableau IV.5 : Synthèse de classification pour la discrimination de l'air et du R134a en utilisant les paramètres de modélisation : a) à 60 minutes (B_1), b) à 12 minutes (B_2)

	Groupes	*Affectation a posteriori*			*Total (%)*
		Air humide	**R134a sec**	**R134a humide**	
Groupe donné a priori	**Air humide**	100%	0%	0%	100%
	R134a sec	2,3%	97,7%	0%	100%
	R134a humide	0%	0%	100%	100%

(a)

	Groupes	*Affectation a posteriori*			*Total (%)*
		Air humide	**R134a sec**	**R134a humide**	
Groupe donné a priori	**Air humide**	100%	0%	0%	100%
	R134a sec	2,3%	97,7%	0%	100%
	R134a humide	0%	0%	100%	100%

(b)

Avec la validation croisée, les résultats de classement obtenus sont cette fois différents en fonction de la base considérée. En effet, dans le cas de la base B_1, le pourcentage de bon classement est de 97,1%. Dans ce cas, trois erreurs supplémentaires sont obtenues. Elles correspondent principalement à des mesures à de faibles concentrations de R134a reclassées vers l'air humide. Par contre, pour la seconde base B_2, le taux de bon classement obtenu par validation croisée est de 91,8%. Cette fois, par rapport au classement obtenu pour les données originales, ce sont huit erreurs supplémentaires qui sont obtenues. Celles-ci correspondent également à des mesures au R134a (sec ou humide) prélevées pour de faibles concentrations qui ont été généralement reclassées vers le groupe de l'Air humide.

Malgré ces quelques erreurs obtenues par validation croisée, nous avons tout de même utilisé les règles de décision ainsi créées pour identifier un ensemble d'échantillons tests inconnus. Il s'agit en fait des échantillons notés Test A, Test X_1 et Test X_2 dont les mesures correspondantes ont été résumées sur le Tableau IV.4.

Avec ces deux bases, nous arrivons là aussi à identifier correctement les différents échantillons tests utilisés (Figure IV.6).

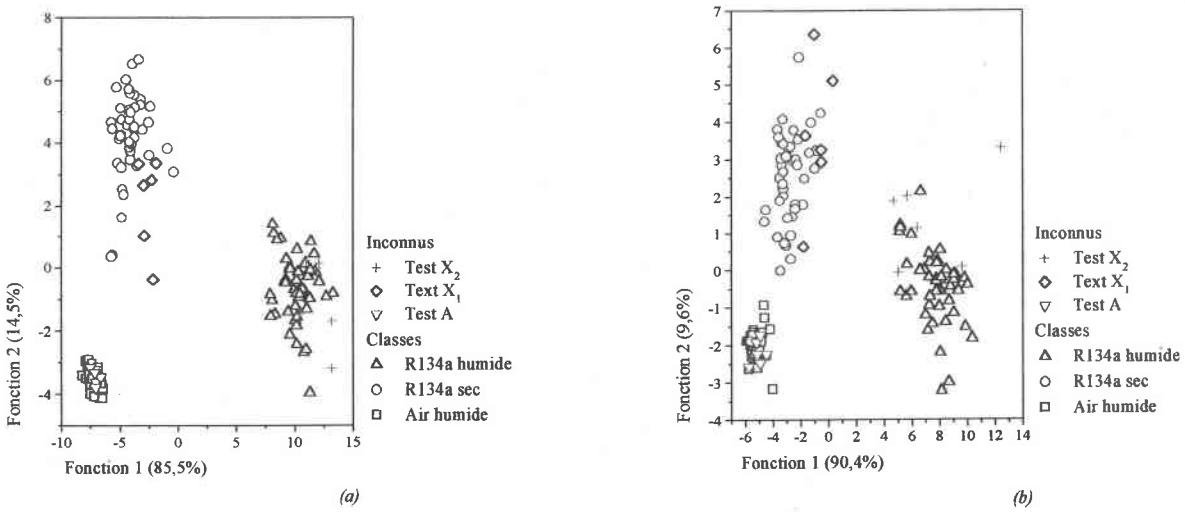


Figure IV.6 : Représentation des échantillons tests identifiés à partir de la discrimination effectuée en utilisant les paramètres de modélisation : a) à 60 minutes, b) à 12 minutes

Compte tenu des résultats obtenus, les paramètres de modélisation aussi bien à 60 minutes qu'à 12 minutes peuvent être utilisés pour obtenir une bonne discrimination puis une identification correcte des gaz présents. Avec la modélisation de la réponse à 12 minutes nous obtenons une identification assez précise après un temps de mesure réduit.

Nous remarquons cependant que l'utilisation de cette modélisation pour la discrimination ne peut être possible que si les atmosphères à discriminer ont toutes un comportement du même type (réducteur ou oxydant). En effet, les variables choisies et utilisées pour la discrimination doivent être identiques pour chacune des atmosphères considérées.

Pour terminer l'analyse de la détection du R134a, intéressons-nous maintenant à sa quantification dans l'atmosphère considérée (air sec ou humide). Pour cette étude nous proposons d'abord la quantification du gaz en effectuant une détection selon un seuil de concentration. Puis, nous procédons à une discrimination plus précise au cours de laquelle cette détection sera faite en fonction des concentrations de gaz. Pour cela, nous travaillons sur deux bases d'apprentissage : l'une contenant les mesures effectuées pour le R134a dans l'air sec (R134a sec), et l'autre les mesures au R134a dans l'air humide (R134a humide). Pour cette dernière base, les mesures utilisées sont relevées pour plusieurs conditions d'humidité : nous effectuons cette quantification quel que soit le taux d'humidité présent.

L'analyse des résultats obtenus sera également faite en utilisant comme variables représentatives : l'association conductances (G_{Gaz}, $G_{zéro}$) et pente dynamique de la conductance (dG_{Gaz}/dt). Dans le cas des paramètres de modélisation à 60 minutes puis à 12 minutes, nous précisons simplement si une amélioration est observée par rapport aux résultats obtenus avec les variables dites conventionnelles précédemment citées.

III.2. Approche de la quantification du R134a par un seuil de concentration

Pour cette étude, le seuil de détection choisi se situe au milieu de la gamme de concentrations explorée. Ce seuil a été défini à 500ppm et permet de partager raisonnablement les résultats obtenus pour le R134a en deux catégories notées : R134a<500ppm (basses concentrations), R134a>500ppm (hautes concentrations de gaz). L'air humide sera également utilisé en tant que troisième catégorie de mesures et jouera le rôle d'indicateur d'absence de gaz. Nous avons utilisé ces trois types de mesures comme groupes a priori : R134a<500ppm, R134a>500ppm et l'air notifiant l'absence de gaz. Nous étudions ainsi les deux atmosphères de R134a sec et de R134a humide avec l'air humide réparties respectivement dans deux bases de données contenant 88 (Figure IV.7-a) et 132 mesures (Figure IV.7-b).

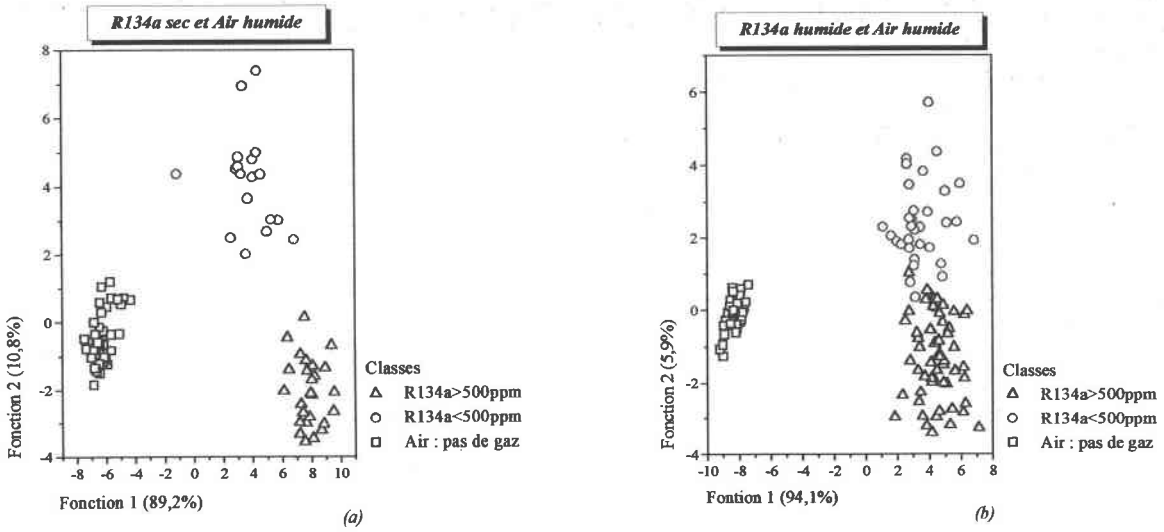


Figure IV.7 : Discrimination par rapport à un seuil de 500ppm pour les mesures : a) au R134a sec, b) au R134a humide

Pour le R134a sec (Figure IV.7-a), nous discriminons correctement le gaz par rapport au seuil de concentration choisi. Nous obtenons un taux de bon classement des données originales de 100% (88/88 mesures) : aucun reclassement a posteriori n'a été obtenu (Tableau

IV.6). Avec la validation croisée, seules cinq erreurs ont été obtenues (94,3% des données sont correctement classées). Ces erreurs correspondent majoritairement à des concentrations de 400ppm reclassées dans le groupe R134a>500ppm.

Dans le cas du R134a humide (Figure IV.7-b), la discrimination obtenue fait ressortir des recouvrements entre les groupes R134a<500ppm et R134a>500ppm. Seul le groupe Air signalant l'absence de gaz est totalement séparé des deux autres. Nous trouvons alors un taux de bon classement de 97% (128/132 mesures) (Tableau IV.6). Quatre erreurs sont signalées : trois d'entre elles sont des mesures faites pour 400ppm de gaz à des taux différents d'humidité reclassées dans le groupe R134a>500ppm et la dernière est le reclassement d'une mesure à 600ppm de gaz à 35% RH reclassée vers le groupe R134a<500ppm. Avec la validation croisée, dix erreurs sont obtenues : 92,4% des observations validées sont classées correctement (122/132 mesures). Les erreurs sont comme précédemment des reclassements de mesures proches du seuil choisi. Elles proviennent également de l'humidité à des taux variables dans les mesures effectuées.

Tableau IV.6 : Synthèse de classification pour la discrimination par rapport à un seuil pour les mesures : a) au R134a sec, b) au R134a humide

	Groupes	*Affectation a posteriori*			*Total (%)*
		Air	**R134a< 500ppm**	**R134a> 500ppm**	
Groupe donné a priori	**Air**	100%	0%	0%	100%
	R134a< 500ppm	0%	100%	0%	100%
	R134a> 500ppm	0%	0%	100%	100%

(a)

	Groupes	*Affectation a posteriori*			*Total (%)*
		Air	**R134a< 500ppm**	**R134a> 500ppm**	
Groupe donné a priori	**Air**	100%	0%	0%	100%
	R134a< 500ppm	0%	91,2%	8,8%	100%
	R134a> 500ppm	0%	1,9%	98,1%	100%

(b)

Malgré les quelques erreurs observées au cours de la discrimination, les règles de décision issues de ces deux discriminations ont été utilisées pour l'identification d'échantillons tests inconnus. Pour cela nous avons à nouveau utilisé les échantillons de mesures résumées au Tableau IV.4. Ainsi pour cette analyse, les mesures Test X_1 (pour le R134a sec) et Test X_2 (pour le R134a humide) ont été chacune scindées en deux parties pour aboutir à la notation Test X_{1a}, Test X_{1b}, Test X_{2a} et Test X_{1b} où *a* et *b* sont respectivement des indicateurs de faibles ou de hautes concentrations de R134a.

Dans le cas du R134a dans l'air sec, la totalité des échantillons ont été correctement identifiés. Nous représentons sur la Figure IV.8-a leur placement dans le plan discriminant.

Pour le R134a dans l'air humide (R134a humide), deux erreurs d'identification ont été obtenues : les mesures à 1000ppm de R134a pour 35% et 52% d'humidité ont été identifiées dans le groupe R134a<500ppm. La présence d'humidité dans une large gamme gêne l'identification correcte du seuil de concentration de gaz.

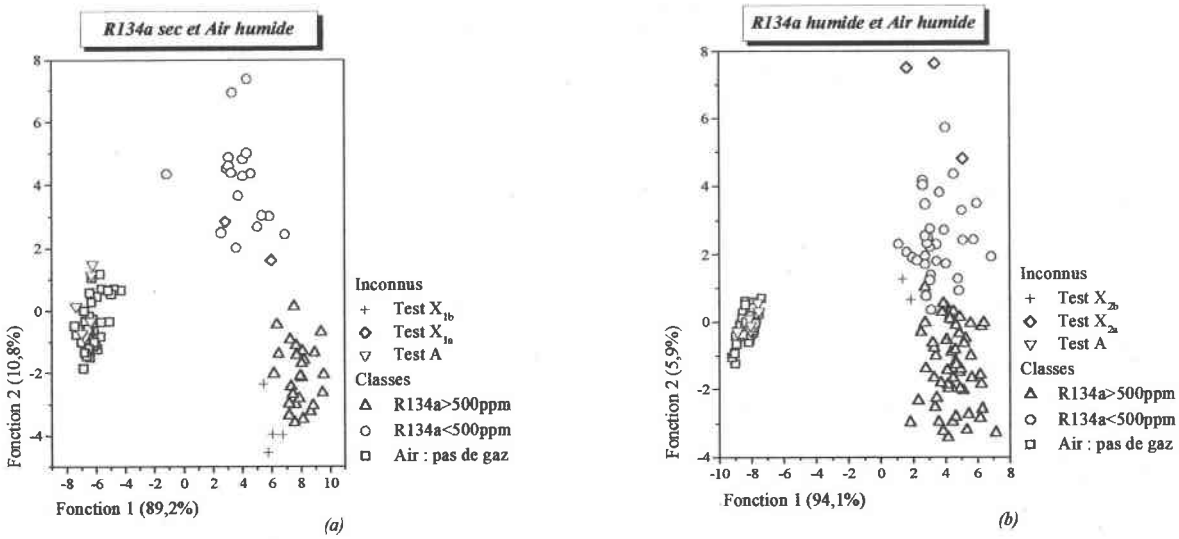


Figure IV.8 : Représentation des échantillons tests identifiés par rapport à un seuil de 500ppm dans : a) le R134a sec, b) le R134a humide

Nous avons ensuite choisi de discriminer les taux d'humidité des mesures effectuées pour le R134a humide (88 mesures) quelles que soient leurs concentrations (Figure IV.9). Ce graphique utilisant les deux premiers axes factoriels déterminés par l'AFD permet de représenter 94,6% de l'information contenue dans la base.

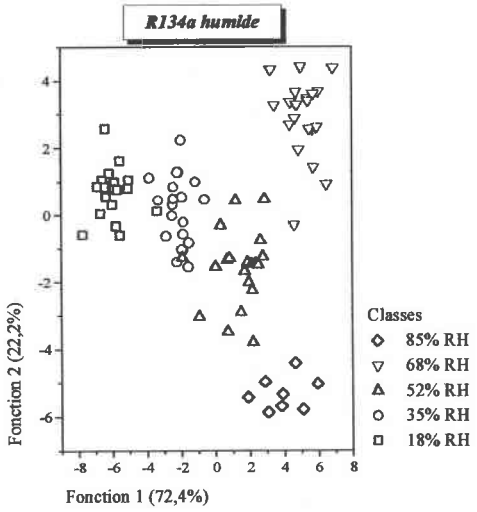


Figure IV.9 : Discrimination des taux d'humidité sur les mesures au R134a humide

Pour cette discrimination, nous obtenons un taux de bon classement de 97,7% des données originales (86/88 mesures). Dans ce cas, seules deux mesures sont reclassées a posteriori (Tableau IV.7) : elles correspondent à des valeurs prélevées en présence de faibles concentrations de R134a (200ppm). Avec la validation croisée, le pourcentage de bon classement est alors de 90,9%. Cette fois, sept erreurs sont relevées : généralement elles correspondent aussi aux mesures effectuées pour de basses concentrations (200ppm) de R134a.

Tableau IV.7 : Synthèse de classification pour la discrimination du taux d'humidité dans les mesures au R134a humide quelle que soit la concentration

	Groupes	*Affectation a posteriori*					*Total*
		18% RH	**35% RH**	**52% RH**	**68% RH**	**85% RH**	
Groupe donné a priori	**18% RH**	95 %	5%	0 %	0 %	0 %	100 %
	35% RH	0 %	100 %	0 %	0 %	0 %	100 %
	52% RH	0 %	5%	95 %	0 %	0 %	100 %
	68% RH	0 %	0 %	0 %	100 %	0 %	100 %
	85% RH	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %	100 %

Avec de tels résultats, la matrice de capteurs de gaz utilisée peut très facilement être utilisée pour la détection du taux d'humidité dans l'atmosphère considérée, même si le R134a est présent à des concentrations variables dans l'air.

III.3. Quantification directe du R134a

Pour cette étude, nous comparons la quantification des mesures au R134a en atmosphère sèche (R134a sec : 44 mesures) à celles en atmosphère humide (R134a humide : 88 mesures) pour les variables considérées.

Les différentes concentrations utilisées au cours de la caractérisation sont alors affectées en tant que groupes définis a priori. Nous obtenons deux représentations créées à partir des deux premiers axes factoriels qui permettent de bien reproduire 98,9% des informations dans la base du R134a sec (Figure IV.10-a) et 98,8% de celles de la base du R134a humide (Figure IV.10-b).

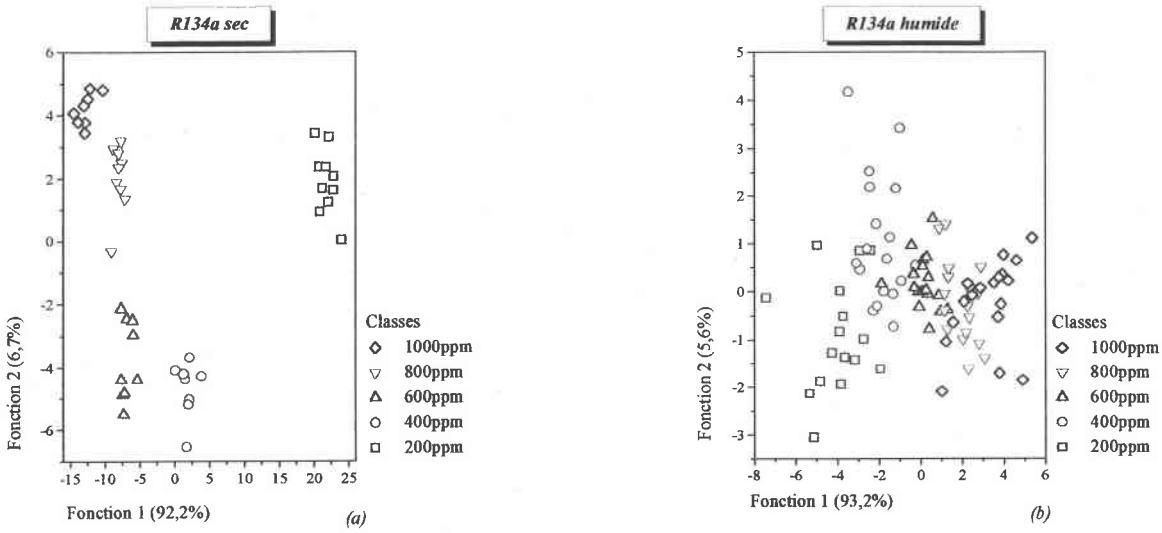


Figure IV.10 : Discrimination des concentrations sur les mesures effectuées : a) au R134a sec, b) au R134a humide

Au R134a sec, la discrimination obtenue permet de bien séparer les différentes concentrations de gaz. En effet, nous obtenons 100% des données originales qui sont bien classées (Tableau IV.8). Avec la validation croisée, 93,2% des observations originales sont classées correctement, soit 41/44 mesures : en fait, seules trois erreurs sont observées dans ce cas.

Tableau IV.8 : Synthèse de classification pour la quantification du R134a sec

	Groupes	*Affectation a posteriori*					*Total*
		200ppm	**400ppm**	**600ppm**	**800ppm**	**1000ppm**	
Groupe donné a priori	**200ppm**	100 %	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %
	400ppm	0 %	100 %	0 %	0 %	0 %	100 %
	600ppm	0 %	0 %	100 %	0 %	0 %	100 %
	800ppm	0 %	0 %	0 %	100 %	0 %	100 %
	1000ppm	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %	100 %

En ce qui concerne le R134a humide, la discrimination obtenue est nettement moins bonne que pour l'atmosphère sèche. En effet, le pourcentage de bien classés obtenu n'est que de 80,7%, ce qui correspond à un total de 17/88 échantillons mal reclassés a posteriori (Tableau IV.9). Avec la validation croisée, le pourcentage de bien classés est cette fois de 51,1%. En fait, toutes ces erreurs de classement sont essentiellement dues aux taux d'humidité différents utilisés dans les mesures effectuées pour une même concentration de gaz.

Tableau IV.9 : Synthèse de classification pour la quantification du R134a humide

	Groupes	*Affectation a posteriori*					*Total*
		200ppm	**400ppm**	**600ppm**	**800ppm**	**1000ppm**	
Groupe donné a priori	**200ppm**	87,5 %	12,5 %	0 %	0 %	0 %	100 %
	400ppm	0 %	83,3 %	16,7 %	0 %	0 %	100 %
	600ppm	0 %	5,6 %	88,9 %	5,6 %	0 %	100 %
	800ppm	0 %	0 %	11,1 %	72,2 %	16,7 %	100 %
	1000ppm	0 %	0 %	0 %	27,8 %	72,2 %	100 %

Il est donc très difficile de quantifier parfaitement le R134a quel que soit le taux d'humidité de l'air. Mais pour un même taux d'humidité, cette discrimination reste tout de même possible comme dans le cas du R134a sec.

Par exemple, pour des mesures effectuées uniquement à 18% RH, nous pouvons correctement discriminer les concentrations de R134a (Figure IV.11). Dans ce cas, 100% des données originales sont bien classées (34/34 mesures) et 91,2% sont correctement validées.

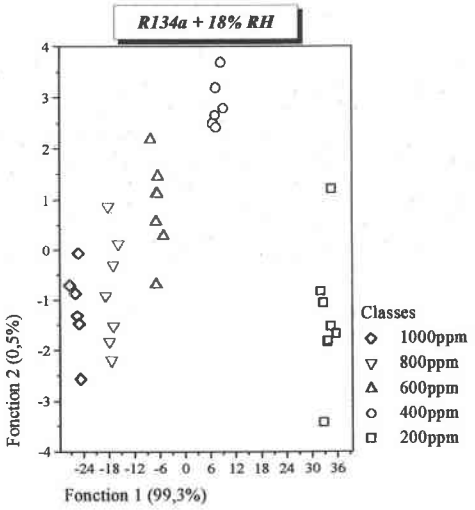


Figure IV.11 : Discrimination des concentrations pour le R134a dans l'air humide à 18% RH

Pour le R134a sec ou encore le R134a à une humidité donnée, la discrimination étant correcte, les règles de décision établies peuvent être utilisées pour l'identification d'échantillons tests.

Nous avons cherché à identifier des mesures correspondant à différentes concentrations de R134a dans l'air sec (Test X_1) et dans l'air à 18% RH (Test $X_{18\%\ RH}$). Nous résumons sur le Tableau IV.10 suivant les échantillons utilisés et l'identification obtenue pour chacune des atmosphères.

Tableau IV.10 : Synthèse des échantillons tests utilisés pour le R134a sec et le R134a 18%RH

	Mesures au R134a dans l'air sec	*Identification obtenue*
Test X_1	R134a (400ppm)	400ppm
	R134a (400ppm)	400ppm
	R134a (600ppm)	600ppm
	R134a (800ppm)	800ppm
	R134a (1000ppm)	1000ppm
	R134a (1000ppm)	1000ppm

	Mesures au R134a dans l'air à 18% RH	*Identification obtenue*
Test $X_{18\%\ RH}$	R134a (400ppm) + 18% RH	400ppm
	R134a (400ppm) + 18% RH	400ppm
	R134a (600ppm) + 18% RH	600ppm
	R134a (800ppm) + 18% RH	800ppm
	R134a (1000ppm) + 18% RH	1000ppm
	R134a (1000ppm) + 18% RH	1000ppm

Chacun des échantillons choisi est correctement identifié aussi bien pour l'atmosphère de R134a dans l'air sec que dans l'air humide à 18% RH. Nous présentons sur la Figure IV.12 le résultat de l'identification obtenue.

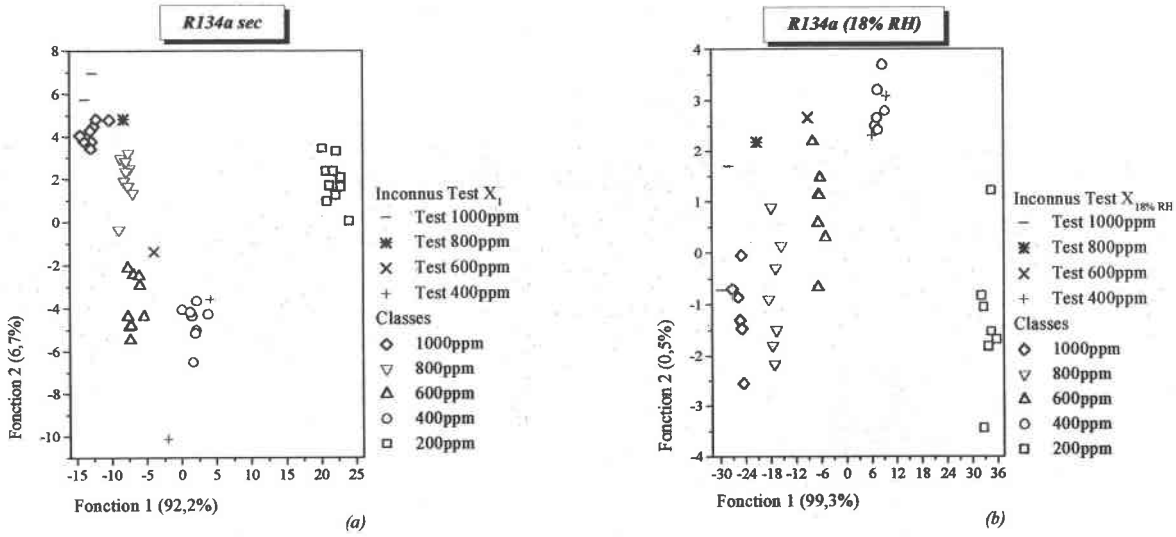


Figure IV.12 : Représentation des échantillons tests identifiés selon la concentration : a) de R134a dans l'air sec, b) de R134a dans de l'air humide à 18% RH

Compte tenu de ces résultats, nous voyons que la quantification du R134a dans la gamme de concentrations considérée est facilement réalisable en atmosphère sèche, mais ne sera réellement possible en atmosphère humide que si le taux d'humidité est limité.

Cette étude a également été réalisée en utilisant comme variables représentatives des mesures les paramètres de modélisation à 60minutes ou à 12minutes. Toutefois, la quantification obtenue n'est pas nettement meilleure et ne permet pas la quantification du R134a quel que soit le taux d'humidité de l'air, les résultats obtenus ne seront donc pas présentés.

Nous dirons alors que, dans tous les cas, si l'on désire une quantification assez précise du R134a, il est nécessaire de limiter la base d'apprentissage en fonction du taux d'humidité présent.

L'étude de la détection du R134a comme gaz pur est maintenant complète, nous nous intéressons alors à la détection puis à la quantification du CO_2 dans l'air pour les mêmes conditions que le R134a.

IV. Détection du CO_2 dans l'air

IV.1. Discrimination du CO_2 dans l'air sec ou humide

Pour cette étude, nous avons réuni dans une même base de données trois types de mesures : l'air humide, le CO_2 dans l'air sec (CO_2 sec) et le CO_2 dans l'air humide (CO_2 humide), soit un total de 162 mesures. Les mesures utilisées pour le CO_2 humide correspondent à celles effectuées pour les deux modes d'introduction présentés au cours de la caractérisation. Pour cette analyse, les mesures de la base d'apprentissage sont affectées à un groupe a priori correspondant au type de mesures : Air humide, CO_2 sec, CO_2 humide. Nous avons donc étudié la discrimination de ces mesures en trois classes (ou groupes), puis l'identification d'échantillons tests inconnus dans ces différentes classes.

Pour la discrimination, nous obtenons sur un plan factoriel une représentation contenant 100% de l'information de la base de données. Nous présentons sur la Figure IV.13 la discrimination pour les trois groupes choisis.

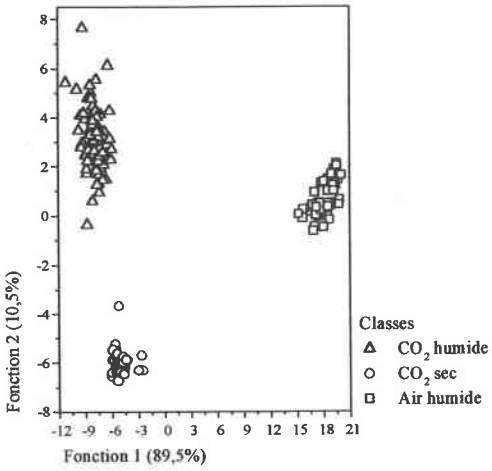


Figure IV.13 : Discrimination de l'Air humide, du CO_2 sec et du CO_2 humide

Nous discriminons correctement 100% des données originales de la base d'apprentissage considérée (162/162 mesures). Avec la validation croisée, le même taux de discrimination est obtenu : aucun reclassement a posteriori n'est signalé. Nous arrivons donc à discriminer parfaitement les conditions de prélèvement de chacun des échantillons de CO_2 détectés, ce qui permet d'affirmer si l'échantillon de gaz a été prélevé dans l'air sec ou dans l'air humide.

La règle de décision ainsi créée en fonction des variables originales a été utilisée pour l'identification d'échantillons tests de mesures supposés inconnus. Un ensemble de 18 échantillons notés Test A, Test Y_1 et Test Y_2 correspondant respectivement à des mesures à l'air humide, au CO_2 sec et au CO_2 humide ont été testés (Tableau IV.11).

Tableau IV.11 : Synthèse des échantillons tests utilisés pour le CO_2 et l'air humide

	Mesures à l'air humide
Test A	Air (18% RH)
	Air (18% RH)
	Air (52% RH)
	Air (52% RH)
	Air (85% RH)
	Air (85% RH)

	Mesures au CO_2 dans l'air sec
Test Y_1	CO_2 (400ppm)
	CO_2 (400ppm)
	CO_2 (600ppm)
	CO_2 (800ppm)
	CO_2 (1000ppm)
	CO_2 (1000ppm)

	Mesures au CO_2 dans l'air humide
Test Y_2	CO_2 (400ppm) + 18% RH
	CO_2 (1000ppm) + 18% RH
	CO_2 (400ppm) + 35% RH
	CO_2 (1000ppm) + 35% RH
	CO_2 (400ppm) + 52% RH
	CO_2 (1000ppm) + 52% RH

Nous identifions correctement la totalité des 18 échantillons tests étudiés, quels que soient leur concentration et leur taux d'humidité. La règle de décision créée lors de la discrimination des trois groupes permet de bien déterminer les conditions de prélèvement de nouveaux échantillons (Figure IV.14).

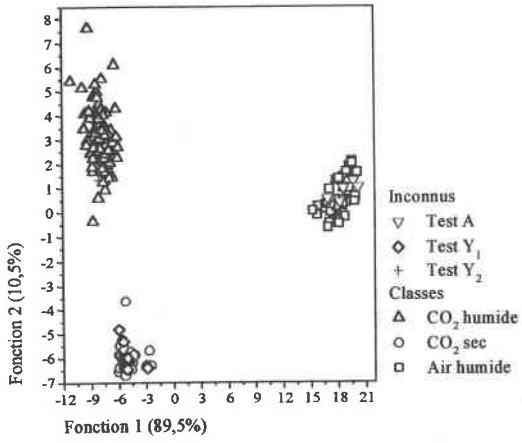


Figure IV.14 : Représentation des échantillons tests identifiés pour l'air et le CO_2

Comme pour le R134a, nous poursuivons cette étude de la détection du CO_2 en abordant la quantification de ce gaz en atmosphère sèche ou humide. Cette analyse sera traitée en deux temps :

- dans un premier temps, c'est une approche de la quantification à partir d'un seuil de concentration,
- puis, nous cherchons dans un deuxième temps une discrimination plus précise des concentrations dans la gamme choisie.

IV.2. Approche de la quantification du CO_2 par un seuil de concentration

C'est également avec deux bases de données principales que cette étude a été réalisée : l'une regroupant les mesures au gaz étudié pour l'atmosphère sèche (CO_2 sec) et l'autre pour l'atmosphère humide (CO_2 humide). De plus, le seuil de détection choisi est de 500ppm. Nous effectuons une discrimination entre trois types de mesures définis en tant que groupes a priori : le CO_2<500ppm, le CO_2>500ppm, et l'air humide qui jouera le rôle d'indicateur d'absence de CO_2. Nous obtenons ainsi une représentation pour la base contenant le CO_2 sec et l'air humide (88 mesures : Figure IV.15-a) et celle contenant le CO_2 humide et l'air humide (118 mesures : Figure IV.15-b).

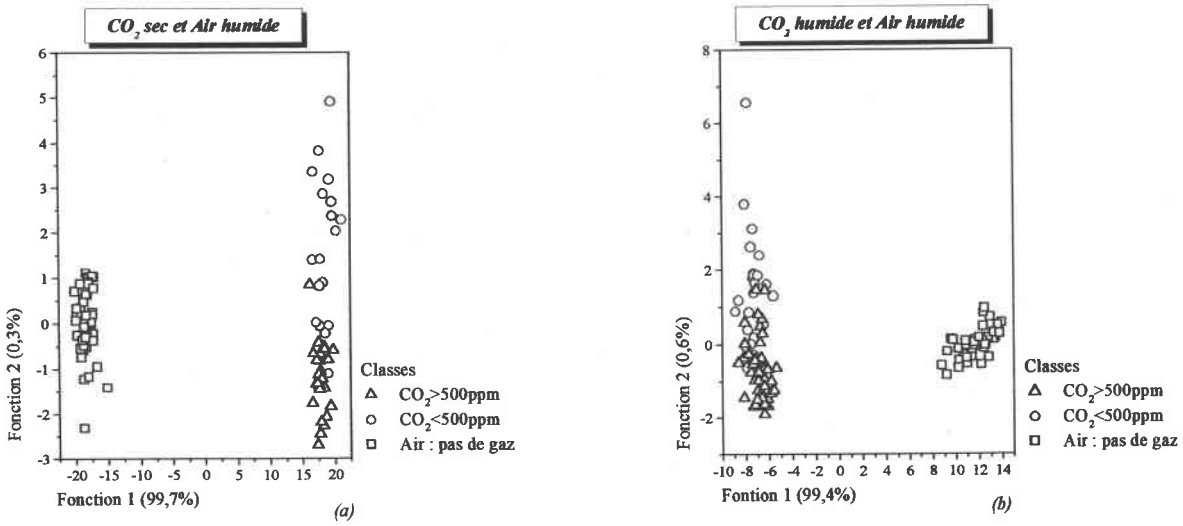


Figure IV.15 : Discrimination par rapport à un seuil de 500ppm pour les mesures : a) au CO_2 sec, b) au CO_2 humide

Le résultat de l'AFD pour les deux atmosphères considérées nous montre qu'il est possible de mieux discriminer le CO_2 sec (Figure IV.15-a) que le CO_2 humide (Figure IV.15) par rapport au seuil de concentration de 500ppm choisi. Nous obtenons respectivement un pourcentage de bon classement de 94,3% (83/88 mesures) dans le cas du CO_2 sec et 85,6% (101/118 mesures) pour le CO_2 humide. Nous résumons dans le Tableau IV.12 suivant les différents reclassements obtenus a posteriori pour les données originales. Dans le cas du CO_2 sec, cinq erreurs sont trouvées (Tableau IV.12-a) : il s'agit principalement de mesures effectuées à 400ppm de gaz qui ont été reclassées vers le groupe de CO_2>500ppm. Avec la validation croisée, deux mesures supplémentaires ont été mal classées (88,6% de bien classés).

Tableau IV.12 : Synthèse de classification pour la discrimination par rapport à un seuil pour les mesures : a) au CO_2 sec, b) au CO_2 humide

	Groupes	*Affectation a posteriori*			*Total (%)*
		Air	**CO_2< 500ppm**	**CO_2> 500ppm**	
Groupe donné a priori	**Air**	100%	0%	0%	100%
	CO_2< 500ppm	0%	72,2%	27,8%	100%
	CO_2> 500ppm	0%	0%	100%	100%

(a)

	Groupes	*Affectation a posteriori*			*Total (%)*
		Air	**CO_2< 500ppm**	**CO_2> 500ppm**	
Groupe donné a priori	**Air**	100%	0%	0%	100%
	CO_2< 500ppm	0%	58,6%	41,4%	100%
	CO_2> 500ppm	0%	11,1%	88,9%	100%

(b)

Au CO_2 humide, les erreurs obtenues correspondent aussi bien à des reclassements de mesures vers le groupe CO_2<500ppm qu'à celui du CO_2>500ppm (Tableau IV.12-b). Au total 17 mesures ont été mal classées a posteriori. Avec la validation croisée, quatre erreurs supplémentaires sont observées : 82,2% des observations sont correctement reclassées. En fait, toutes ces erreurs sont essentiellement dues à la présence d'humidité à des taux différents pour les mesures aux concentrations dans la gamme choisie ; la quantification par un seuil n'est pas évidente à cause de la sensibilité plus faible à ce gaz de tous les types de capteurs utilisés. Elle semble tout de même plus facile pour le gaz en atmosphère sèche que lorsque le taux d'humidité de l'air diffère.

Pour ces deux atmosphères, nous avons ensuite cherché à identifier des échantillons tests inconnus. Nous utilisons pour cela les règles de décision établies par la discrimination en seuil précédente et les échantillons résumés au Tableau IV.11. Pour cette analyse les

échantillons sont notés TestY_{1a}, TestY_{1b}, TestY_{2a} et Test Y_{2b} où *a* et *b* indiquent respectivement les mesures effectuées pour des concentrations inférieures ou supérieures au seuil utilisé.

Pour les deux atmosphères, les échantillons à l'air humide notés Test A sont correctement identifiés. Cependant, pour les mesures au CO_2, l'identification par rapport au seuil est plus complexe si l'atmosphère est humide. En effet, pour le CO_2 sec, les échantillons notés Test Y_{1a} et Test Y_{1b} sont correctement identifiés dans les groupes CO_2<500ppm et CO_2>500ppm (Figure IV.16-a).

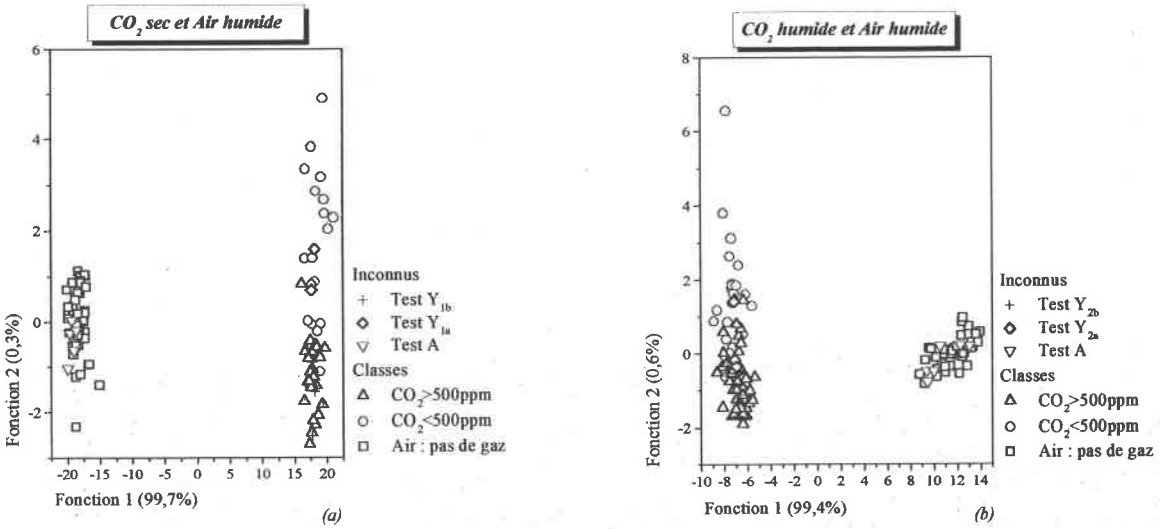


Figure IV.16 : Représentation des échantillons tests identifiés par rapport à un seuil de 500ppm dans : a) le CO_2 sec, b) le CO_2 humide

Par contre, pour le CO_2 humide seuls les échantillons notés Test Y_{2b} sont correctement identifiés dans le groupe CO_2>500ppm. Dans le cas des mesures aux faibles concentrations (CO_2<500ppm), l'identification obtenue n'est plus correcte (Figure IV.16-b).

Comme nous l'avions souligné lors de la caractérisation, les réponses aux différentes concentrations de CO_2 étant plutôt faibles, la quantification obtenue pour ce gaz est plus difficile pour les faibles concentrations de gaz, notamment lorsque le taux d'humidité augmente.

Nous vérifions maintenant qu'il est plus facile de quantifier le taux d'humidité quels que soient la concentration de CO_2 et son mode d'introduction. Nous présentons sur la Figure IV.17 le résultat de la discrimination obtenue pour le CO_2 humide. Avec les deux premiers

axes factoriels obtenus par l'AFD 99,4% de l'information contenue dans la base est reproduite.

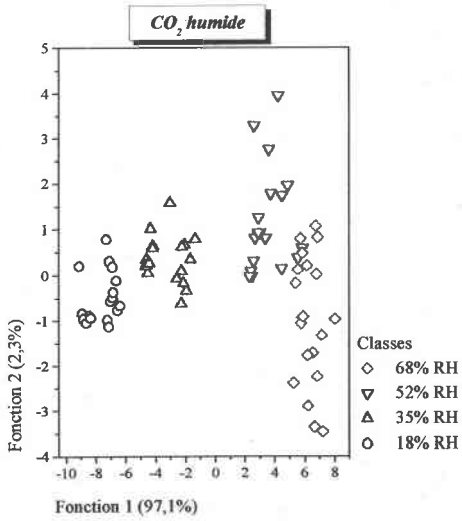


Figure IV.17 : Discrimination des taux d'humidité sur les mesures au CO_2 humide

Nous obtenons un pourcentage de bon classement de 97,3% (72/74 mesures) : seules deux mesures à 52% RH ont été reclassées vers le groupe 68% RH. Avec la validation croisée, c'est alors trois erreurs supplémentaires qui sont obtenues : 93,2% des observations sont validées. Malgré ces quelques erreurs, nous obtenons comme pour le R134a une bonne discrimination de l'humidité quelle que soit la concentration de CO_2. L'information fournie par cette matrice de capteurs est donc pertinente lorsqu'il s'agit de discriminer les taux d'humidité de l'atmosphère étudiée même si ce gaz est présent.

IV.3. Quantification directe du CO_2

Chaque mesure de l'atmosphère considérée est affectée dans un groupe a priori qui cette fois correspond à la concentration de gaz étudiée. Ainsi pour les cinq concentrations de la gamme étudiée nous pouvons représenter dans un plan factoriel le résultat de la discrimination pour les deux premiers axes obtenus qui contiennent la plupart des informations dans la base de données considérée. Pour le CO_2 sec (44 mesures) et le CO_2 humide (74 mesures), nous obtenons respectivement 96,4% et 96,3% d'informations qui sont bien reproduites avec les deux premiers axes factoriels. Nous présentons sur la Figure IV.18 le résultat de la discrimination pour ces deux atmosphères.

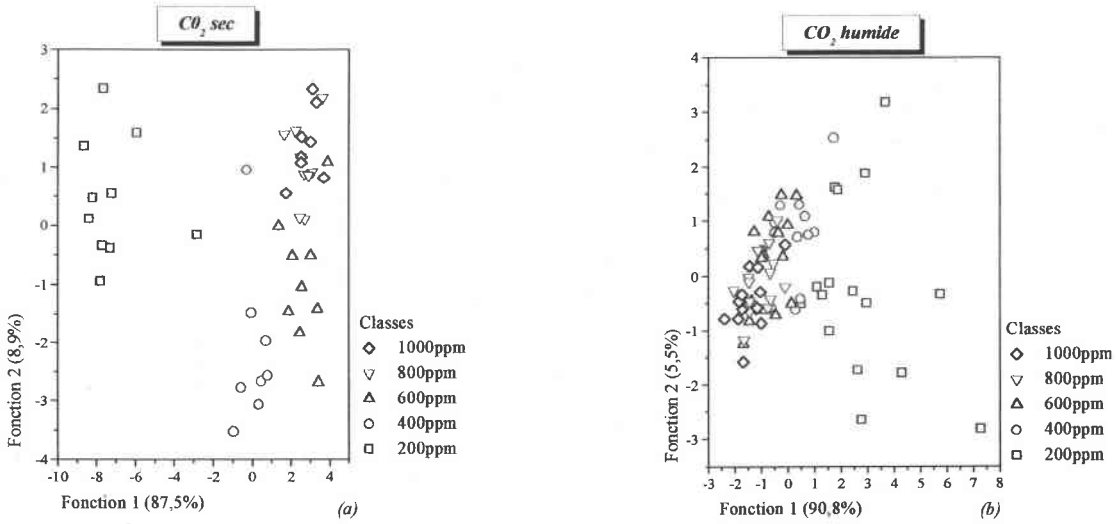


Figure IV.18 : Discrimination des concentrations sur les mesures effectuées : a) au CO_2 sec, b) au CO_2 humide

Pour le CO_2 sec (Figure IV.18-a), et encore plus pour le CO_2 humide (Figure IV.18-b) la discrimination obtenue n'est pas très efficace.

Tableau IV.13 : Synthèse de classification pour la quantification du CO_2 sec

	Groupes	*Affectation a posteriori*					*Total*
		200ppm	**400ppm**	**600ppm**	**800ppm**	**1000ppm**	
Groupe donné a priori	**200ppm**	90 %	10 %	0 %	0 %	0 %	100 %
	400ppm	0 %	100 %	0 %	0 %	0 %	100 %
	600ppm	0 %	0 %	66,7 %	22,2 %	11,1 %	100 %
	800ppm	0 %	0 %	0 %	88,9 %	11,1 %	100 %
	1000ppm	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %	100 %

Les règles de décision créées aussi bien pour le CO_2 sec que le CO_2 humide ne sont pas assez précises et ne pourront être utilisées pour identifier efficacement les concentrations de CO_2 dans l'air. Pour ce gaz, nous devrons alors nous limiter à une approche de la quantification par un seuil déjà difficile à obtenir.

Pour la suite de cette étude, c'est à l'analyse du mélange gazeux entre les deux gaz étudiés "R134a+CO_2" que nous nous intéresserons. Là aussi nous montrons l'influence de l'humidité et nous cherchons à identifier l'un ou l'autre de ces gaz même si l'autre est présent à des concentrations différentes.

V. Détection du mélange "R134a+CO_2" dans l'air

V.1. Discrimination du Mélange dans l'air sec ou humide

Pour cette étude nous cherchons à discriminer principalement trois types d'atmosphères : le mélange dans l'air sec (Mélange sec), le mélange dans l'air humide (Mélange humide) et l'air humide. Pour ces trois groupes choisis a priori, nous obtenons une représentation donnée par la Figure IV.19.

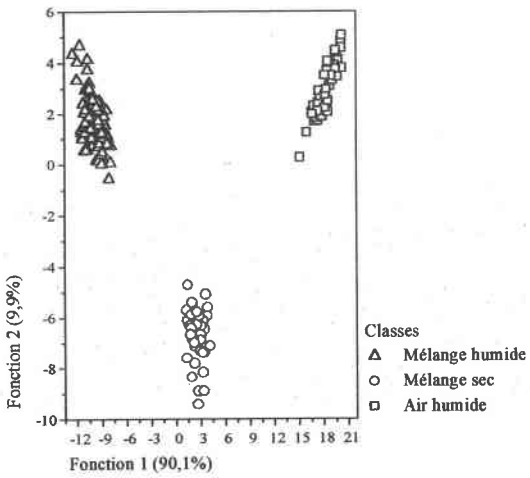


Figure IV.19 : Discrimination de l'Air humide, du Mélange sec, du Mélange humide

Lors de cette discrimination, 100% des données (183/183 mesures) sont correctement classées puis validées : aucun reclassement a posteriori n'est observé. Nous arrivons donc à discriminer parfaitement les conditions de prélèvement (gaz sec ou gaz humide) de chacun des échantillons obtenus pour le Mélange (R134a+CO_2), quelles que soient les concentrations appliquées. La règle de décision ainsi créée peut alors être utilisée pour l'identification d'échantillons tests inconnus.

C'est donc un ensemble de données tests notés Test A, Test Z_1 et Test Z_2 que nous avons utilisés en tant qu'échantillons inconnus. Ils correspondent respectivement à des mesures à l'air humide, au Mélange sec et au Mélange humide (Tableau IV.14).

Tableau IV.14 : Synthèse des échantillons tests utilisés pour le Mélange et l'air humide

	Mesures à l'air humide
Test A	Air (18% RH)
	Air (18% RH)
	Air (52% RH)
	Air (52% RH)
	Air (85% RH)
	Air (85% RH)

	Mesures au Mélange dans l'air sec
Test Z_1	R134a (1000ppm) + CO_2 (200ppm)
	R134a (800ppm) + CO_2 (400ppm)
	R134a (600ppm) + CO_2 (600ppm)
	R134a (400ppm) + CO_2 (800ppm)
	R134a (200ppm) + CO_2 (1000ppm)

	Mesures au Mélange dans l'air humide
Test Z_2	R134a (1000ppm) + CO_2 (400ppm) + 18% RH
	R134a (400ppm) + CO_2 (1000ppm) + 18% RH
	R134a (1000ppm) + CO_2 (400ppm) + 35% RH
	R134a (400ppm) + CO_2 (1000ppm) + 35% RH
	R134a (1000ppm) + CO_2 (400ppm) + 52% RH
	R134a (400ppm) + CO_2 (1000ppm) + 35% RH

La totalité de ces 17 échantillons tests ont été correctement identifiés malgré leurs concentrations variables de R134a et de CO_2 et leur taux d'humidité différents. Nous résumons sur la Figure IV.20 suivante l'identification obtenue pour chacun des échantillons choisis.

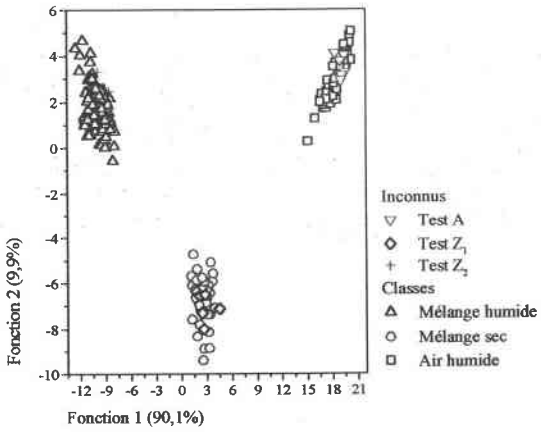


Figure IV.20 : Représentation des échantillons tests identifiés pour l'air et le Mélange

La règle de décision obtenue à partir de la discrimination précédente en trois groupes permet alors de parfaitement identifier des échantillons inconnus et ainsi de bien déterminer les conditions de prélèvements.

Nous poursuivons cette étude par une analyse de la quantification d'abord du R134a quels que soit la concentration de CO_2 et le taux d'humidité, puis de la quantification du CO_2 pour différentes concentrations de R134a et plusieurs taux d'humidité. Pour cela deux approches sont traitées :

- dans un premier temps, nous établissons cette quantification à partir d'un seuil pour chacun des gaz étudiés.

- puis, c'est une quantification directe à partir des concentrations de la gamme étudiée que nous cherchons à obtenir.

V.2. Approche de la quantification par un seuil de concentration pour le R134a et le CO_2

Pour cette première approche, deux bases de données distinctes sont construites puis analysées : l'une contenant les mesures à l'air humide et les mesures au Mélange sec, et l'autre contenant les mesures à l'air humide et les mesures au Mélange humide. Pour ces deux bases, c'est un seuil de 500ppm qui sera utilisé pour les deux principaux gaz constituant le Mélange. L'air humide joue alors le rôle d'un indicateur d'absence de gaz. L'utilisation de l'air humide permet d'obtenir une pente dynamique pour chaque mesure alors que l'air sec est déjà introduit dans la base de données sous la forme de $G_{zéro}$ pour le Mélange sec.

Ce sont donc les mesures au Mélange sec ainsi que celles au Mélange humide qui sont traitées pour une discrimination du R134a quelle que soit la concentration de CO_2, puis du CO_2 quelle que soit la concentration R134a en présence ou non d'humidité à des taux différents. Pour ces analyses, grâce à l'utilisation des trois groupes correspondant aux types de mesures, nous pouvons représenter dans un plan les discriminations obtenues en fonction du seuil de R134a (Figure IV.21) et en fonction du seuil de CO_2 (Figure IV.22).

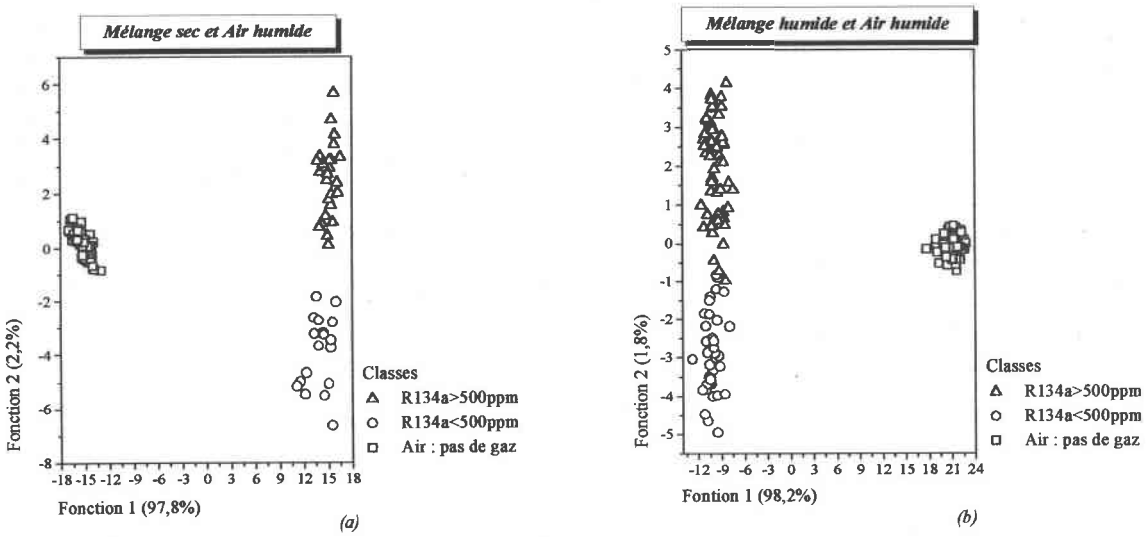


Figure IV.21 : Discrimination par rapport à un seuil de 500ppm de R134a pour les mesures : a) au Mélange sec, b) au Mélange humide

Dans les deux cas de la discrimination en fonction du seuil de R134a, le résultat obtenu est très encourageant : l'absence de gaz (Air) est nettement détachée des mesures en présence de R134a qui forment deux groupes distincts selon le seuil de concentration imposé (Figure IV.21).

Pour les mesures au Mélange humide (Figure IV.21-b), la discrimination obtenue est presque aussi bonne que celle effectuée avec les mesures au Mélange sec (Figure IV.21-a). Pour les mesures au Mélange sec, 100% des données (89/89 mesures) sont correctement classées dans leur groupe a priori (Tableau IV.15-a) et 98,9% sont correctement validées. En fait, il y a pour la validation seulement une erreur de classement correspondant à une mesure de 400ppm R134a-1000ppm CO_2 qui est classée a posteriori dans le groupe R134a>500ppm. Dans le cas des mesures du Mélange humide, 98,6% des données originales (136/138 mesures) sont correctement classées (Tableau IV.15-b). Il y a cette fois deux mesures reclassées a posteriori pour les données originales et cinq pour la validation croisée (96,4% des données correctement validées). Malgré ces quelques erreurs principalement dues à la présence d'humidité à des taux différents, la discrimination reste correcte quelle que soit la concentration de CO_2 du mélange.

Tableau IV.15 : Synthèse de classification pour la discrimination par rapport à un seuil de R134a pour les mesures : a) au Mélange sec, b) au Mélange humide

	Groupes	*Affectation a posteriori*			*Total (%)*
		Air	**R134a< 500ppm**	**R134a> 500ppm**	
Groupe donné a priori	**Air**	100%	0%	0%	100%
	R134a< 500ppm	0%	100%	0%	100%
	R134a> 500ppm	0%	0%	100%	100%

(a)

	Groupes	*Affectation a posteriori*			*Total (%)*
		Air	**R134a< 500ppm**	**R134a> 500ppm**	
Groupe donné a priori	**Air**	100%	0%	0%	100%
	R134a< 500ppm	0%	100%	0%	100%
	R134a> 500ppm	0%	3,5%	96,5%	100%

(b)

Pour ces mêmes mesures par rapport à un seuil de CO_2 de 500ppm, nous avons également des taux de discrimination assez satisfaisants (Figure IV.22). En effet, nous obtenons pour le Mélange sec 98,9% des données originales (88/89 mesures) bien classées et 94,4% qui sont validées. Ceci correspond en fait à une seule erreur de classement pour les données originales (Tableau IV.16-a) et à cinq erreurs avec la validation croisée. Dans le cas

du Mélange humide, il y a cette fois 98,6% d'observations (136/138 mesures) correctement classées (Tableau IV.16-b) et 97,1% d'observations validées.

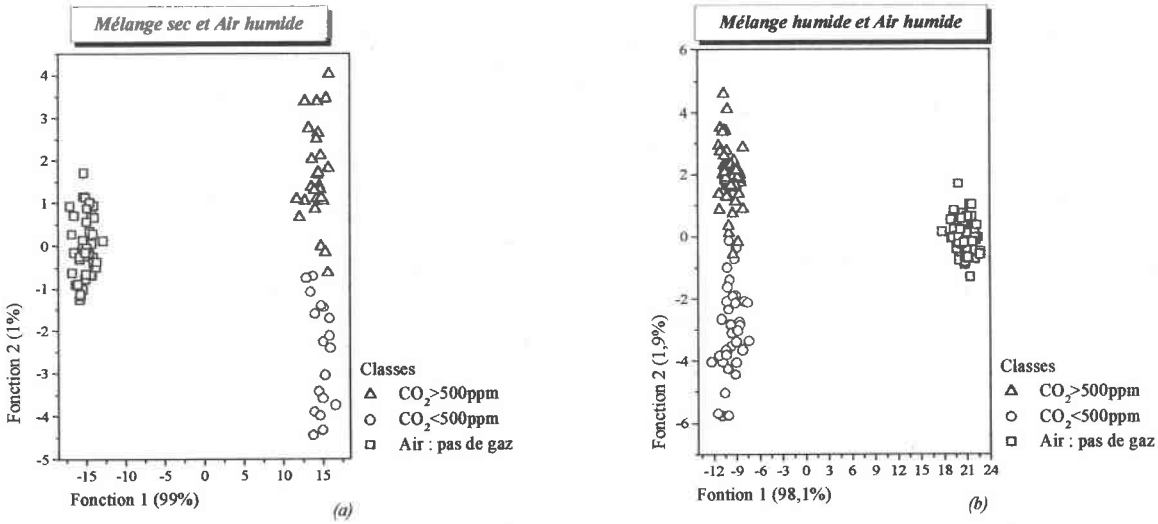


Figure IV.22 : Discrimination par rapport à un seuil de 500ppm de CO_2 pour les mesures : a) au Mélange sec, b) au Mélange humide

Les quelques erreurs obtenues sont essentiellement dues à la présence de R134a à des concentrations différentes dans le Mélange. Ces erreurs ne sont pas vraiment accentuées lorsque l'humidité varie (Tableau IV.16).

Tableau IV.16 : Synthèse de classification pour la discrimination par rapport à un seuil de CO_2 pour les mesures : a) au Mélange sec, b) au Mélange humide

	Groupes	*Affectation a posteriori*			*Total (%)*
		Air	CO_2< 500ppm	CO_2> 500ppm	
Groupe donné a priori	Air	100%	0%	0%	100%
	CO_2< 500ppm	0%	100%	0%	100%
	CO_2> 500ppm	0%	3,7%	96,3%	100%

(a)

	Groupes	*Affectation a posteriori*			*Total (%)*
		Air	CO_2< 500ppm	CO_2> 500ppm	
Groupe donné a priori	Air	100%	0%	0%	100%
	CO_2< 500ppm	0%	100%	0%	100%
	CO_2> 500ppm	0%	3,5%	96,5%	100%

(b)

Malgré les quelques erreurs de classement constatées aussi bien pour la discrimination des seuils de R134a que ceux de CO_2 dans le mélange, les règles de décision ainsi créées pourront être utilisées pour l'identification d'échantillons tests inconnus compte tenu des résultats de validations corrects obtenus.

Nous cherchons alors à identifier un ensemble d'échantillons tests notés Test A, Test Z_{1a}, Test Z_{1b}, Test Z_{2a}, Test Z_{2b} dont les mesures correspondantes sont résumées au Tableau IV.14 (où *a* indique les échantillons de seuil inférieur à 500ppm et *b* ceux dont le seuil est supérieur à 500ppm).

Pour le seuil de R134a dans un Mélange sec ou humide, nous présentons sur la Figure IV.23 le résultat de l'identification obtenue. Avec le Mélange sec (Figure IV.23-a), nous arrivons à identifier correctement l'ensemble des échantillons tests en fonction du seuil de 500ppm pour le R134a quelle que soit la concentration de CO_2 présente. Avec le Mélange humide (Figure IV.23-b), les échantillons utilisés sont aussi parfaitement identifiés d'après leur seuil de R134a malgré les taux d'humidité différents et les concentrations de CO_2 dans la gamme considérée.

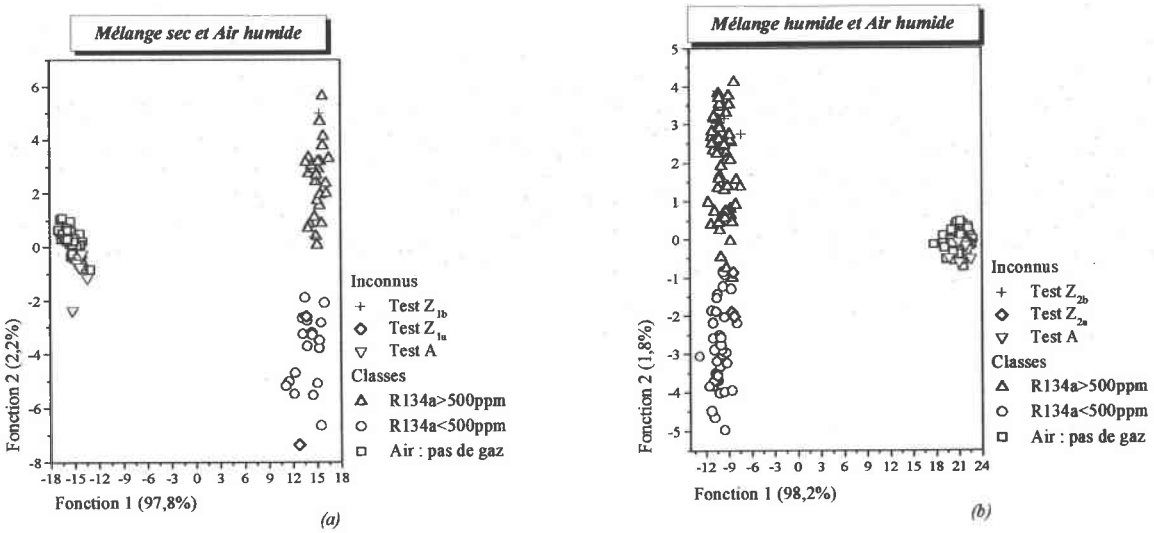


Figure IV.23 : Représentation des échantillons tests identifiés par rapport au seuil de 500ppm de R134a dans le Mélange en atmosphère : a) sèche, b) humide

Dans le cas du CO_2 dans le Mélange sec ou humide, nous présentons sur la Figure IV.24 le résultat de l'identification obtenue. Dans un Mélange sec (Figure IV.24-a), les échantillons utilisés sont là encore parfaitement identifiés : aucune erreur n'est obtenue.

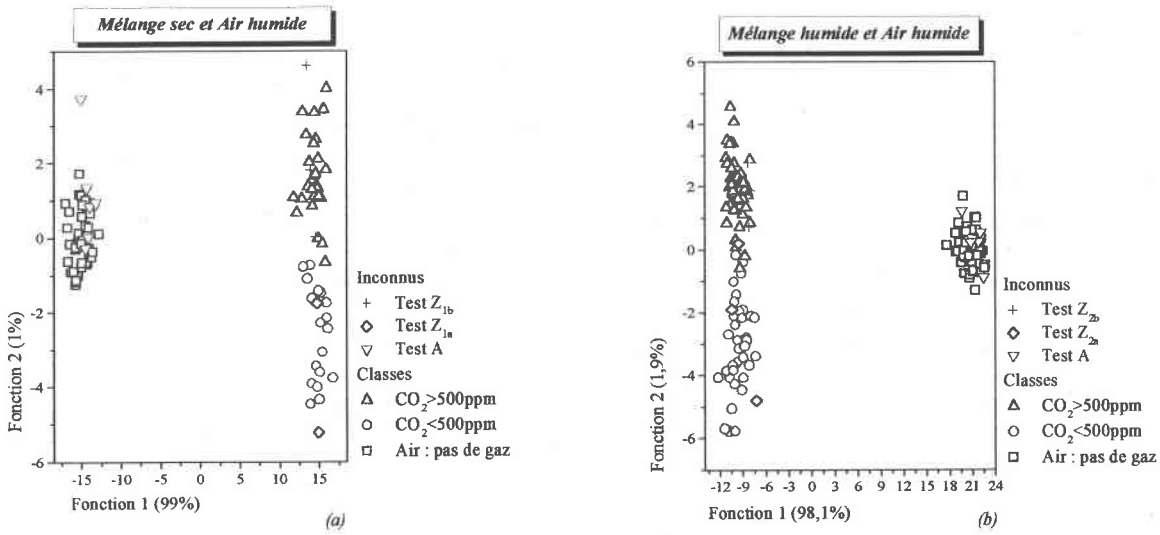


Figure IV.24 : Représentation des échantillons tests identifiés par rapport au seuil de 500ppm de CO_2 dans le Mélange en atmosphère : a) sèche, b) humide

Mais avec le Mélange humide (Figure IV.24-b), une erreur d'identification est obtenue. Elle est essentiellement due à la présence d'un fort taux d'humidité (52% RH) dans l'échantillon mesuré. Ceci nous montre la difficulté d'identifier des mesures dont le seuil de CO_2 est inférieur à 500ppm lorsque l'humidité est élevée.

Pour l'air humide, la totalité des échantillons Test A utilisés sont correctement identifiés, malgré leur humidité différente. Pour les deux gaz du mélange considéré, l'absence de Mélange sec ou humide est donc parfaitement identifiable.

L'identification des gaz constituant le Mélange est possible avec le seuil de 500ppm choisi. Cette identification reste encore faisable si l'on cherche précisément les concentrations de la gamme étudiée.

V.3. Quantification directe du R134a et du CO_2

Nous avons travaillé avec le Mélange sec puis le Mélange humide. Dans chacun de ces cas, les groupes choisis sont les concentrations (200, 400, 600, 800, 1000ppm) de R134a quelle que soit la concentration en CO_2, ou celles de CO_2 quelle que soit la concentration en R134a. Nous représentons alors le résultat de la discrimination obtenue pour les deux premiers axes factoriels qui contiennent une grande partie des informations dans la base de données.

En fonction des concentrations de R134a, nous pouvons représenter avec ces deux axes respectivement 99,5% et 99,8% d'informations pour le Mélange sec et le Mélange humide. Nous présentons alors sur la Figure IV.25 le résultat de la discrimination obtenue.

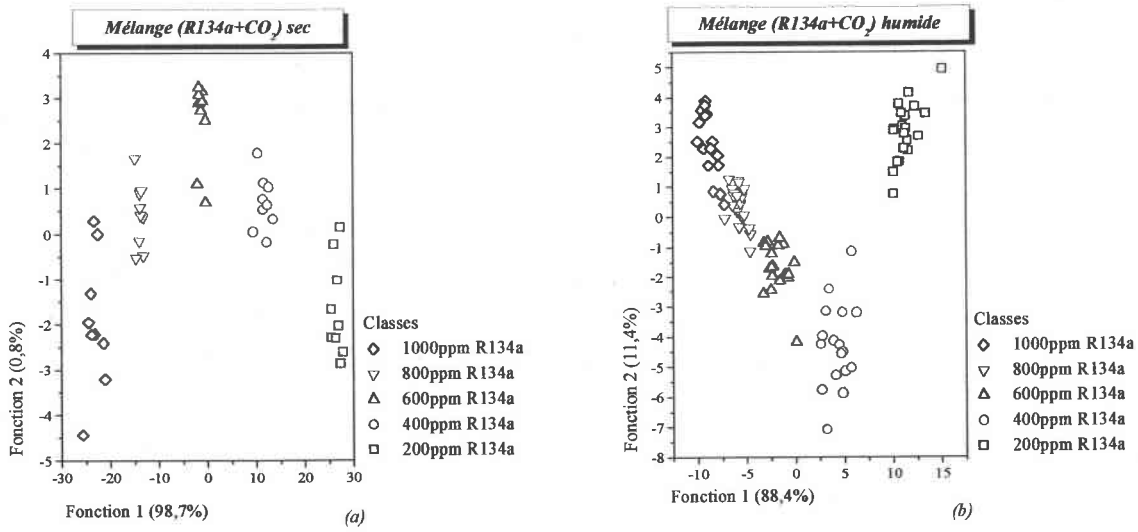


Figure IV.25 : Discrimination des concentrations de R134a pour les mesures effectuées : a) au Mélange sec, au Mélange humide

Dans le Mélange sec (Figure IV.25-a) nous discriminons correctement les différentes concentrations de R134a malgré la présence de CO_2 dans les mesures.

Nous obtenons en effet 100% des données originales (45/45 mesures) qui sont correctement classées selon les groupes choisis (Tableau IV.17) et 97,8% de données validées. Pour la validation croisée, c'est en fait une seule erreur qui est obtenue dans ce cas. Il s'agit d'une mesure à 200ppm de R134a et 1000ppm de CO_2 reclassée dans le groupe 400ppm R134a.

Tableau IV.17 : Synthèse de classification pour la quantification du R134a dans le Mélange sec

	Groupes	*Affectation a posteriori*					*Total*
		200ppm	**400ppm**	**600ppm**	**800ppm**	**1000ppm**	
Groupe donné a priori	**200ppm**	100 %	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %
	400ppm	0 %	100 %	0 %	0 %	0 %	100 %
	600ppm	0 %	0 %	100 %	0 %	0 %	100 %
	800ppm	0 %	0 %	0 %	100 %	0 %	100 %
	1000ppm	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %	100 %

Pour le Mélange humide, la discrimination est cette fois moins bonne mais reste correcte (Figure IV.25-b). C'est en effet 97,9% de succès de classement des données originales (92/94 mesures), soit deux erreurs de classement, qui sont obtenues (Tableau IV.18). Avec la validation croisée 92,6% des données sont bien classées : cinq erreurs de classement supplémentaires sont observées. Il s'agit essentiellement d'erreurs de classement des concentrations élevées de R134a (800ppm et 1000ppm) causées par la présence dans les mesures d'humidité à de nombreux taux et plusieurs concentrations de CO_2.

Tableau IV.18 : Synthèse de classification pour la quantification du R134a dans le Mélange humide

	Groupes	*Affectation a posteriori*					*Total*
		200ppm	**400ppm**	**600ppm**	**800ppm**	**1000ppm**	
Groupe donné a priori	**200ppm**	95 %	5 %	0 %	0 %	0 %	100 %
	400ppm	0 %	100 %	0 %	0 %	0 %	100 %
	600ppm	0 %	0 %	100 %	0 %	0 %	100 %
	800ppm	0 %	0 %	5 %	90 %	5 %	100 %
	1000ppm	0 %	0 %	0 %	23,5 %	76,5 %	100 %

En fonction des concentrations de CO_2, c'est cette fois 97,9% et 98,4% d'informations qui sont reproduites avec les deux axes factoriels utilisés pour les représentations respectives des mesures au Mélange sec et celles au Mélange humide. Nous présentons sur la Figure IV.26 suivante la discrimination obtenue pour ces atmosphères.

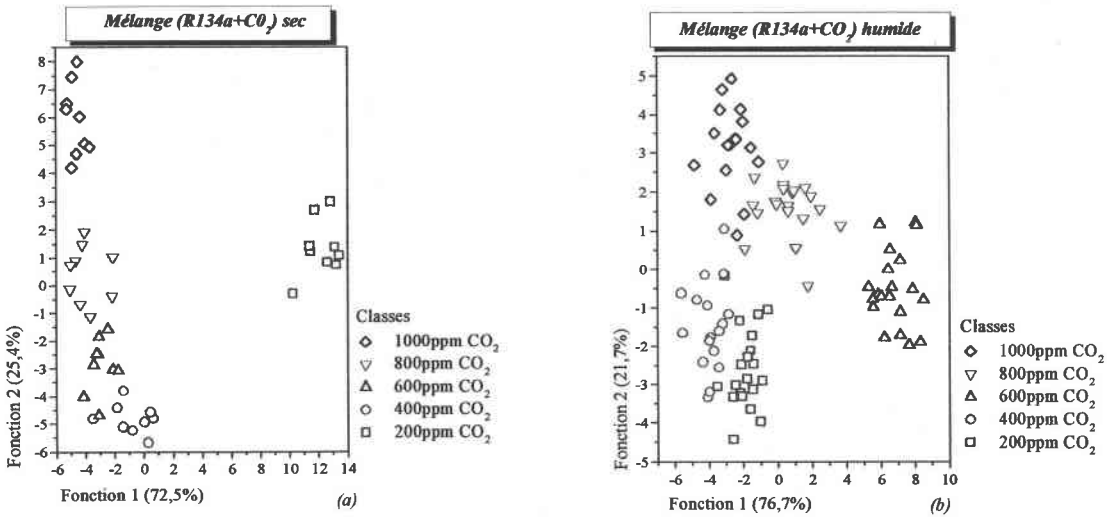


Figure IV.26 : Discrimination des concentrations de CO_2 pour les mesures effectuées : a) au Mélange sec, b) au Mélange humide

Pour le Mélange sec, la discrimination des concentrations de CO_2 quelles que soient celles de R134a est également correcte, mais les groupes de concentration 400ppm, 600ppm et 800ppm présentent de nombreuses proximités (Figure IV.26-a) dues aux ressemblances des mesures observées lors de la caractérisation. Ainsi, nous obtenons pour les données originales 100% de succès de classement (45/45 mesures) : aucune erreur n'est observée (Tableau IV.19). Toutefois, avec la validation croisée, 80% des données sont correctement classées : neuf erreurs sont notées. Il s'agit de mesures correspondant principalement à des données reclassées vers les groupes de 600ppm et 800ppm de CO_2.

Tableau IV.19 : Synthèse de classification pour la quantification du CO_2 dans le Mélange sec

	Groupes	*Affectation a posteriori*					*Total*
		200ppm	**400ppm**	**600ppm**	**800ppm**	**1000ppm**	
Groupe donné a priori	**200ppm**	100 %	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %
	400ppm	0 %	100 %	0 %	0 %	0 %	100 %
	600ppm	0 %	0 %	100 %	0 %	0 %	100 %
	800ppm	0 %	0 %	0 %	100 %	0 %	100 %
	1000ppm	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %	100 %

Pour le Mélange humide, la discrimination des concentrations en fonction du CO_2 est moins nette. En effet, nous obtenons une séparation en groupes qui présente quelques recouvrements entre les différentes concentrations étudiées (Figure IV.26-b). Ainsi, nous obtenons un taux de succès de classement de 96,8% pour les données originales (91/94 mesures) : trois mesures ont été reclassées a posteriori dans un autre groupe (Tableau IV.20). Avec la validation croisée, le succès de classement est de 84% : quinze erreurs sont cette fois notées. Celles-ci correspondent à des reclassements dans les divers groupes étudiés. Ces erreurs sont en fait dues à la présence de l'humidité dans une large gamme pour le mélange gazeux étudié. ***Dans ce cas, la quantification du CO_2 dans le Mélange humide reste possible mais n'est pas parfaite.***

Tableau IV.20 : Synthèse de classification pour la quantification du CO_2 dans le Mélange humide

	Groupes	*Affectation a posteriori*					*Total*
		200ppm	**400ppm**	**600ppm**	**800ppm**	**1000ppm**	
Groupe donné a priori	**200ppm**	95 %	5 %	0 %	0 %	0 %	100 %
	400ppm	0 %	94,1 %	0 %	0 %	5,9 %	100 %
	600ppm	0 %	0 %	100 %	0 %	0 %	100 %
	800ppm	0 %	0 %	0 %	95 %	5 %	100 %
	1000ppm	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %	100 %

Aussi bien pour la quantification du R134a que celle du CO_2 dans le Mélange (sec ou humide) étudié, les règles de décision créées lors de cette discrimination, bien que non parfaites, peuvent être utilisées pour l'identification d'échantillons tests inconnus.

Nous avons utilisé des mesures notées Test Z_1 et Test Z_2 (Tableau IV.14) n'appartenant pas à la base d'apprentissage, et cherché à les identifier en tant qu'échantillons tests supposés inconnus avec les règles de décision créées.

Dans le cas de la quantification du R134 quelle que soit la concentration de CO_2 dans le Mélange sec, l'identification des échantillons Test Z_1 est un succès : chaque échantillon gazeux est correctement identifié dans le groupe correspondant à sa concentration de R134a (Figure IV.27-a). ***La règle de décision est donc efficace pour la quantification du R134a lorsque le mélange gazeux est en atmosphère sèche.***

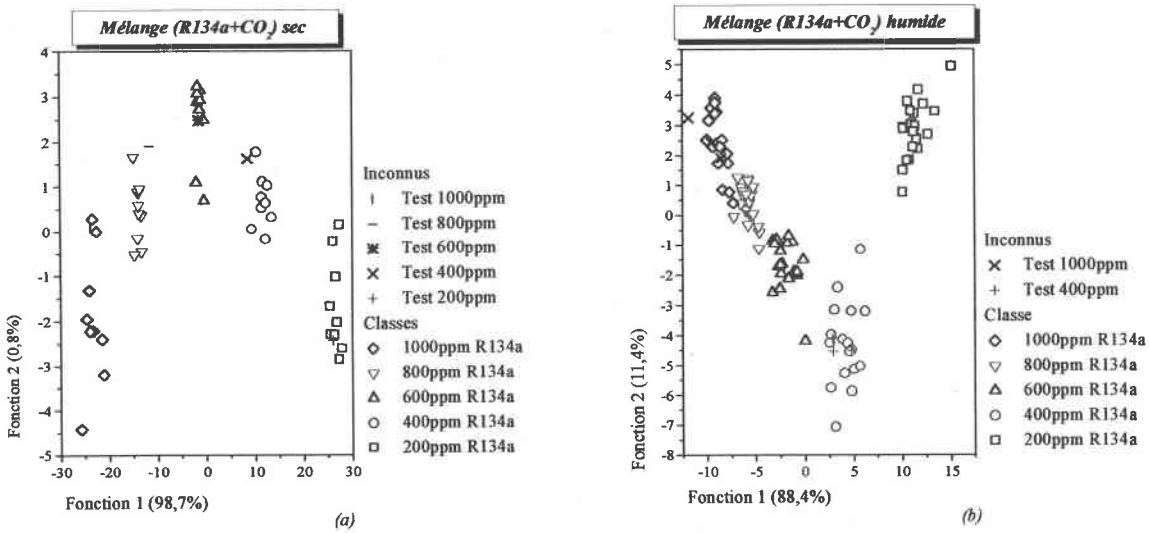


Figure IV.27 : Représentation des échantillons tests identifiés en fonction de la concentration de R134a dans : a) le Mélange sec, b) le Mélange humide

En présence d'humidité, l'identification des échantillons Test Z_2 est également un succès (Figure IV.27-b) : les échantillons correspondant essentiellement à des mesures à 400ppm et 1000ppm de R134a pour différentes concentrations de CO_2 et taux d'humidité sont parfaitement identifiés. Pour les concentrations de 600ppm et 800ppm une bonne identification sera plus difficile car nous avons vu que la discrimination n'était pas parfaitement efficace dans ces cas.

En ce qui concerne la quantification du CO_2 quelle que soit la concentration de R134a dans le Mélange sec, les mêmes échantillons Test Z_1 ont été utilisés (Figure IV.28-a). Dans ce cas, deux erreurs d'identification sont obtenues : les échantillons Test 200ppm et Test 1000ppm sont respectivement identifiés comme étant des mesures appartenant aux groupes 400ppm et 800ppm.

Ceci montre encore la grande difficulté à identifier parfaitement les concentrations de CO_2 même dans le Mélange sec comme le laissait entrevoir la validation croisée.

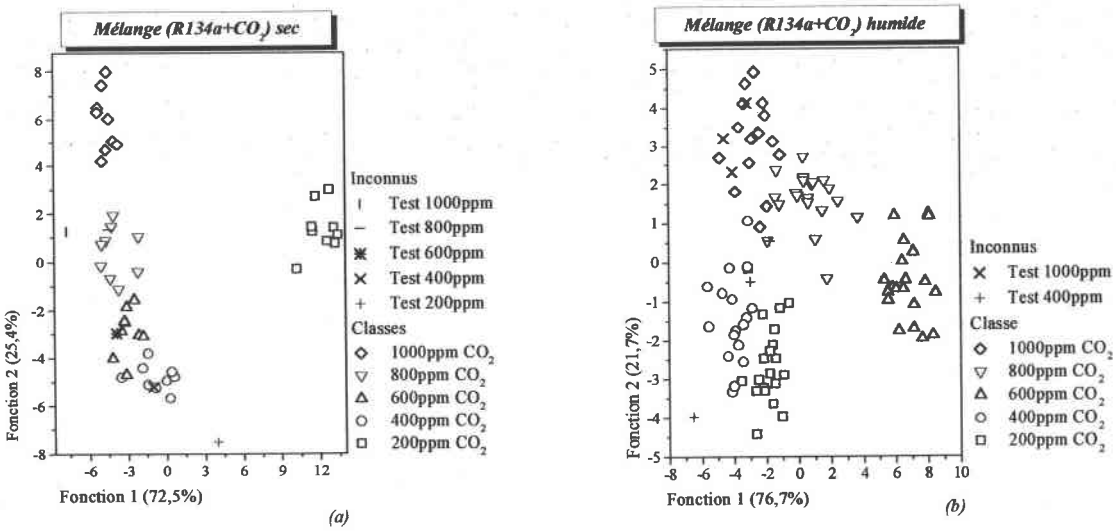


Figure IV.28 : Représentation des échantillons tests identifiés en fonction de la concentration de CO_2 dans : a) le Mélange sec, b) le Mélange humide

Dans le Mélange humide, ce sont les échantillons Test Z_2 qui ont à nouveau été utilisés (Figure IV.28-b) pour quantifier leurs concentrations de CO_2. Là encore, l'identification obtenue n'est pas parfaite. En effet, parmi les échantillons Test 400ppm une erreur d'identification est obtenue : en fait, un de ces trois échantillons a été identifié dans le groupe

800ppm CO_2. Autrement, pour les autres échantillons testés, une bonne identification est observée.

Les règles de décision obtenues lors de la discrimination et permettant la quantification du Mélange sont efficaces pour déterminer les concentrations de R134a mais restent trop imprécises pour le CO_2 notamment à cause de la présence d'humidité à des taux différents. La présence de l'humidité reste très influente sur la qualité de la discrimination et de l'identification, essentiellement lors de la quantification des gaz dans le Mélange étudié.

V.4. Quantification directe du taux d'humidité

La présence de l'humidité ayant une telle importance sur la réponse des capteurs étudiés, nous pouvons montrer que sa quantification dans la gamme étudiée reste possible dans le mélange gazeux quelles que soient les concentrations de R134a et de CO_2. En effet avec l'AFD, nous obtenons une bonne discrimination en quatre groupes dans un plan de représentation formé par les deux premiers axes factoriels obtenus et permettant de reproduire 99,7% des informations de la base de données considérée (Figure IV.29).

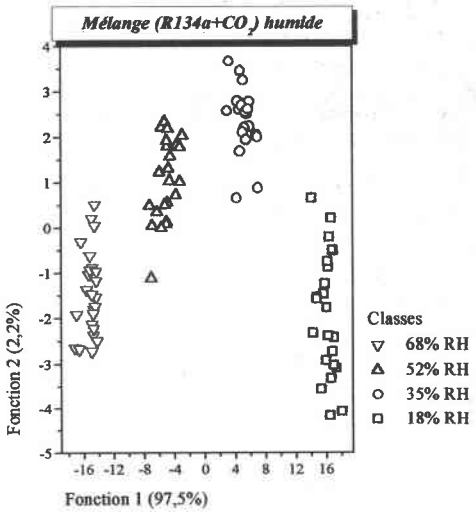


Figure IV.29 : Discrimination des taux d'humidité quelles que soient les concentrations de gaz du Mélange humide

Cette discrimination nous montre une parfaite séparation des quatre groupes correspondant aux taux d'humidité étudiés avec tout de même un étirement des différents

groupes principalement à cause des différentes concentrations de R134a dans le mélange gazeux. Nous obtenons malgré ces dispersions 100% de succès de classification des données originales (94/94 mesures) et également ce même taux pour la validation croisée. Ce qui indique la bonne qualité de la règle de décision créée. ***On peut identifier parfaitement l'humidité dans des échantillons de Mélange humide même si les concentrations gazeuses de R134a et de CO_2 ne sont pas connues.***

Malgré les différents gaz étudiés et leurs concentrations, nous avons vu l'aptitude de notre système à correctement quantifier l'humidité pour les taux choisis. C'est également ce qui a pu être vérifié pour l'air l'humide seul dans la large gamme étudiée (18% RH, 35% RH, 52% RH, 68% RH et 85% RH), mais qui n'a pas été présenté ici. ***La matrice de capteurs présente une grande sensibilité à l'humidité d'où la nécessité de prendre en compte ce taux lors de la phase d'apprentissage.***

VI. Détection de R134a, de CO_2 et de Mélange

Cette étude finale concerne la détection la plus délicate, c'est-à-dire l'identification du ou des gaz présents.

Nous avons dans un premier temps étudié la détection des deux gaz purs (R134a et CO_2) ou en Mélange dans une atmosphère sèche et une atmosphère humide. Puis dans un deuxième temps nous vérifions si la détection est encore possible lorsque les deux types d'atmosphère ne sont pas dissociées.

VI.1. Discrimination en atmosphère sèche et en atmosphère humide

Pour cette partie, les mesures utilisées sont celles de deux bases de données : la première regroupant les mesures effectuées en atmosphère sèche (R134a sec, CO_2 sec, Mélange sec) et la seconde regroupant les mesures en atmosphère humide (R134a humide, CO_2 humide, Mélange humide). Nous obtenons pour chacune de ces atmosphères la discrimination donnée par la Figure IV.1.

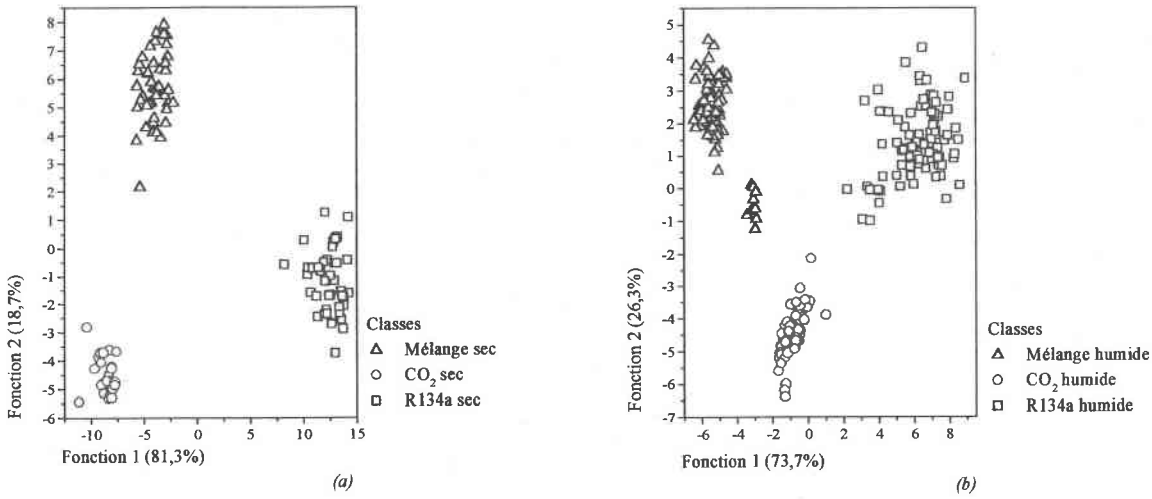


Figure IV.30 : Discrimination du R134a, du CO_2 et du Mélange : a) en atmosphère sèche, b) en atmosphère humide

En atmosphère sèche (Figure IV.30-a), la discrimination des gaz en trois groupes est bonne : 100% des données originales (138/138 mesures) sont correctement classées (Tableau IV.21-a) puis vérifiées par la validation croisée. Pour les mesures en atmosphère humide (Figure IV.30-b), la discrimination obtenue ne présente qu'une seule erreur de classement des données originales : 99,6% soit 167/168 mesures sont correctement classées (Tableau IV.21-b). Il s'agit d'une mesure au Mélange humide à 200ppm de CO_2 mal reclassée a posteriori vers le groupe de CO_2 humide. Avec la validation croisée deux erreurs supplémentaires sont observées : il s'agit essentiellement de mesures pour le Mélange humide avec 200ppm de CO_2 aux faibles taux d'humidité reclassées vers le groupe du CO_2 humide.

Tableau IV.21 : Synthèse de classification pour la discrimination des mesures R134a, CO_2 et Mélange : a) en atmosphère sèche, b) en atmosphère humide

	Groupes	*Affectation a posteriori*			*Total (%)*
		R134a sec	**CO_2 sec**	**Mélange sec**	
Groupe donné a priori	**R134a sec**	100%	0%	0%	100%
	CO_2 sec	0%	100%	0%	100%
	Mélange sec	0%	0%	100%	100%

(a)

	Groupes	*Affectation a posteriori*			*Total (%)*
		R134a humide	**CO_2 humide**	**Mélange humide**	
Groupe donné a priori	**R134a humide**	100%	0%	0%	100%
	CO_2 humide	0%	100%	0%	100%
	Mélange humide	0%	1,1%	98,9%	100%

(b)

Nous pouvons noter là encore que la discrimination est meilleure en atmosphère sèche par rapport à celle contenant de l'humidité dans une large gamme. Toutefois cette

discrimination des gaz cibles reste possible avec un faible taux d'erreur malgré la présence d'humidité à des taux différents.

Les règles de décision créées seront utilisées pour identifier des échantillons tests inconnus.

Nous avons utilisé les échantillons notés Test X_1, Test Y_1, Test Z_1 (soit 18 échantillons) et Test X_2, Test Y_2, Test Z_2 (soit 17 échantillons) pour tester les règles de décision établies respectivement pour l'atmosphère sèche et l'atmosphère humide. Nous présentons le résultat de l'identification obtenu sur la Figure IV.31 suivante.

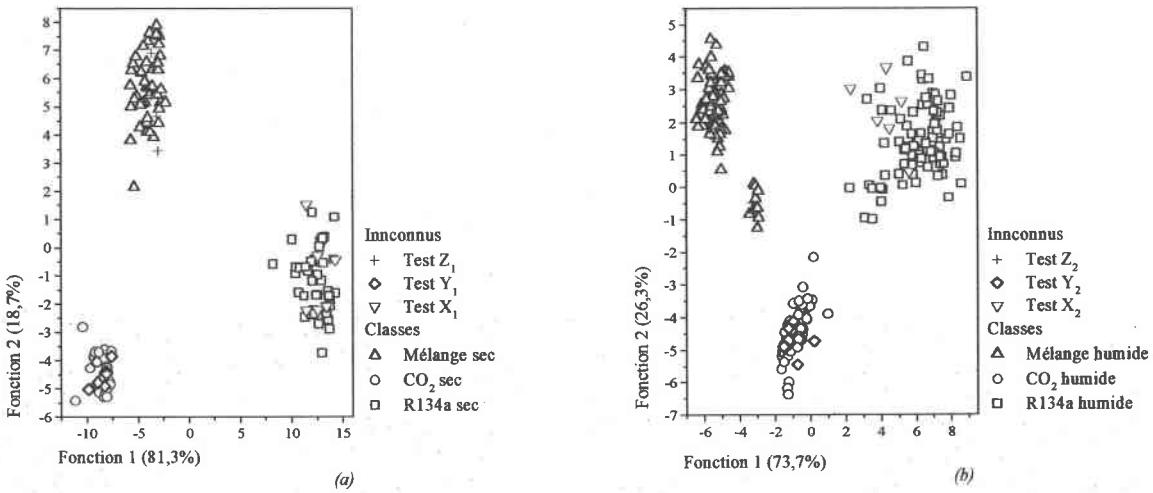


Figure IV.31 : Représentation des échantillons tests identifiés pour le R134a, le CO_2 et le Mélange : a) en atmosphère sèche, b) en atmosphère humide

Pour ces deux atmosphères, la totalité des échantillons tests utilisés ont été parfaitement identifiés dans le groupe correspondant à la mesure auxquelles ils appartiennent. ***Les règles de décision obtenues permettent donc une excellente identification des échantillons gazeux à détecter.***

VI.2. Discrimination quelles que soient les conditions d'atmosphère sèche ou humide

Nous utilisons maintenant les trois types de mesures : R134a, CO_2, et Mélange. Pour ces trois groupes, nous obtenons une représentation dans un plan de 100% de l'information contenue dans la base de données (Figure IV.32).

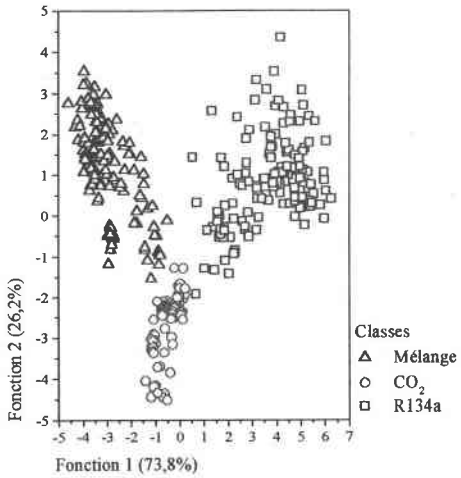


Figure IV.32 : Discrimination du R134a, du CO_2 et du Mélange quelle que soit l'atmosphère

Nous trouvons une bonne discrimination en trois groupes dans laquelle le mode d'introduction du gaz ne semble plus avoir une grande influence. Ainsi 95,9% des informations originales de la base de données sont correctement classées (Tableau IV.22). En fait, les erreurs obtenues proviennent essentiellement du groupe de Mélange. Dans celui-ci, 12 mesures sur 145 de Mélanges sont reclassées vers le groupe du CO_2. Il s'agit principalement de mesures effectuées dans l'air sec avec la plus basse concentration de R134a (200ppm), ceci quelle que soit la concentration de CO_2 du mélange et le mode d'introduction choisi. Les autres erreurs correspondent cette fois à des mesures (4/132) au R134a (200ppm) dans l'air sec reclassées vers le groupe du CO_2. Aucun reclassement n'est obtenu pour le CO_2 (0/118). Ces erreurs de reclassement nous montrent la difficulté de ces capteurs à donner une information précise pour la détection du R134a dans l'air sec à basse concentration.

Tableau IV.22 : Synthèse de classification pour la discrimination du R134a, du CO_2 et du Mélange quelle que soit l'atmosphère (sèche ou humide)

	Groupes	*Affectation a posteriori*			*Total*
		R134a	**CO_2**	**Mélange**	
Groupe donné a priori	**R134a**	97%	3%	0%	100 %
	CO_2	0%	100%	0%	100 %
	Mélange	0%	8,3%	91,7%	100 %

Ce résultat a été vérifié par la validation croisée, et nous obtenons cette fois un pourcentage de bien classés de 94,9%. En fait, les mêmes erreurs que les précédentes ont été

trouvées, mais avec quatre erreurs supplémentaires. Ces dernières sont également dues aux basses concentrations de R134a (200ppm) dans l'air sec qui ont été mal classées. ***La discrimination est donc perfectible pour les faibles concentrations de R134a (200ppm) dans l'air sec.***

Nous avons utilisé 35 mesures n'appartenant pas à la base d'apprentissage, et avec la règle de décision précédemment créée, nous avons cherché à les identifier en tant qu'échantillons tests supposés inconnus. Les trois types de mesures sont représentées : ces échantillons que nous avons notés Test X, Test Y, et Test Z correspondent respectivement à 12 mesures au R134a, 12 au CO_2, et 11 au Mélange ceci à différentes concentrations de gaz mais également pour plusieurs taux d'humidité de l'air. Ils s'agit là des mêmes échantillons déjà utilisés au cours des précédentes études. Nous présentons, sur le plan issu de la discrimination, le résultat obtenu pour l'identification de ces échantillons (Figure IV.33).

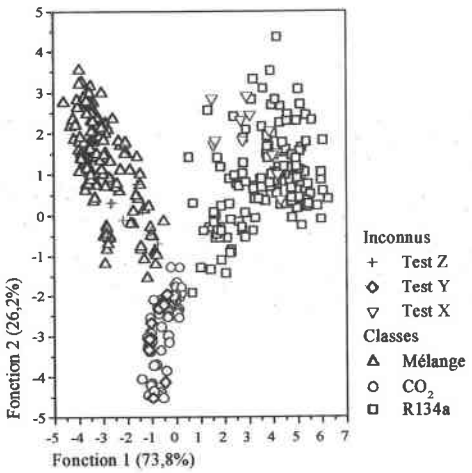


Figure IV.33 : Représentation des échantillons tests identifiés pour le R134a, le CO_2 et le Mélange quelle que soit l'atmosphère considérée

Pour cette identification, la totalité des échantillons tests utilisés ont été correctement identifiés, malgré leurs concentrations différentes et en dépit du type d'atmosphère (sèche ou humide).

Nous pouvons dire que la règle de décision créée à partir des variables représentatives choisies pour ces trois groupes est assez fiable pour identifier des échantillons tests inconnus. Compte tenu de ces résultats, la distinction préliminaire entre une atmosphère sèche ou humide pour la détermination qualitative de la substance gazeuse étudiée ne sera pas obligatoire. Cependant, nous préconisons la détermination du taux d'humidité pour un résultat plus précis et donc plus fiable.

VII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la discrimination des gaz et leur identification en atmosphère sèche puis humide pour montrer l'influence de la présence d'humidité en tant que gaz interférent.

Nous avons dans un premier temps montré que les résultats tenant compte du comportement permanent, de la réponse dynamique et des effets de dérive, sont ceux qui permettent la meilleure discrimination des différents gaz étudiés : le R134a, le CO_2 et le Mélange (R134a+CO_2). Nous avons suivi une procédure permettant de cibler la discrimination d'abord sur la nature du gaz puis de préciser la quantification du gaz détecté. Pour les différents gaz, nous avons montré que la présence d'humidité avait une grande influence sur la qualité de discrimination aussi bien de la nature des gaz que de leur concentration.

Pour le R134a seul dans l'air, cette matrice de capteurs permet d'obtenir une discrimination très pertinente notamment en présence d'air sec. Toutefois, l'humidité rend plus difficile la quantification du gaz si son taux est inconnu. Dans le cas contraire, la quantification est tout à fait possible.

Dans le cas du CO_2 seul dans l'air, malgré la faible réponse des capteurs, la discrimination obtenue est bonne aussi bien en atmosphère sèche qu'humide. Cependant la quantification de ce gaz n'a pu être résolue d'une manière fiable.

En ce qui concerne le groupe Mélange, les résultats obtenus nous montrent que la détection par seuil de l'un ou l'autre des gaz (R134a ou CO_2) est tout à fait possible. Comme dans le cas de l'humidité, la présence d'un gaz réducteur tel que le R134a lors des mesures semble améliorer les aptitudes à quantifier le CO_2 aussi bien en atmosphère sèche qu'humide.

Enfin, notre système (matrice, pré-traitement, discrimination) s'est révélé efficace pour identifier le R134a, le CO_2 ou leur mélange si le taux d'humidité ne dépasse pas 70% RH.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Nos travaux de recherche ont pour objectif la détection de fuite de Forane 134a (R134a), dans une atmosphère conditionnée, c'est-à-dire contenant du gaz carbonique et de l'air humide.

Il s'agit d'une contribution à l'élaboration d'un nez électronique basé sur une matrice de capteurs à base de dioxyde d'étain, de différents types.

Nous avons tout d'abord conçu et réalisé un dispositif expérimental intégré permettant une caractérisation fiable et précise des capteurs de la matrice. La cellule de mesures dans laquelle sont disposés les capteurs a été étudiée pour garantir des conditions identiques de flux laminaire et de température pour différentes atmosphères gazeuses. Ce dispositif comprend aussi un système d'humidification des gaz à flux divisé permettant de générer de façon stable et continue le taux d'humidité désiré. Le dispositif est alimenté par une rampe de gaz automatisée, et l'ensemble est piloté par un ordinateur qui assure également l'acquisition des données.

A partir de ce dispositif, la caractérisation de la matrice de capteurs a ensuite été effectuée. Au cours de celle-ci, des atmosphères gazeuses variées ont été traitées : le R134a, le CO_2 et le Mélange de ces deux gaz (R134a+CO_2) en présence ou non d'humidité, avec des ordres différents d'introduction des gaz. Plus de 950 essais ont été réalisés. Pour chacun de ces essais, nous avons analysé les comportements temporels des capteurs et déduit leurs réponses dynamique et permanente.

Nous avons constaté que l'humidité de l'air a, comme le R134a, un effet réducteur montrant qu'elle doit être considérée comme un gaz interférent, pouvant gêner la détection des gaz cibles. Nous avons également observé les comportements réducteur du R134a, oxydant du CO_2, respectés malgré la présence d'humidité.

Les réponses temporelles dans le cas de l'humidité (18%-85%), du R134a (200-1000ppm), et du CO_2 (200-1000ppm), ont été modélisées par des fonctions en double

exponentielle. Cette modélisation permettant d'envisager une réduction des temps de détection des gaz (cas du R134a et de l'humidité).

Nous avons alors abordé les caractéristiques des mélanges gazeux (R134a+CO_2), dans l'air synthétique sec ou humide, dans la même gamme de concentrations que les gaz purs. L'effet réducteur du R134a et de l'humidité est prédominant par rapport à celui oxydant du CO_2. L'humidité a une influence notable sur les réponses temporelles : pour le CO_2, elle améliore la sensibilité des capteurs, pour le R134a elle la réduit légèrement.

Nos essais ont souligné la reproductibilité de nos expériences, et nous avons en particulier montré les effets de dérives à court et long terme.

Pour la conductance stabilisée (réponse permanente), et la pente dynamique (réponse transitoire), les mesures sont principalement comprises dans trois gammes de valeurs correspondant au R134a, au Mélange, au CO_2, et ceci quel que soit le mode d'introduction des gaz.

Par l'utilisation de méthodes d'analyses de données (Analyse en Composantes Principales et Analyse Factorielle Discriminante), nous avons identifié trois variables (la conductance stabilisée G_{Gaz}, la pente dynamique dG_{Gaz}/dt, la conductance au gaz de référence $G_{zéro}$) qui caractérisent au mieux l'ensemble de nos expériences, la conductance au gaz de référence $G_{zéro}$ permettant de s'affranchir des effets de dérive.

Les différents ensembles d'apprentissage ont été constitués à partir de ces trois variables.

L'Analyse Factorielle Discriminante a montré que le réseau de capteurs permet de déterminer qualitativement les constituants principaux d'une atmosphère donnée : R134a, CO_2, seuls ou en mélange dans de l'air synthétique humide ou sec, quel que soit le mode d'introduction des gaz. Les règles de décision obtenues ont permis l'identification avec succès (plus de 99%) d'échantillons tests inconnus.

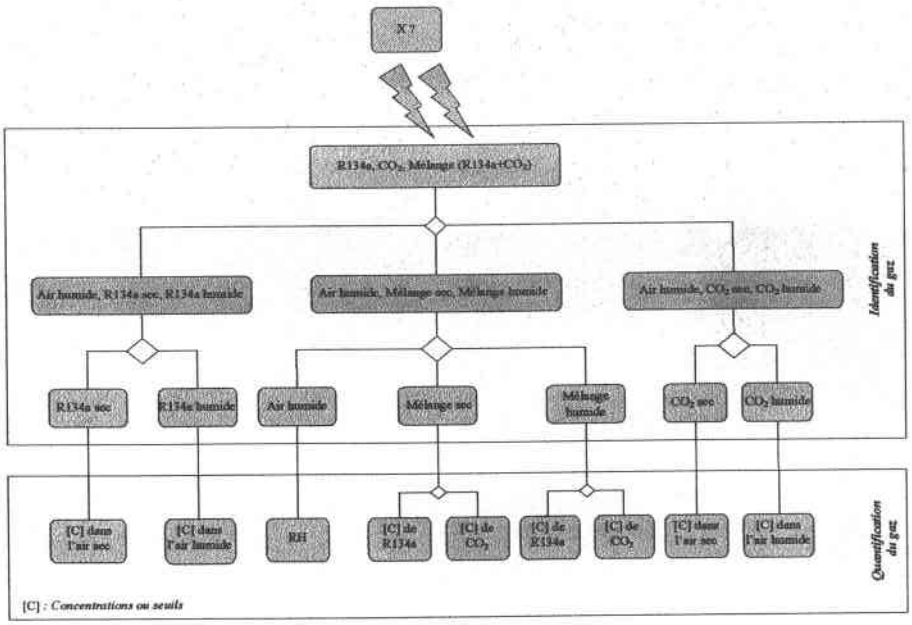
Appliquée à ces trois atmosphères principales possibles (R134a, CO_2, Mélange), l'Analyse Factorielle Discriminante permet de préciser dans certains cas la concentration de l'atmosphère étudiée :

- pour le R134a pur, cette quantification est possible si l'on connaît le taux d'humidité de l'air,

- dans le cas du CO_2 pur, la quantification reste pour l'instant inenvisageable aussi bien dans l'air sec qu'humide, il faut donc se limiter à une approche par un seuil,
- en ce qui concerne le Mélange, le R134a est quantifiable quels que soient les taux d'humidité et la concentration de CO_2. Par contre, la quantification du CO_2, quels que soient celle du R134a et le taux d'humidité, reste imprécise et doit se limiter à une approche par un seuil.

Notre recherche a montré la possibilité de réaliser un système portable d'encombrement réduit incluant la matrice de capteurs, un système de contrôle et de mesure, d'extraction de paramètres caractéristiques pour la détection de Forane 134a dans une atmosphère conditionnée (CO_2, humidité).

Le principe de détection de ce dispositif est montré sur la Figure suivante. La procédure suggérée est de progressivement subdiviser la base d'apprentissage afin d'approcher au mieux la concentration des gaz.



Le dispositif expérimental, ainsi que la méthodologie utilisée aussi bien pour la caractérisation que pour le pré-traitement ou l'analyse des données en vue de l'analyse de gaz en atmosphère complexe ont été optimisés. Ils peuvent être facilement extrapolés pour la conception de nez électroniques dédiés à la reconnaissance d'autres mélanges de gaz différents tels que les composés organiques volatils ou autres polluants atmosphériques en atmosphère naturelle.

ANNEXES

Annexe I : Analyse en Composantes Principales

AI-1. Généralités

Cette méthode fut créée par K. Pearson en 1901, puis intégrée à la statistique mathématique par H. Hotelling en 1933. Cette technique d'analyse peut être présentée selon divers points de vue (statisticiens, factorialistes, ...). Mais, du point de vue des analystes de données, elle est définie comme étant *une technique de représentation des données ayant un caractère optimal selon certains critères algébriques et géométriques, que l'on utilise en général sans référence à des hypothèses de nature statistique ni à un modèle particulier* [97]. De manière pratique, l'Analyse en Composantes Principales (ACP) s'applique en général à un tableau rectangulaire de mesures (tableau de données) dans lequel les colonnes représentent les variables à valeurs numériques et les lignes correspondent aux individus sur lesquels ces variables sont mesurées.

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

Cette technique présente de nombreuses variantes selon les transformations apportées au tableau de données. Cependant, celle qui est la plus utilisée est l'ACP normée qui consiste à centrer puis réduire le tableau de données originelles [97]. Ceci lui donne l'avantage de s'affranchir d'éventuels problèmes d'échelle de mesure.

AI-2. Principe

Considérons tout d'abord un nuage de n individus non pondérés. Dans l'espace des p variables, nous projetons le nuage de n points en différents sous-espaces à deux dimensions de façon à obtenir une représentation visuelle la plus fidèle possible des proximités existantes entre les n individus vis-à-vis des p variables [103]. En pratique, on peut travailler soit dans

l'espace $\mathbb{R}^n$ des n points individus (observations), soit dans l'espace $\mathbb{R}^p$ des p variables (Figure A1.1) :

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

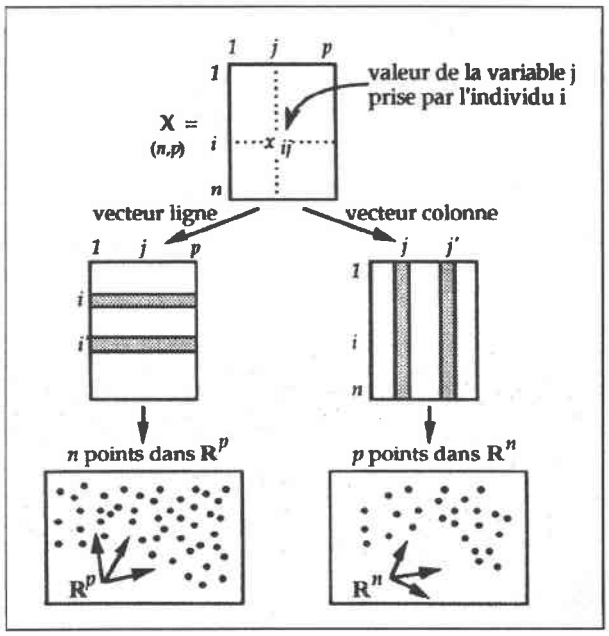


Figure A1.1 : Principe de représentation géométrique

La première étape de l'ACP consiste à normer les n individus r du tableau de données originelles. Il s'agit tout simplement de centrer, puis réduire le nuage des individus (Eq. A1.1) afin de ne pas privilégier des variables particulières.

$$x_{ij} = \frac{r_{ij} - \bar{r}_j}{\sigma_j \sqrt{n}} \qquad \textbf{(Eq. A1.1)}$$

où $\bar{r}_j$ est le point moyen pour la variable j et σ_j est l'écart type de cette variable. Avec cette transformation, le *centre de gravité* du nuage des individus est l'origine (Figure A1.2).

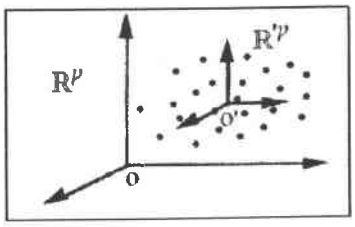


Figure A1.2 : Effet de la normalisation sur tableau de données

AI-2.1. Analyse du nuage des points-individus

A partir de la matrice X du nouveau tableau centré-réduit, la *matrice d'inertie* V, aussi appelée *matrice de corrélation* (Eq. A1.2), est calculée :

$$V = {}^tX \cdot X \qquad \textbf{(Eq. A1.2)}$$

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

Par l'intermédiaire de combinaisons linéaires des p variables initiales, les coordonnées des points-individus sur de nouveaux axes factoriels appelés *axes principaux* sont alors calculés. Géométriquement, ces coordonnées sont obtenues en projetant les points-individus sur un plan (Figure A1.3) pour lequel les distances réelles sont en moyenne les mieux conservées [97, 104]. En pratique, les observations sont dans $\mathbb{R}^p$ et nous désirons trouver les plans $\mathbb{R}^2$ qui respectent au mieux les distances originales entre les points.

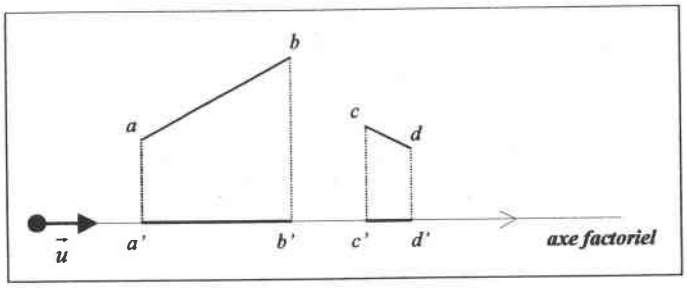


Figure A1.3 : Projection des distances $\overline{ab}$ et $\overline{cd}$ sur l'axe $\vec{u}$ dans le cas de $\mathbb{R}^2$

Pour déterminer un plan, que l'on appelle le *plan principal*, la méthode consiste à chercher tout d'abord la droite Δ_1 qui rend maximale la moyenne des carrés des distances entre les projections des individus sur cette droite. Ensuite, est recherché un axe Δ_2, perpendiculaire à Δ_1, rendant maximale la moyenne des carrés des distances entre les projections sur cet axe et ainsi de suite en associant deux par deux des axes orthogonaux entre

eux. Ce sont alors les *axes principaux* du nuage. Ainsi, en projetant l'individu i ayant pour coordonnées initiales $x_{i1}, x_{i2}, \ldots, x_{ip}$, les nouvelles coordonnées $c_{i1}, c_{i2}, \ldots, c_{ip}$ seront données par l'équation suivante :

$$CP^k = u_1{}^k x_1 + u_2{}^k x_2 + \ldots + u_p{}^k x_p \qquad \textbf{(Eq. A1.3)}$$

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

AI-2.2. Analyse du nuage des points-variables

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

$$d^2(O, j) = \sum_{i=1}^{n} (x_{ij})^2 = 1 \qquad \textbf{(Eq. A1.4)}$$

Tous les points-variables sont sur une sphère de rayon 1, appelée *sphère de corrélation*, centrée à l'origine des axes. L'objectif est alors de définir les plans d'ajustement suivant des cercles de rayon 1 (*cercles des corrélations*) à l'intérieur desquels se trouveront les points-variables (Figure A1. 4).

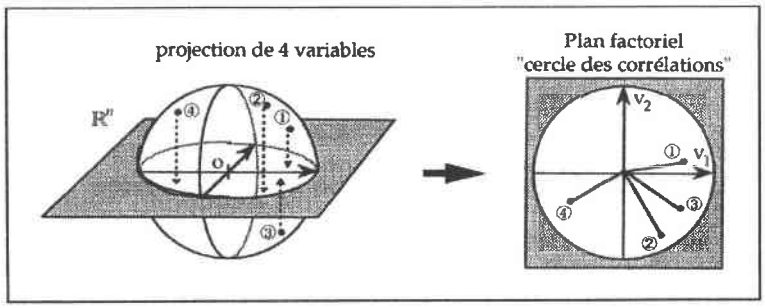


Figure A1. 4 : Exemple de projection de quatre variables dans le plan factoriel

Les variables sont alors projetées sur les mêmes plans obtenus précédemment pour les points-individus. Cette fois, la coordonnée d'un point-variable sur un axe k sera le *coefficient de corrélation* de cette variable avec le $k^{ième}$ *facteur principal* qui est une combinaison linéaire des variables initiales. Cette coordonnée est donc nécessairement inférieure à 1 en valeur absolue.

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

En résumé, l'ACP est une méthode de réduction du nombre de variables permettant des représentations géométriques des individus et des variables initiales dans des plans factoriels orthogonaux. Ces représentations graphiques visualisent l'existence d'éventuels groupes d'individus et de groupes de variables. Ainsi, on obtient deux représentations similaires à celles de la Figure A1.5 suivante.

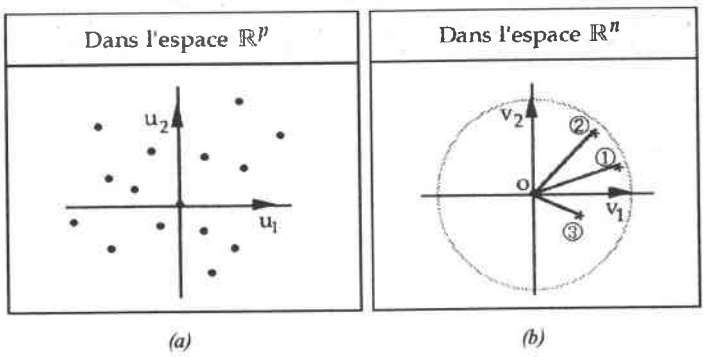


Figure A1.5 : Types de représentations obtenues en ACP pour : a) les individus, b) les variables

La représentation des individus sur les axes factoriels dans l'espace $\mathbb{R}^p$ fournit la meilleure visualisation approchée des distances entre les individus (Figure A1.5-a). Dans cet espace, les proximités s'interprètent en termes de similitudes. La représentation des variables sur les axes factoriels dans l'espace $\mathbb{R}^n$ (Figure A1.5-b) fournit une synthèse graphique des proximités entre variables en termes de corrélations.

Annexe II : Analyse Factorielle Discriminante

AII-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* [97]. 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* [103].

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

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

AII-2. Principe

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

- la première est d'ordre *descriptif*. Elle consiste à chercher des *fonctions discriminantes* sur l'échantillon d'apprentissage de taille n qui sont les

combinaisons linéaires des p variables explicatives dont les valeurs séparent au mieux les q classes (Figure A2.1).

- 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 A2.1).

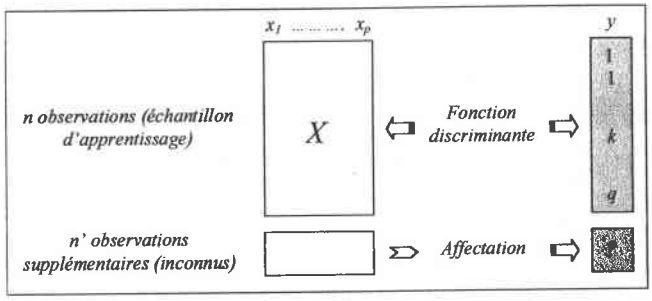


Figure A2.1 : Principe de l'Analyse Factorielle Discriminante

AII-2.1. Analyse Factorielle Discriminante d'ordre descriptif

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

Considérons le tableau de données X composé de n individus décrits par p variables, dont le terme général x_{ij} est une valeur centrée réduite. Les n individus sont répartis en q *classes d'affectation* connues a priori (Figure A2.2).

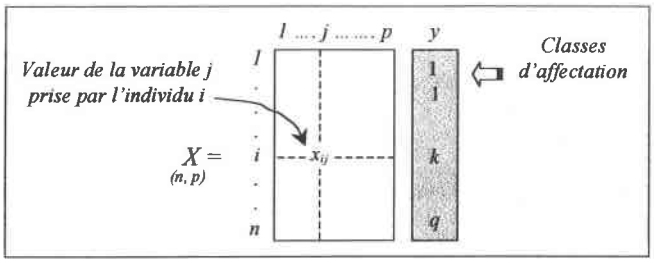


Figure A2.2 : Tableau centré-réduit en AFD

Les caractères étant centrés, le centre de gravité du nuage est confondu avec l'origine. Ainsi, comme en Analyse en Composantes Principales, la matrice de variance totale V du nuage s'exprime selon la relation suivante :

$$V = {}^tX \cdot X \qquad \textbf{(Eq. A2.1)}$$

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

$$V = W + B = Cte \qquad \textbf{(Eq. A2.2)}$$

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

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

$$\max\left(\frac{{}^tuBu}{{}^tuVu}\right) \qquad \textbf{(Eq. A2.3)}$$

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

Alors, $q-1$ axes factoriels discriminants sont trouvés. Ainsi, dans le cas d'une analyse avec trois groupes, l'ensemble des individus pourra être représenté dans le plan défini par les deux axes factoriels discriminants obtenus : c'est alors la meilleure représentation plane possible du nuage de points tel que les groupes soient les plus séparés possibles.

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

AII-2.2. Analyse Factorielle Discriminante d'ordre décisionnel

La seconde partie de l'AFD est d'ordre décisionnel. Il s'agit de résoudre un problème de classement ou encore d'identification : on cherche à affecter un individu dit anonyme ou inconnu, à l'un des groupes défini initialement [105]. Pour cela, il existe plusieurs règles. Cependant, une règle simple consiste à choisir la classe dont le centre de gravité est le plus proche du point-individu. Généralement la métrique utilisée pour cette méthode est la *distance de Mahalanobis*. Cette approche purement géométrique ne prend cependant pas en compte les probabilités de présence a priori des différentes classes qui peuvent être très inégales. Pour cela, il existe d'autres approches d'analyse discriminante qui utilisent le *modèle bayésien d'affectation* pour lequel on calcule les probabilités d'appartenance à chacun des q groupes considérés, d'un individu i à identifier. Cet individu sera alors affecté au groupe ayant la probabilité maximale [106]. Parmi ces méthodes probabilistes, on peut également citer la méthode dite des *m plus proches voisins* pour laquelle l'échantillon i à identifier est alors affecté à la classe la plus représentée dans son voisinage.

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

$$d(a,c_q) = (a-c_q)'V^{-1}(a-c_q) \qquad \textbf{(Eq. A2.4)}$$

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

$$d(a, c_k) = \min\{d(a, c_q)\} \qquad \textbf{(Eq. A2.5)}$$

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

$$f_q(a) = d(a, c_q) - a'V^{-1}a \qquad \textbf{(Eq. A2.6)}$$

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

$$f_k(a) = \min\{f_q(a)\} \qquad \textbf{(Eq. A2.7)}$$

Pour tester l'efficacité des règles d'affectation, on mesure les erreurs de classement par des méthodes dites de ré-échantillonnage telle que la *validation croisée* [97, 104]. Cette méthode a été utilisée dans notre étude : elle consiste à effectuer n discriminations en excluant à chaque fois une observation.

AII-3. Logiciel utilisé

Le logiciel utilisé lors de l'analyse de nos données est un outil de statistique appelé SPSS 10.0, développé par SPSS Inc. Il regroupe un ensemble d'outils pour la statistique classique et pour l'analyse de données y compris l'Analyse en Composantes Principales (ACP) et l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

[1] F. GASSMANN, ***Effet de serre : Modèles et réalités,*** Genève : Georg, (1996).

[2] H. KRUSE, ***European research concerning CFC and HCFC substitution,*** Rev. Int. Froid, 17, 3, (1994), pp 149-155.

[3] J. W. GARDNER AND P. N. BARTLETT, ***A brief history of electronic noses,*** Sensors and Actuators B, 18-19, (1994), pp. 211-220.

[4] D.C. LEVY, D. A. BARNETT AND G. A. BELL, ***Electronic noses : Prospects and applications in Australian industry,*** Proc. of the 2nd Int. Conf. on Knowledge-based Intelligent Electronic Systems, Adelaide, Australia, April (1998).

[5] H. T. NAGLE, R. GUTIEREZ-OSUNA AND S. S. SCHIFFMAN, ***The how and why of electronic noses,*** IEEE Spectrum, 35, 9, (1998), pp. 22-34.

[6] W. GÖPEL, ***Chemical Imaging : I. Concepts and visions for electronic and bioelectronic noses,*** Sensors and Actuators B, 52, (1998), pp. 125-142.

[7] H. V. SHURMER AND J. W. GARDNER, ***Odour Discrimination with an electronic nose,*** Sensors and Actuators B, 8 (1992), pp. 1-11.

[8] B. HIVERT, ***Contribution au traitement des signaux de sortie des chaînes de capteurs de gaz par réseaux de neurones formels,*** Th. : Sciences pour l'ingénieur : Besançon, France : (1996).

[9] J. W. GARDNER AND P. N. BARTLETT, ***Performance definition and standardization of electronic noses,*** Sensors and Actuators B, 33, (1996), pp. 60-67.

[10] P. MIELLE, F. MARQUIS AND C. LATRASSE, ***Electronic noses : specify or die,*** Proc. of ISOEN 99, The 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 Sept. (1999).

[11] N. YAMAZOE AND N. MIURA, ***Environmental gas sensing,*** Sensors and Actuators B, 20, (1994), pp. 95-102.

[12] I. DELGADILLO, A. S. BARROS, S. ROCHAS AND P. BARROS, ***Characterisation of a methodology for the port wine age discrimination,*** Proc. of ISOEN 99, The 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 Sept. (1999).

[13] R. BABY, M. C. ZAMORA, S. F. BUENADER, M. P. MARTINEZ, M. CABEZAS, M. E. OTERO-LOSADA AND N. E. WASLOË DE RECA, ***Flavour profiling of Chardonnay wine : Relationships between human sensory analysis and electronic nose measurement,*** Proc. of ISOEN 99, The 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 Sept. (1999).

[14] M. S. GARDINI, G. MASONI, G. PIOGGIA, F. DI FRANCESCO AND E. DALCANALE, ***CP-based electronic nose in the differentiation of wine aromas,*** Proc. of ISOEN 99, The 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic nose, Tübingen, Germany, 20-22 Sept. (1999).

[15] R. BABY, M. CABEZAS AND N. E. WASLÖE DE RECA, ***Study of the properties and degradation of different olive oil with an electronic nose,*** Proc. of ISOEN 99, The 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 Sept. (1999).

[16] M. PARDO, G. SBERVEGLIERI, S. GARDINI AND E. DALCANALE, ***Sequential classification of 14 olive oil types by an electronic nose,*** Proc. of ISOEN 99, The 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 Sept. (1999).

[17] C. N. RAYNAUD AND C. M. DELAHUNTY, ***Differentiation of cheddar cheeses made with two different starter cultures using an electronic nose as compared to sensory analysis and cheese grade scores,*** Proc. of ISOEN 99, The 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 Sept. (1999).

[18] J. BREZMES, E. LLOBET, X. VILANOVA, G. SAIZ AND X. CORREIG, ***Non destructive fruit ripeness monitorization using tin dioxide gas sensors and pattern recognition algorithms,*** Proc. of ISOEN 99, The 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 Sept. (1999).

[19] R. M. NEGRI, S. REICH, D. FERNANDEZ, A.-C. ROMAIN, J. NICOLAS, A. LAMAGNA AND L. DORI, ***Identification of pollutants gases with multisensorial arrange,*** Proc. of ISOEN 99, The 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 Sept. (1999).

[20] J. NICOLAS, A.-C. ROMAIN, V. WIERTZ, J. MATERNOVA ET P. ANDRE, ***Utilisation d'un réseau de capteur SnO_2 pour la reconnaissance d'odeurs environnementales,*** Eurodeur 99-2ème jours Nez électronique, Paris, France, 15-18 Juin, (1999).

[21] A.-C. ROMAIN, J. NICOLAS AND P. ANDRÉ, ***In situ measurement of olfactive pollution with inorganic semiconductors : limitations due to the influence of humidity and temperature,*** Seminars in Food analysis 2, (1997), pp. 283-296.

[22] C. DELPHA, M. SIADAT ET M. LUMBRERAS, ***Etude d'un nez électronique pour la détection de Forane 134a et de dioxyde de carbone dans l'atmosphère,*** Journées thématique Automatique et Environnement, Nancy, France, 9-10 Mars (2000).

[23] S. HÖGER, L. HECKT, H.-J. KEDING AND G. BORCHERDING, ***Fire and hazardous event detection – A new area of application for electronic nose systems with miniaturised sensor arrays,*** Proc. of ISOEN 99, The 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 Sept. (1999).

[24] M. MORVAN AND T. TALOU, ***Electronic Nose systems for control quality applications in automotive industry,*** Proc. of ISOEN 99, The 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 Sept. (1999).

[25] E.-L. KALMAN, F. WINQUIST AND I. LUNDSTRÖM, ***Gas emissions from car interior trim materials measured by an electronic nose,*** Proc. of ISOEN 99, The 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 Sept. (1999).

[26] J. TORK, K. ABRAHAM-FUCHS, K.-U. SCHMIDT AND L. WILDT, ***Use of an electronic nose to detect fluid on vaginal smears,*** Proc. of ISOEN 99, The 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 Sept. (1999).

[27] J. W. GARDNER, C. S. DOW, H. W. SHIN, G. SEARLE AND M. J. CHAPPELL, ***Dynamical signal processing techniques for bioprocess Monitoring,*** Proc. of ISOEN 99, The 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 Sept. (1999).

[28] Q. LUCAS, N. MIGNARD, P. DAUNEAU AND O. DUTHEIL, ***Innovative sensor array analysis of cosmetics raw materials,*** Proc. of ISOEN 99, The 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 Sept. (1999).

[29] T. TALOU AND B. DUBREUIL, ***E-NOSENET : State of the art on patents in electronic nose technology,*** Proc. of ISOEN 99, The 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 Sept. (1999).

[30] A.-C. ROMAIN, J. NICOLAS, V. WIETZ, J. MATERNOVA AND P. ANDRÉ, ***Use of a simple tin oxide sensor array to identify five malodorous collected in the field,*** Sensors and Actuators B, 62, (2000), pp 73-79.

[31] C. DELPHA, F. SARRY, M. SIADAT AND M. LUMBRERAS, ***Evaluation of a sensor array in an environmental controlled gas atmosphere,*** Proc. of Sensor 99, The 9th International Fair and Congress for Sensors Transducers and Systems, Nümberg, Germany, 18-20 Mai (1999), Vol 2.

[32] C. PIJOLAT, C. PUPIER, M. SAUVAN, G. TOURNIER AND R. LALAUZE, ***Gas detection for automotive pollution control,*** Sensors and Actuators B, 59, (1999), pp. 195-202.

[33] G. HORNER, ***Fragances and aroma analysis using electronic nose,*** SÖFW journal, 9, (1998), pp. 1-4.

[34] N. ICHINOSE AND T. KOBAYASHI, ***Guide pratique de capteurs,*** Paris : Masson, (1990).

[35] P. T. MOSLEY AND B. C. TOFIELD, ***Solid state gas sensors,*** Bristol : Adam Hilger, (1987).

[36] N. YAMAZOE, J. FUCHIGAMI, M. KISHIKAWA AND T. SEYAMA, ***Interaction of tin oxide surface with O_2, H_2O, and H_2,*** Surface Science 86, (1979), pp. 335-344.

[37] J. GIBER, I. V. PERCZEL, J. GERBLINGER, U. LAMPE AND M. FLEISCHER, ***Coadsorption and cross sensitivity on high temperature semiconducting metal oxides : water effect on the coadsorption process,*** Sensors and Actuators B, 18-19, (1994), pp. 113-118.

[38] G. ASCH, ***Les capteurs en instrumentation industrielle,*** Paris : Dunod : (1991).

[39] C. BORDIEUX, ***Utilisation des réseaux de neurones artificiels pour la détection et la reconnaissance des gaz en temps réel,*** Th. : Electronique : Bordeaux, France : (1998).

[40] M. FRYDER, M. HOLMBERG, F. WINQUIST AND I. LUNDSTRÖM, ***A calibration technique for an electronic nose,*** Proc. of Eurosensors IX, The 8th Int. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators, Stockholm, Sweden, 25-29 June, (1995).

[41] H. ULMER, J. MITROVICS, G. NOETZEL, U. WEIMAR AND W. GÖPEL, ***Odours flavours identified with hybrid modular systems,*** Sensors and Actuators B, 43, (1997), pp. 24-33.

[42] F. LOUBET, O. DUTEHEIL, T. TSUNG TAN AND N. MIGNARD, ***Discovering applications of a hybrid electronic nose system utilizing fingerprint mass spectrum detector and a proprietary array of metal oxide sensors,*** Proc. of ISOEN 99, The 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 Sept. (1999).

[43] R. HENDERSON, T. KRISHAN, E. STATZ AND P. WYLIE, ***Long term stability and transferability of mass spectrometry based e-nose via a sample calibration standard,*** Proc. of ISOEN 99, The 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 Sept. (1999).

[44] G. HORNER, ***Qualitative and Quantitative evaluation methods for sensor arrays,*** Proc. of ISOEN 99, The 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 Sept. (1999).

[45] B. DUBREUIL, T. TALOU AND A. GASSET, ***Electronic nose design : A method for selection of optimised metal oxide gas sensors array,*** Proc. of Sensor 99, The 9th International Fair and Congress for Sensors Transducers and Systems, Nümberg, Germany, 18-20 May (1999), Vol 2.

[46] G. HUYBERECHTS, P. M. SZECOWKA, J. ROGGEN AND B. W. LICZNERSKI, ***Artificial neural network approach for humidity influenced methane sensor responses processing,*** SPIE Proc. series, Conf. on Metal/Non metal micro systems : Physics, technology and applications, Polanica, Zdròj, 11-14 Sept. (1995), Vol. 2780.

[47] J. BREZMES, B. FERRERAS, E. LLOBET, X. VILANOVA AND X. CORREIG, ***Neural network based electronic nose for the classification of aromatic species,*** Analytica Chimica Acta, 348, (1997), pp. 503-509.

[48] E. LLOBET, J. BREZMES, X. VILANOVA, J. E. SUEIRAS AND X. CORREIG, ***Qualitative and quantitative analysis of volatile organic compounds using transient and steady-state responses of a thick-film tin oxide gas sensor array,*** Sensors and Actuators B, 41, (1997), pp. 13-21.

[49] S. MARCO, A. ORTEGA, A. PARDO AND J. SAMITIER, ***Gas identification with tin oxide sensor array and self-organizing maps : Adaptive correction of sensor drifts,*** IEEE Trans. on Instrumentation and Measurement, 47, 1, (1998), pp. 316-321.

[50] T. ALBRECHT, G. MATZ, T. HUNTE AND J. HILDERMANN, ***An Intelligent gas sensor system for the identification of hazardous airborne compounds using an array of semiconductor gas sensors and kohonen feature map neural network,*** The 2nd Int. Conf. on Intelligent Systems Engineering, IEE 5-9 Sept. (1994).

[51] K. IHOKURA AND J. WATSON, ***The stannic oxide gas sensor : Principles and applications,*** Florida, USA : CRC Press Boca Raton, (1994).

[52] AIR PRODUCTS, ***Fiche de données de sécurité : Forane 134a,*** Air Products : (1996).

[53] AIR PRODUCTS, ***Fiche de données de sécurité : Dioxyde de Carbone,*** Air Products : (1996).

[54] F. SARRY, ***Contribution à la caractérisation de capteurs à base de dioxyde d'étain. Application à l'analyse d'une atmosphère conditionnée,*** Th. : Electronique : Metz, France : (1998).

[55] FIS INC. ***Carbon dioxide detector (prototype),*** FIS Inc., Technical data sheet, May (1999).

[56] M. HANADA, H. KODA, K. ONAGA AND T. ONOUCHI, ***Development of CO_2 sensor using lanthanum doped tin dioxide semiconductor gas sensor,*** Proc. of Sensor 95, The 7th International Fair and Congress for Sensors Transducers and Systems, Nümberg, Germany, May (1995).

[57] FIGARO ENGINEERING INC., ***TGS 4160-for the detection of carbon dioxide,*** Figaro Engineering Inc, Technical data sheet, Oct. (1998).

[58] D. H. KIM, J. Y. YOON, H. C. PARK AND K. H. KIM, ***CO_2-sensing characteristics of SnO_2 thick film by coating lanthanum oxide,*** Sensors and Actuators B, 62, (2000), pp. 61-66.

[59] A. ESSALIK, J. F. MARUSIC AND J. F. CURRIE, ***Study of a new solid electrolyte thin film based micropotentiometric carbon dioxide sensor,*** J. of New Materials for Electrochemical Systems 1, 67-70, (1998), pp. 67-70.

[60] H. GOURARI, ***Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde mixte d'étain et de manganèse en vue de la réalisation de capteurs d'hydrogène,*** Th. : Electronique : Metz, France : (1999).

[61] FIGARO ENGINEERING INC., ***Technical information on usage TGS sensors for toxic and explosive gas leak detectors,*** Figaro Engineering Inc. : (1996).

[62] F. SARRY AND M. LUMBRERAS, ***Refrigerant gas sensor : Gas dependent response with temperature and interfering gas,*** The Electrochemical Society Proc., Chemical and biological sensors, and analytical electrochemical methods, Paris, 31 Aug.-5 Sept. (1997), Vol 97-19.

[63] D. S. VLACHOS, P. D. SKAFIDAS AND J. N. AVARITSIOTIS, ***The effect of humidity on tin oxide thick-film gas sensors in the presence of reducing and combustible gases,*** Sensors and Actuators B, 24-25, (1995), pp.491-494.

[64] J. F. BOYLE AND K. A. JONES, ***The effect of CO, water vapor and surface temperature on the conductivity of a SnO_2 gas sensor,*** J. of Electronic Materials, 6, 6, (1977), pp. 717-733.

[65] D. S. VLACHOS, P. D. SKAFIDAS AND J. N. AVARITSIOTIS, ***Transient effects of tin oxide CO sensors in the presence of water vapour,*** Applied Physics Letters, 63, (1993), pp. 1760-1761.

[66] N. BÂRSAN AND R. IONESCU, ***The mechanism of the interaction between CO and an SnO_2 surface : the role of water vapour,*** Sensors and Actuators B, 12, (1993), pp. 71-75.

[67] J. F. MC ALEER, P. T. MOSLEY, B. C. TOFIELD AND D. E. WILLIAMS, ***Factors affecting the performance of SnO_2 gas sensor,*** Proc. Britannic Ceramic Society, 36, (1985), pp. 89-105.

[68] G. GHIOTTI, A. CHIORINO, G. MARTINELLI AND M. C. CAROTTA, ***Moisture effects on pure and Pd-doped SnO_2 thick films analysed by FTIR Spectroscopy and conductance measurements,*** Sensors and Actuators B, 24-25, (1995), pp. 520-524.

[69] W. THORNON AND P. G. HARRISSON, ***Tin oxide surfaces,*** J. of the chemical society faraday transaction 71, (1975), pp. 461-472.

[70] P. VAN GELOVEN, M. HONORE, J. ROGGEN, S. LEPPAVUORI AND T. RANTALA, ***The influence of relative humidity on the response of tin oxide gas sensors to carbon monoxide,*** Sensors and Actuators B, 4, (1991), pp. 185-188.

[71] G. MARTINELLI, M. C. CAROTTA, L. PASSARI AND L. TRACHI, ***A study of the moisture effect on SnO_2, thick films by sensitivity and permittivity measurements,*** Sensors and Actuators B, 26-27, (1995), pp. 53-55.

[72] B. W. LICZNERSKI, K. NITSCH, H. TETERYCZ, P. M. SZECOWKA AND K. WISNIEWSKI, ***Humidity insensitive thick film methane sensor based on SnO_2/Pt,*** Sensors and Actuators B, 57, (1999), pp. 192-196.

[73] C. DELPHA, M. SIADAT AND M. LUMBRERAS, ***Relative humidity : An interfering parameter for the characterisation of a TGS sensor array,*** SPIE Proc. Series, Conf. on Chemical Microsensors and Applications II, Boston, Massachusetts, 19-22 Sept. (1999), Vol 3857.

[74] G. HUYBERECHTS, P. SZECOWKA, J. ROGGEN AND B. LICZNERSKI, ***Simultaneous detection of carbon monoxide and methane in humid air using a sensor array and an artificial neural network,*** Sensors and Actuators B, 45, (1997), pp. 123-130.

[75] G. FAGLIA, F. BICELLI, G. SBERVEGLIERI, P. MAFFEZZONI, AND P. GUBIAN, ***Identification and quantification of methane and ethyl alcohol in an environment at variable humidity by an hybrid array,*** Sensors and Actuators B, 44, (1997), pp. 517-520.

[76] C. DELPHA, M. SIADAT AND M. LUMBRERAS, ***An electronic nose for the identification of Forane R134a in an air conditioned atmosphere,*** Sensors and Actuators B, 69, 3, (2000), pp. 243-247

[77] P. CORCORAN, AND H. V. SHURMER, ***An intelligent gas sensor,*** Sensors and Actuators A, 41-42, (1994), pp. 192-197.

[78] J. W. GARDNER, E. L. HINES AND M. WILKINSON, ***Application of artificial neural networks to an electronic olfactory system,*** Meas. Sci. Technol. 1, (1990), pp. 446-451.

[79] G. O. NELSON, ***Les mélanges de gaz : principes et méthodes pratiques de préparation,*** Paris : Technique et documentation, (1973).

[80] P. MIELLE AND F. MARQUIS, ***An alternative way to improve the sensitivity of electronic olfactometers,*** Sensors and Actuators B, 58, (1999), pp. 526-535.

[81] H.E. ENDRES, H. D. JANDER, W. GÖEPEL, ***A test system for gas sensors,*** Sensors and Actuators B, 23, (1995), pp. 163-172.

[82] C. DELPHA, M. SIADAT AND M. LUMBRERAS, ***Humidity effects on a commercially available refrigerant gas sensor TGS 832,*** Proc. SPIE, Boston, Massachusetts USA, 2-5 Nov. (1998), Vol 3539.

[83] B. PATISSIER, ***Gas sensor characterisation method and equipment,*** Proc. Sensor 91, Nurnberg, Germany, Vol IV, (1991), pp. 49-60.

[84] I. HARVEY, G. COLES AND J. WATSON, ***The development of an environmental chamber for the characterisation of gas sensors,*** Sensors and Actuators B, 16, (1989), pp. 393-405.

[85] P. VAN GELOVEN, ***Tin oxide gas sensors for the simultaneous determination of gas concentrations in mixtures,*** Ph.D. Thesis : Electronics, Leuven, (1992).

[86] S. W. MOORE, J. W. GARDNER, E. L. HINES, W. GÖPEL, AND U. WEIMAR, ***A modified multilayer perceptron model for gas mixture analysis,*** Sensors and Actuators B, 15-16, (1993), pp. 344-348.

[87] P. MIELLE, ***Managing dynamic thermal exchanges in commercial semiconducting gas sensors,*** Sensors and Actuators B, 33, (1996), pp. 533-538.

[88] N. VAN LOC, ***Diagramme psychrométrique ou diagramme de l'air humide,*** Giromagny : Szikra, (1992).

[89] B. CRÉTINON, ***Mesures des paramètres de l'air humide,*** Techniques de l'ingénieur, Vol. R2, R3 045, (1995).

[90] M. DUMINIL, ***Air humide,*** Techniques de l'ingénieur, Vol B2I, B2 230, (1986).

[91] W. GÖPEL, T. A. JONES, M. KLEITZ, I. LUNDSTROM AND T. SEYAMA, ***Sensors, a comprehensive survey : Chemical and Biochemical sensors Part II,*** Weinheim : VCH, Vol 3, (1992), pp 981-1012.

[92] C. DELPHA, M. SIADAT AND M. LUMBRERAS, ***Environmental temperature and humidity variation effects on the response of a TGS sensor array,*** Proc. of ISOEN 99, The 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 Sept. (1999).

[93] J. W. GARDNER, ***Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern recognition. Part 1 : Principal component and cluster analysis,*** Sensors and Actuators B, 4, (1991), pp 109-115.

[94] J. W. GARDNER, E. L. HINES, AND H. C. TANG, ***Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern-recognition techniques. Part 2 : Artificial neural network,*** Sensors and Actuators B, 9, (1992), pp 9-15.

[95] W. GÖPEL, T. A. JONES, M. KLEITZ, I. LUNDSTROM AND T. SEYAMA, ***Sensors, a comprehensive survey : Chemical and Biochemical sensors Part I,*** Weinheim : VCH, Vol 2, (1991), pp 191-237.

[96] H.-K. HONG, H. W. SHIN, D. H. YUN, S.-R. KIN, C. H. KWON, K. LEE AND T. MORIIZUMI, ***Electronic nose system with micro gas sensor array,*** Sensors and Actuators B, 35-36, (1996), pp. 338- 341.

[97] L. LEBART, A. MORRINEAU ET M. PIRON, ***Statistique exploratoire multidimensionnelle,*** Paris : Dunod, 2ème Ed., (1997).

[98] C. DELPHA, M. SIADAT AND M. LUMBRERAS, ***Humidity dependence of a TGS gas sensor array in an air-conditioned atmosphere,*** Sensors and Actuators B, 59, (1999), pp. 255-259.

[99] H.-E. ENDRES, W. GÖTTLER, H. D. JANDER, S. DROST, G. SBERVEGLIERI, G. FAGLIA, AND C. PEREGO, ***A systematic investigation on the use of time-dependent sensor signals in signal processing techniques,*** Sensors and Actuators B, 24-25, (1995), pp. 785-789.

[100] C. DI NATALE, S. MARCO, F. DAVIDE AND A. D'AMICO, ***Sensor-array calibration time reduction by dynamic modelling,*** Sensors and Actuators B, 24-25, (1995), pp. 578-583.

[101] 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, 62, 3, (2000), pp. 226-232.

[102] C. DELPHA, M. SIADAT AND M. LUMBRERAS, ***Time reduced discrimination of a fluorocarbon gas in an air conditioned atmosphere with an electronic nose,*** Abstract book of IMCS 8 : The 8th International Meeting on Chemical Sensors, Basel, Switzerland, 2-5 July, (2000).

[103] J. DE LAGARDE, ***Initiation à l'analyse de données,*** Paris : Dunod, 3ème Ed., (1995).

[104] G. SAPORTA, ***Probabilité, analyse des données et statistiques,*** Paris : Technip, (1990).

[105] J. M. ROMEDER, ***Méthodes et programmes d'analyse discriminante,*** Paris : Dunod, (1973).

[106] B. DUBUISSON, ***Diagnostic et reconnaissance de formes,*** Paris : Hermes, (1990).

CONTRIBUTION AU DEVELOPPEMENT D'UN SYSTEME MULTICAPTEURS DE GAZ. APPLICATION A LA DETECTION DE GAZ REFRIGERANT FORANE 134A ET DE GAZ CARBONIQUE DANS UNE ATMOSPHERE CONDITIONNEE HUMIDE.

Les systèmes multicapteurs de gaz (Nez Electronique) connaissent actuellement un développement accru pour de nombreux domaines d'application. Inscrite dans le large domaine de la lutte contre la pollution atmosphérique, notre étude a pour but principal la détection d'un gaz réfrigérant le Forane 134a et aussi de dioxyde de carbone dans une atmosphère conditionnée humide. Après un état de l'art des applications nez électronique et des capteurs les constituant, nous présentons et justifions ici notre choix pour une matrice de capteurs à base de dioxyde d'étain (SnO_2) de la société FIGARO. Nous évoquons les principales contraintes liées à leur utilisation nous permettant ainsi de définir le dispositif expérimental nécessaire à leur étude. Nous faisons ressortir l'importance de ce dernier en exposant les erreurs et imprécisions pouvant intervenir dans la mesure si ce conditionnement n'est pas correctement réalisé. Nous donnons ensuite les résultats de la caractérisation des capteurs choisis suivant différentes atmosphères possibles d'air synthétique sec ou humide avec des concentrations variables des deux gaz cibles, R134a et CO_2, seuls ou en mélange, et des modes d'introduction différents. Nous mettons alors en évidence la réponse de type réducteur pour l'humidité ainsi que pour le R134a et une réponse de gaz oxydant pour le CO_2. Nous montrons également l'influence du taux d'humidité pour les gaz étudiés seuls ou en mélange. De cette caractérisation nous faisons ressortir deux variables représentatives, la conductance stabilisée et la pente dynamique de la conductance, avec lesquelles nous construisons la base de données d'apprentissage pour notre système. Nous montrons que l'association de la conductance au gaz de référence à ces deux premières variables permet de réduire les effets de dérives lors du traitement par les méthodes d'analyses de données choisies (Analyse en Composantes Principales et Analyse Factorielle Discriminante). Nous proposons alors des règles de décisions fiables pour l'identification des gaz et voire même leur quantification dans certaines conditions, qui ont permis l'identification avec succès (plus de 99%) d'échantillons inconnus.

Mots Clés : Nez électronique, Capteurs à oxyde d'étain, Effet de l'humidité, Forane 134a, Dioxyde de carbone, Caractérisation, Pré-traitement, Analyse de Données, Discrimination et Classification.

CONTRIBUTION TO THE DEVELOPMENT OF AN ELECTRONIC NOSE SYSTEM. APPLICATION TO THE DETECTION OF A RÉFRIGÉRANT GAS FORANE 134A AND A CARBONIC GAS IN A HUMIDITY CONDITIONED ATMOSPHERE.

The development of gas multisensor systems (electronic noses) has now an increasing interest in many field of application. Concerning the atmospheric anti-pollution control our study consists in the main detection of a refrigerant gas Forane 134a and carbon dioxide in a humidity controlled atmosphere. We first give the state of the art on electronic noses and gas sensors, and then we present and justify our choice for an array of tin dioxide (SnO_2) sensors from FIGARO Engineering Inc. We mention the main constraints for their use allowing us to define the experimental set-up useful to their study. We show the importance of this set-up by noting the errors and other lacks of precision which can be induced in the measurements if a good control is not correctly operated. Afterwards, we give the characterisation results of the chosen sensor types for the different possible atmospheres : dry or wet synthetic air mixed with various concentrations of our two target gases R134 and CO_2 and their mixture. We underline the reducing type response of the sensor in presence of humidity or R134a, and the oxidising type response to CO_2. We also show the influence of the relative humidity rate on the alone or mixed studied gases. From this characterisation two main representative variables are extracted : the steady-state conductance and the conductance dynamic slope. The system learning data base is then built and we show that the association of the reference gas conductance as a variable with the two other ones allow us to reduce the drift effects during the treatment with multivariate data analysis methods (Principal Component Analysis and Discriminant Factorial Analysis). Finally we propose decisive laws for the identification of the target gases and also their possible quantification. These laws allow us the successful identification (more than 99%) of unknown test cases.

Key Words : Electronic nose, Tin oxide sensors, Humidity effect, Forane 134a, Carbon dioxide, Characterisation, Pre-processing, Data Analysis, Discrimination and Classification.