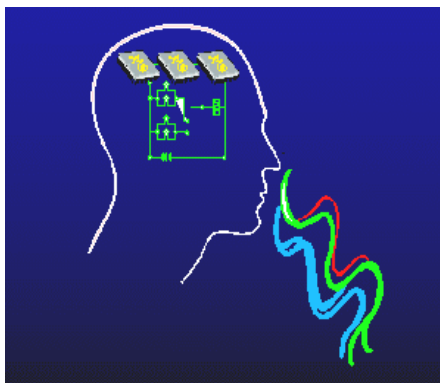


Nez électroniques et leurs applications

Développement et déploiement de systèmes multi-capteurs intelligents pour la détection et l'identification de composés volatils



Martine Lumbreras
Professeure émérite
Université de Lorraine



- 1970 : Premiers capteurs chimiques ont été développés
 - 1982 : Concept « réseau de capteurs » introduit par Persaud et Dodd (Warwick University)
 - 1987 : Terme « nez électronique » accepté et première conférence en 1990
 - 1993 : Premier nez commercialisé
 - 1996 : Définition acceptée
- ↪ Instrument constitué d'un réseau de capteurs chimiques à spécificité partielle et d'un système de reconnaissance, capable d'identifier des atmosphères simples ou complexes.
- Depuis 15 ans : Important développement des Capteurs de gaz et Conception instrumentale

Un nez électronique est

- Un analyseur de Composés Organiques Volatils
- Un complément impartial au nez humain
- Un instrument de contrôle qualité
- Un instrument de validation et contrôle de procédé
- Intérêts
 - Possibilité de dispositif portable, faible coût
 - Réponse rapide
 - Seuil de détection élevé (ppm)

Applications

Deux types d'applications sont généralement étudiées

➤ Identification d'une atmosphère parmi d'autres

- Par comparaison avec d'autres atmosphères prédéfinies par apprentissage
- Agroalimentaire, parfumerie, fraudes

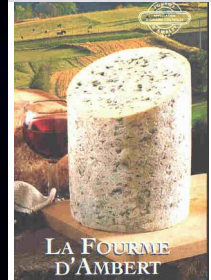
➤ Détermination de la concentration d'une atmosphère gazeuse composée des mêmes gaz mais à concentrations variables

- Par comparaison avec d'autres classes de concentrations
(ou niveau de concentration)
- Modélisation et estimation de la concentration

Applications industrielles

- **Agroalimentaire**

- Contrôle de qualité (huile d'olive, lait)
- Suivi du vieillissement ou mûrissement
- Détection de salmonellose dans la nourriture
- Etude de fraîcheur (poissons)
- ...



- **Pharmaceutique et Chimique**

- Contrôle de procédé



- **Parfumerie**

- Contrôle de qualité
- Suivi du vieillissement
- Détection de fraude par dilution ou remplacement

Applications environnementales

- **Contrôle de la qualité de l'air**
 - Zones urbaines et industrielles
- **Évaluation et suivis d'odeurs**
 - Élevage, centre de compostage, etc.
- **Sécurité industrielle**
 - Composés toxiques (H_2S , CO , etc.)
- **Cartographie de la pollution**
 - Modélisation, sources pilotes, multipostes, etc.



Autres applications

- **Médicales**

- Analyse d'urine, analyse bactériologique

- **Détection de la pollution intérieure**

- Moisissures par identification des COV qu'elles émettent



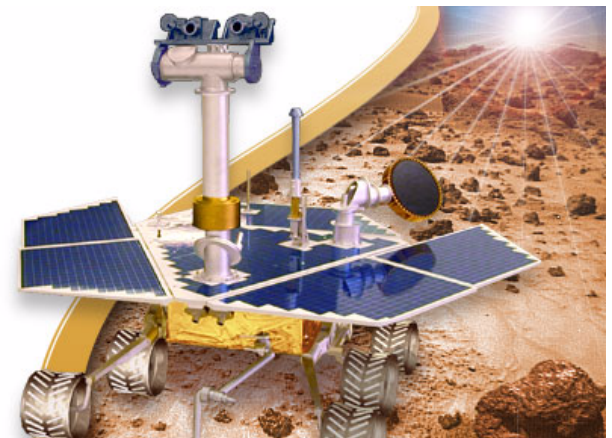
- **Policières**

- Drogue
- Explosifs (CEA)
- Falsification (parfum, huile,...)

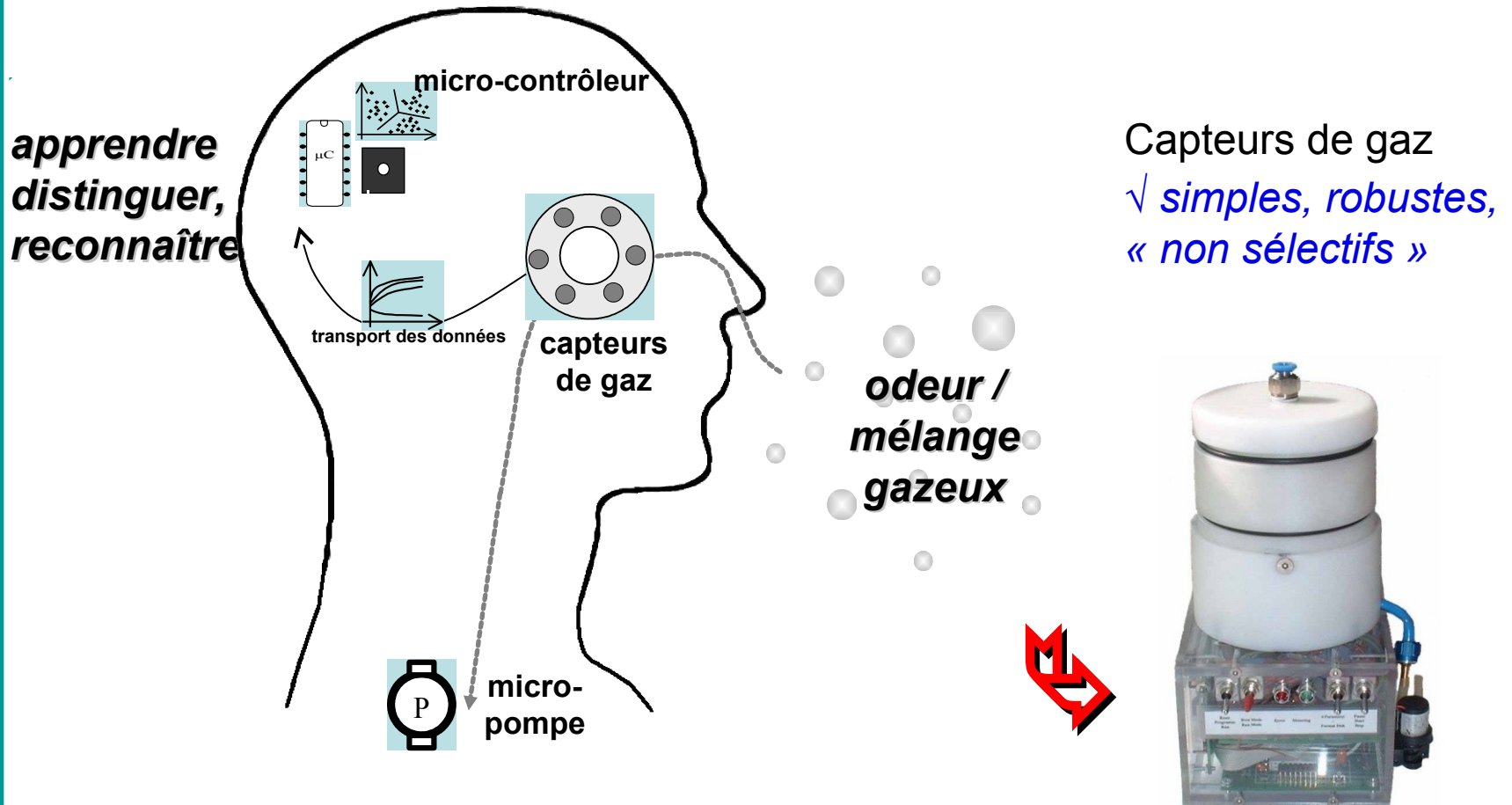


- **Conditions extrêmes (T°, accessibilité)**

- Programme NASA
- Intérieur des chars
- Égouts



Principe de fonctionnement



Complexité : Faire jouer le rôle de plusieurs milliers de récepteurs
par un nombre limité de capteurs (**réseau de capteurs**)

Instrumentation

- **Echantillonnage**

- ↪ système de création et d'introduction des gaz

- **Matrice des capteurs (fiabilité de la provenance)**

- ↪ familles, types et nombre de capteurs
(ex: réseau de 6 capteurs MOX)

- **Éléments électroniques**

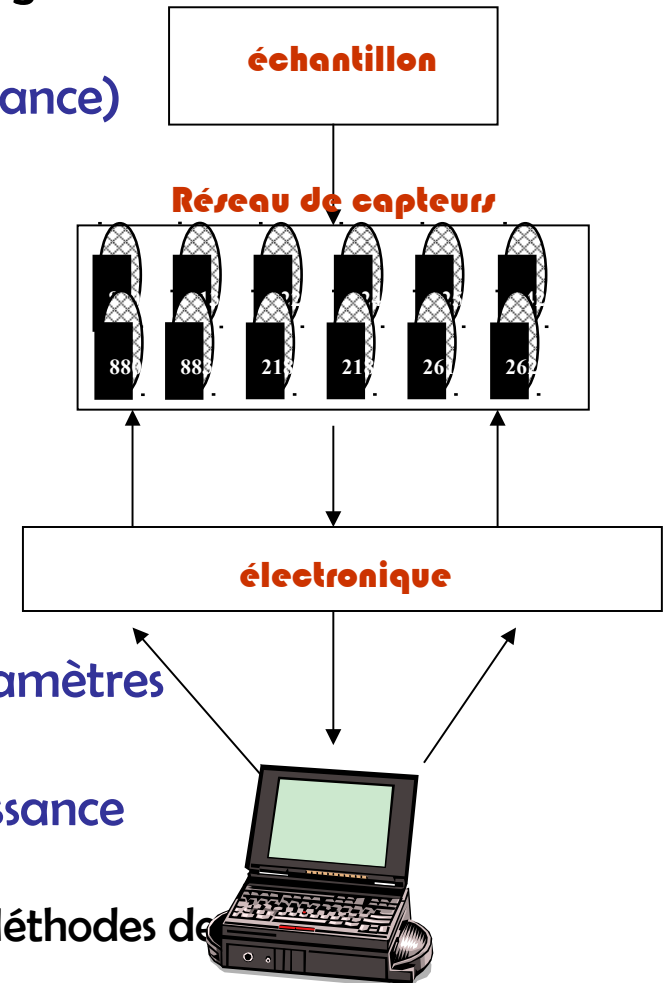
- ↪ alimentation, amplification, multiplexage, conversion A/N

- **Intelligence: processeur, mémoire, logiciels**

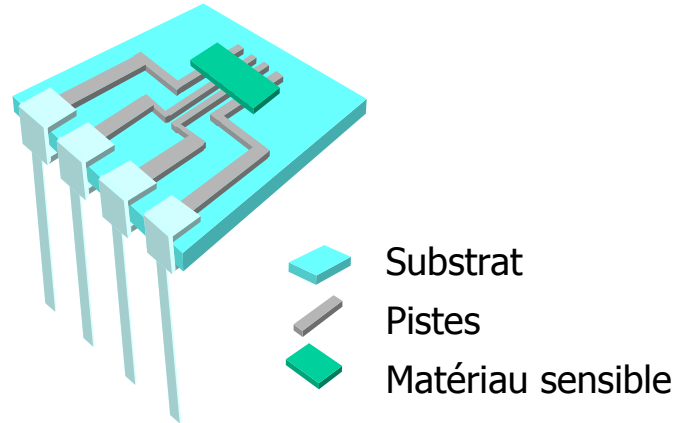
- **Traitement des signaux, extraction des paramètres**

- **Classification des données pour la reconnaissance**

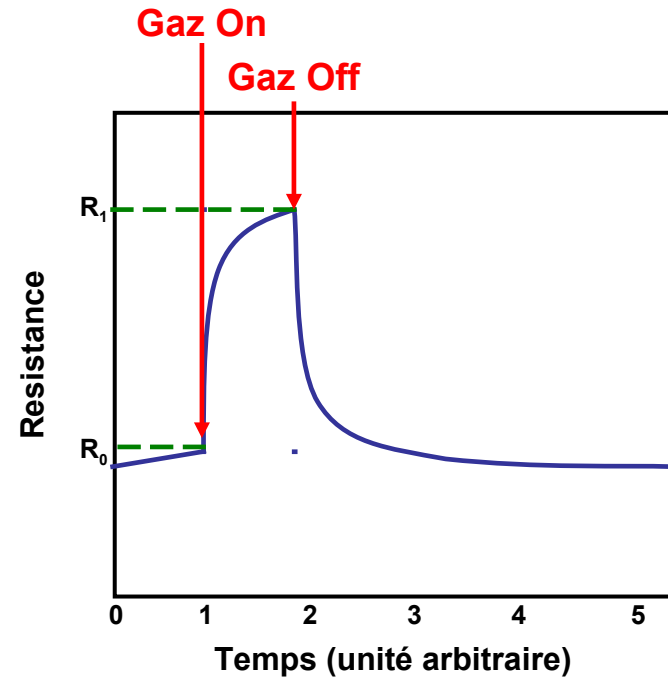
- ↪ Analyse multivariée: Analyse en Composantes Principales, Analyse Factorielle Discriminante, Méthodes de régression multilinéaire, Réseaux de neurones



Principe des capteurs de gaz



Interaction du matériau actif
avec le composé gazeux

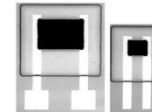
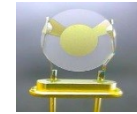
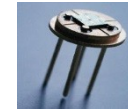


Modification d'une propriété physique de
la couche sensible

Matrice de capteurs

- Capteurs chimiques non spécifiques

- MOX, Polymères, Fibre optique,
- MOSFET, QMB, SAW



- Le capteur répond de manière globale à une atmosphère complexe
- 4 à 32 capteurs différents les uns des autres et répondant plus ou moins fortement aux composés gazeux visés
- Sensibilité croisée : empreinte caractéristique pour chaque composition visée

Difficulté : grand nombre de molécules et peu de capteurs



Recherche des capteurs les plus adéquats (*Collaborations*)

Choix des capteurs

- **Propriétés**

- Sélectivité
- Stabilité
- Sensibilité
- Dérive
- Temps de réponse
- Réversibilité

■ Influence de paramètres extérieurs (humidité, température,...)

- Alimentation
- Simplicité
- Prix
- Disponibilité

- **Choix d'un réseau de capteurs adapté à l'application en tenant compte de l'électronique associée**

- Familles de capteurs (ex: oxydes métalliques, CP)
- Au sein d'une famille, choisir des capteurs particuliers

Exemple:

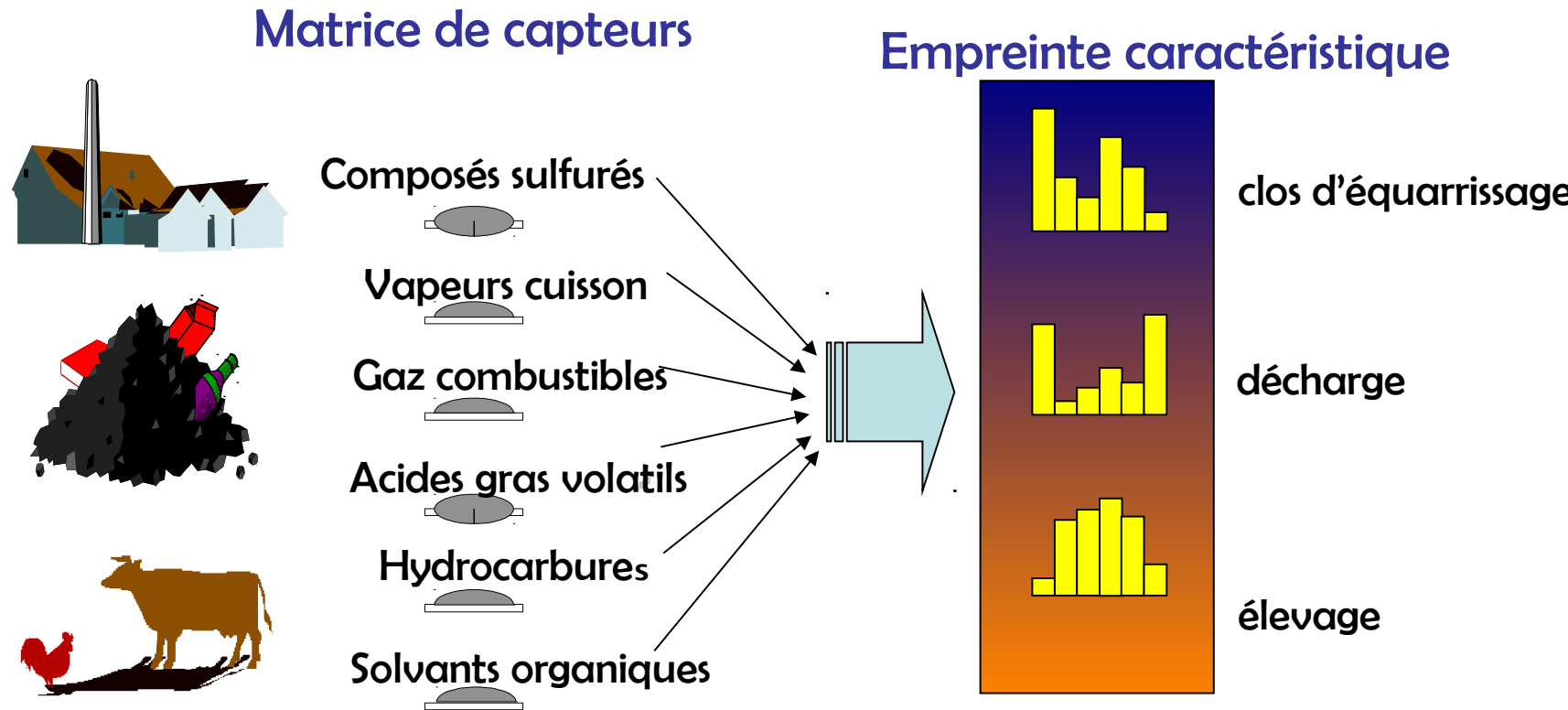
TGS 2106: NO_x

TGS 822 : alcool, toluène, xylène, ...

TGS 2180 : vapeur d'eau,



Empreinte caractéristique

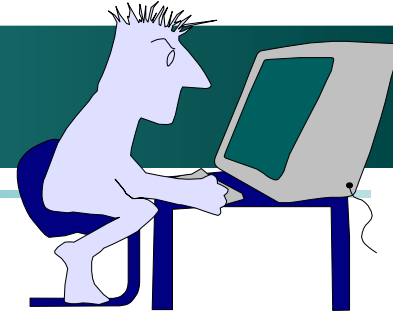


Reconnaissance par comparaison d'empreintes



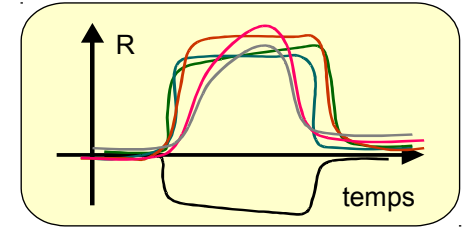
Logiciel de reconnaissance

Logiciel du nez électronique



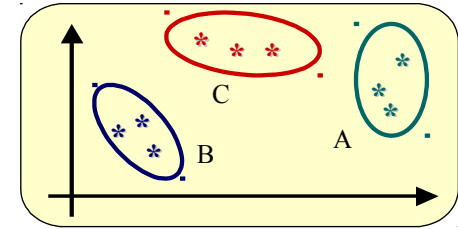
- **Collecte et traitement des signaux de réponse**

- extraction des variables représentant le
- comportement des signaux des capteurs
- réponse stabilisée, réponse transitoire,
- valeur relative, valeur logarithmique,....



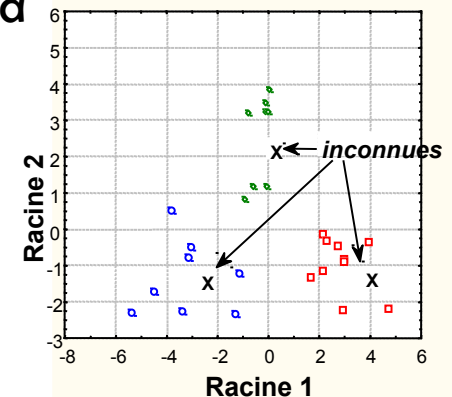
- **Apprentissage**

- Enregistrement des empreintes caractéristiques sous forme de classes à l'aide des procédures d'exploitation des données (modèles



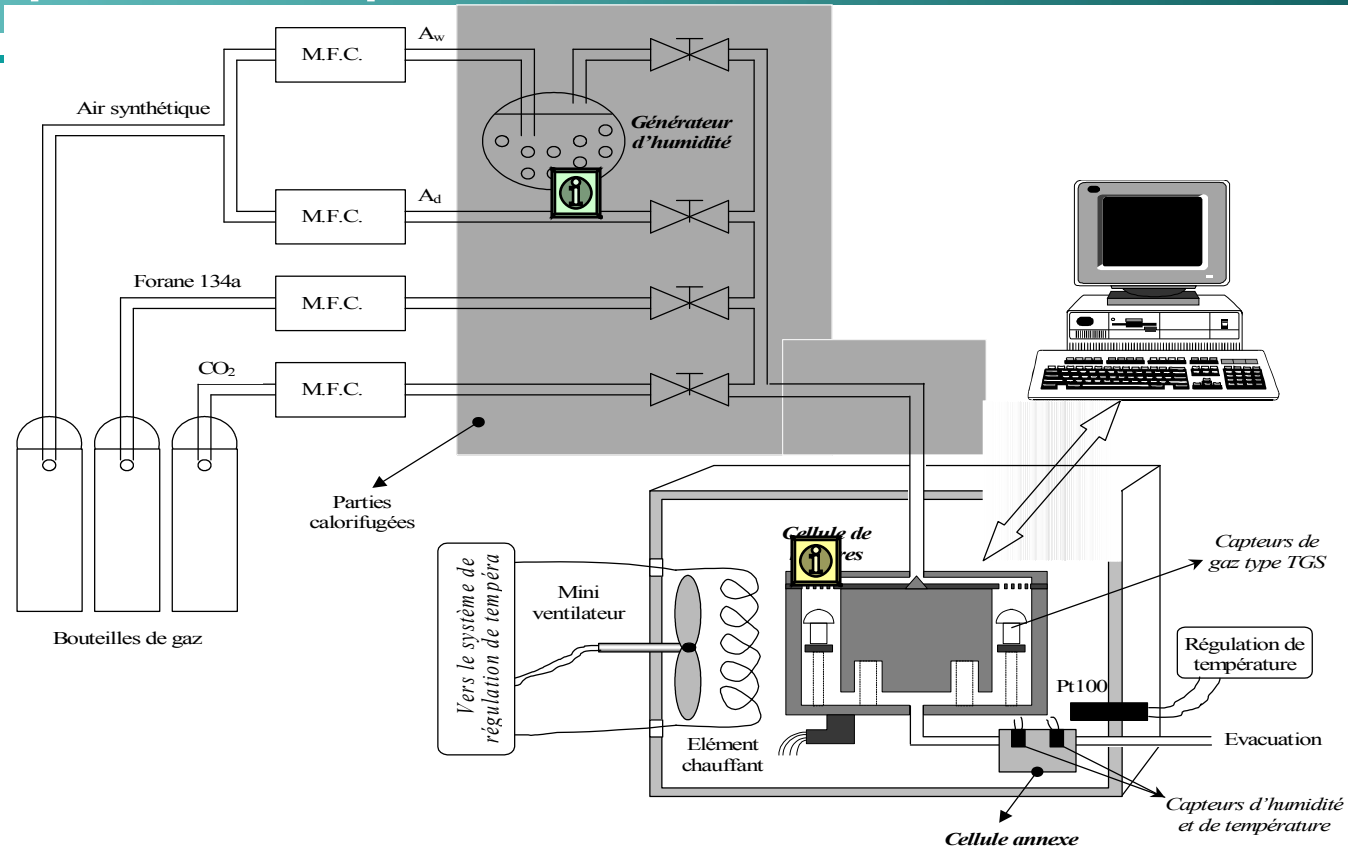
- **Identification**

- Reconnaissance d'un échantillon inconnu par affectation à une classe prédéfinie



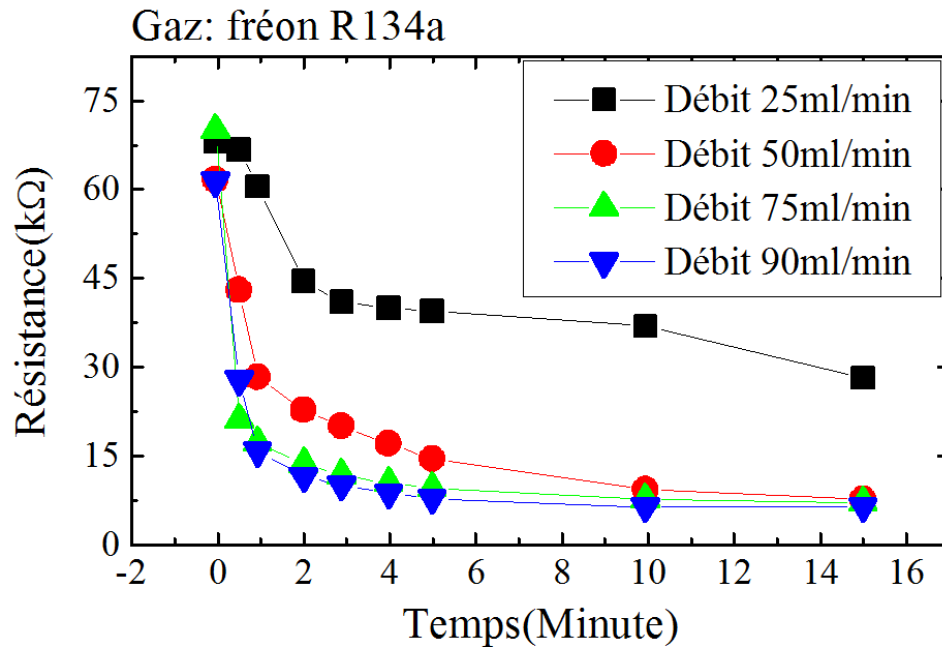
Recherche des procédures les plus adéquates

Dispositif expérimental



- Système dynamique (débit constant de 100ml/min)
- Parties spécifiques : système d'humidification et cellule de mesures
- Régulation et contrôle de la température du gaz (33°C)
- Acquisition et traitement informatique des données

Influence du débit

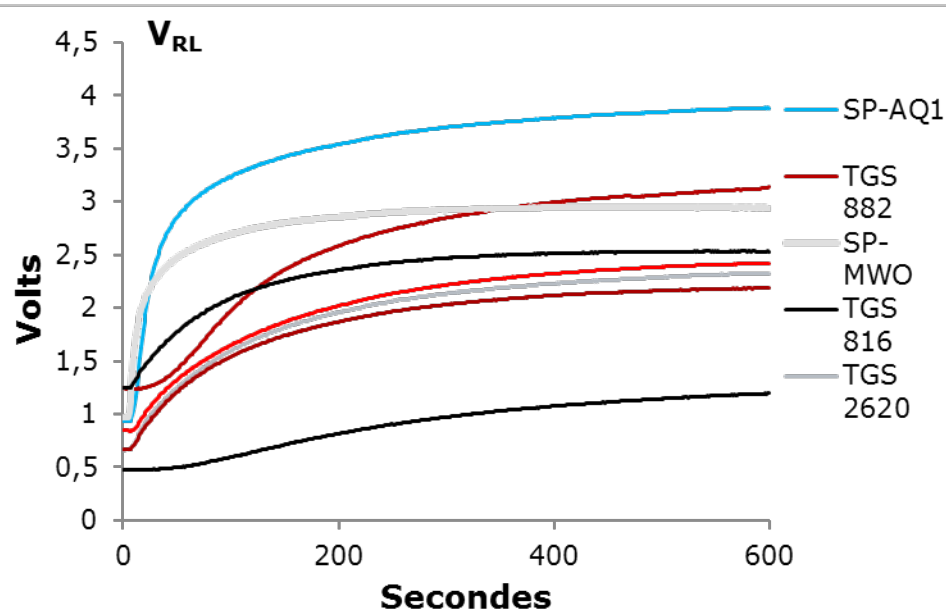


Protocole de mesure

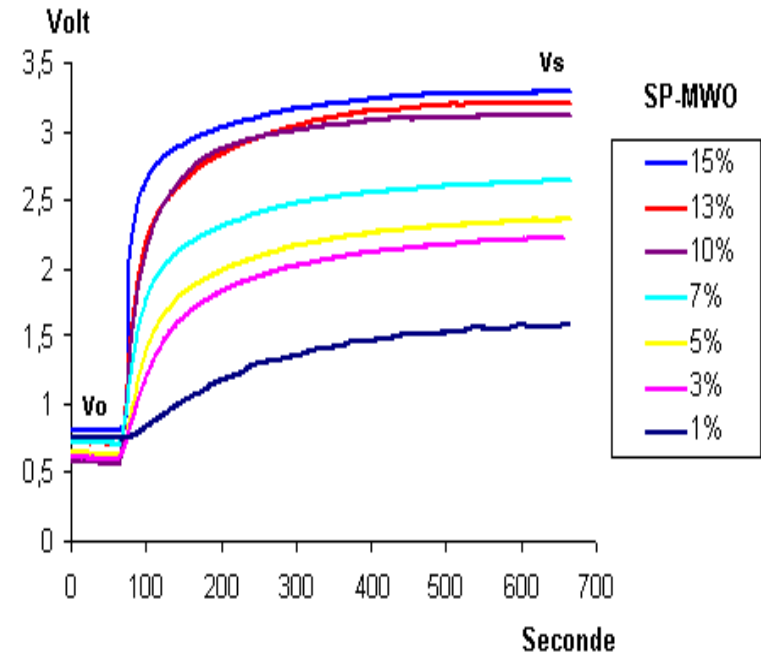
- Débit constant fixé à 90ml/min
- Durée d'une mesure : 1 heure
- 1 heure d'air avant et entre chaque mesure sous le même débit
- Alimentation continue des capteurs pendant la durée totale des expériences

Comportement des capteurs

Sensibilité croisée des capteurs



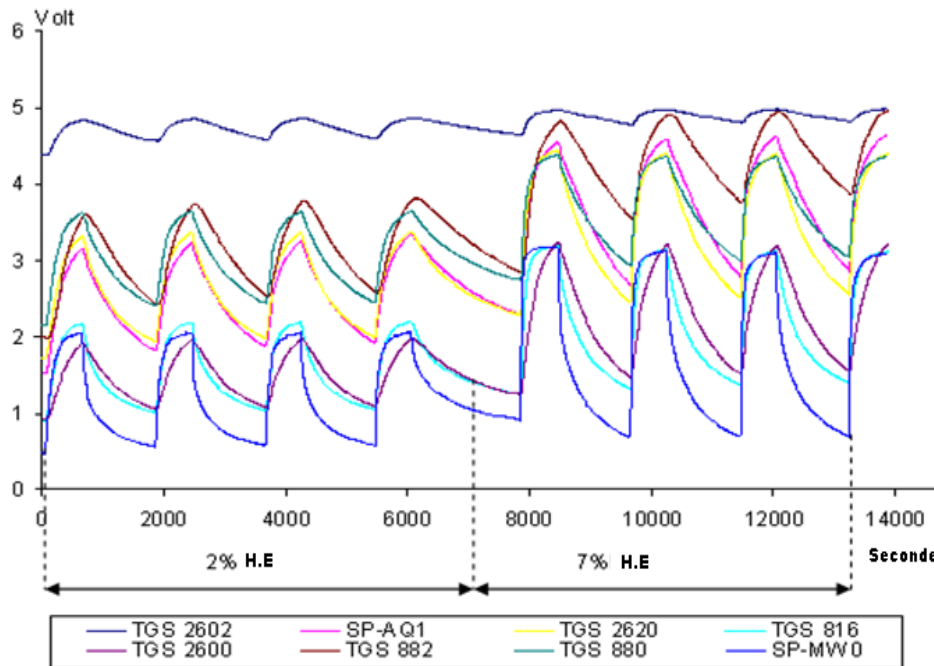
Seuil de détection



- Importance des phases transitoire et stabilisée de la réponse temporelle
- Etude de la courbe dérivée de la réponse temporelle
 - s'affranchir de la dérive à court terme
 - identification rapide

Protocole de caractérisation des capteurs

- **Sensibilité et reproductibilité**
- **Suite de cycles** « expositions au gaz polluant/régénération sous air pur:
Réponses temporelles des capteurs de gaz

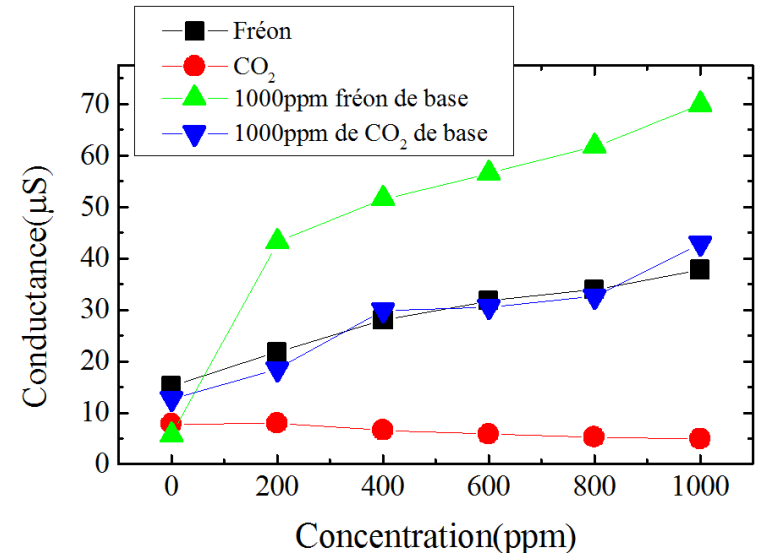
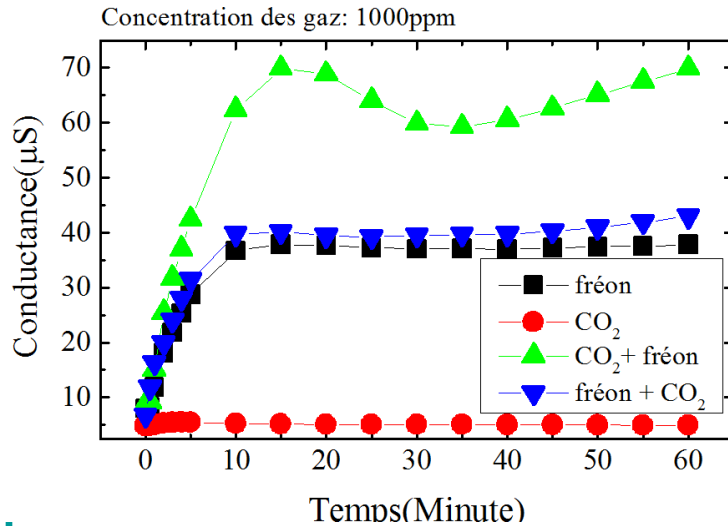


- Bonne sensibilité dans toutes la gamme de concentrations étudiées sans saturation
- Dérive faible
- Réponses reproductibles: retour à l'état initial

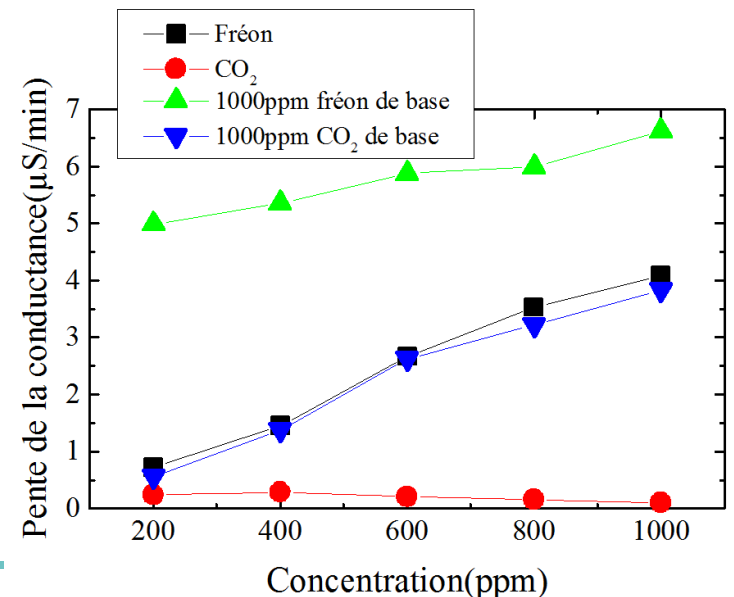


Trouver le meilleur compromis entre la rapidité et la reproductibilité de la mesure

Comportements sous différents gaz

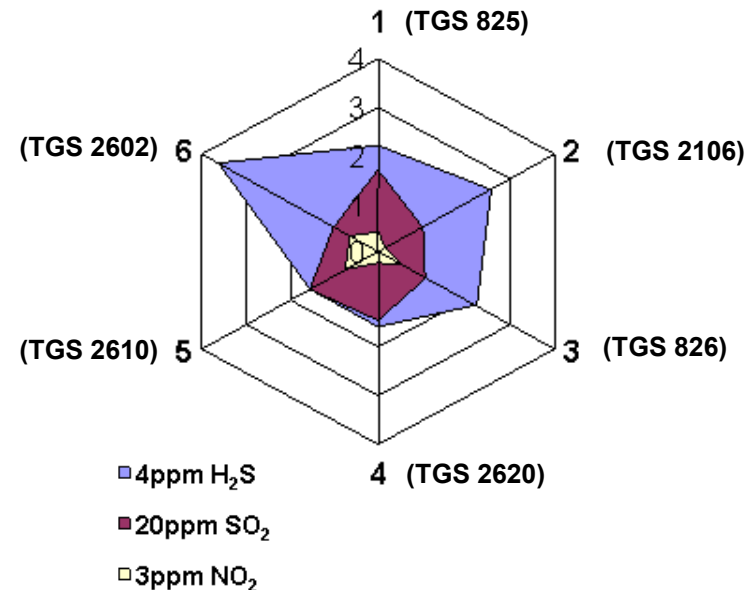
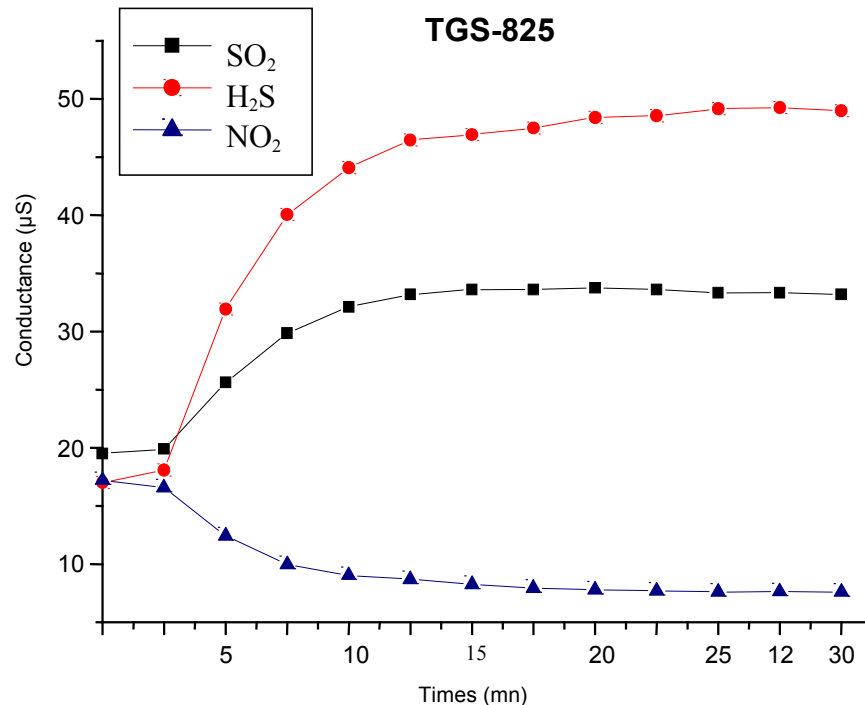


- Proximité des réponses sous fréon et sous mélanges de fréon dans CO_2
- Différences entre les mélanges selon l'ordre d'introduction (fréon puis CO_2 et inversement)
- Faiblesse de la réponse sous CO_2 par rapport à celle sous fréon



Réponses Temporelles et Signatures

Gaz seuls : H_2S , NO_2 , SO_2



 **Sensibilité croisée**



Réactions antagonistes

2 gaz réducteurs

1 gaz oxydant

Capteur 2610 insensible à H_2S

Tous les capteurs sensibles à SO_2

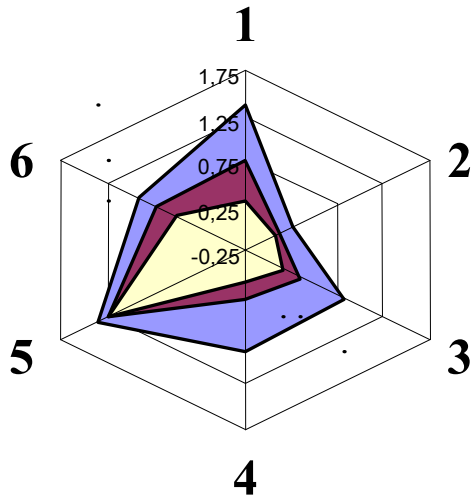
Capteurs 2016 et 2620 peu sensibles à NO_2

Réponses Temporelles et Signatures

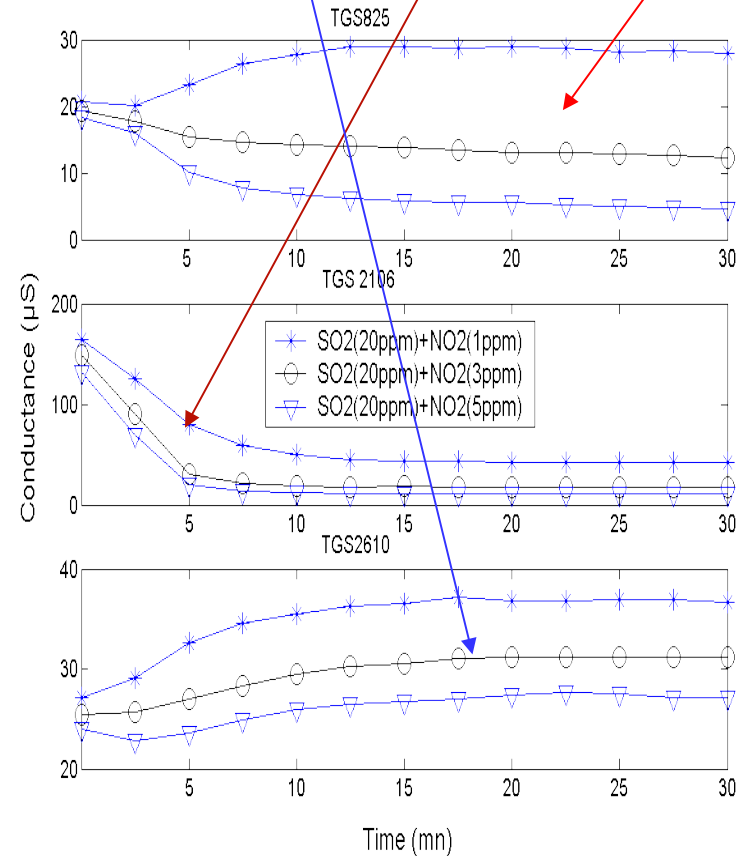
Mélanges binaires : $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$

[SO_2] : 20ppm + [NO_2] :

- 1 ppm
- 3 ppm
- 5 ppm



- Comportement réducteur
- Comportement oxydant
- comportement suivant concentration

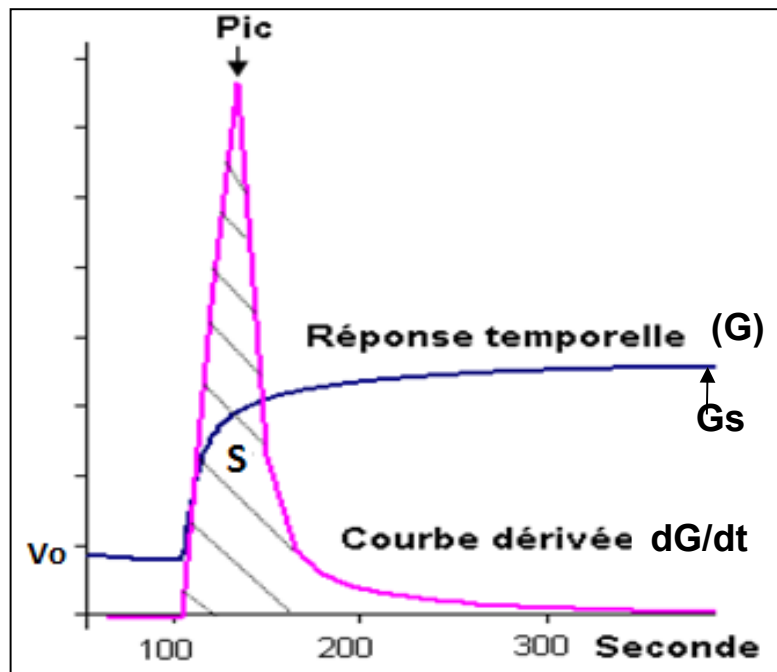


Sensibilité croisée

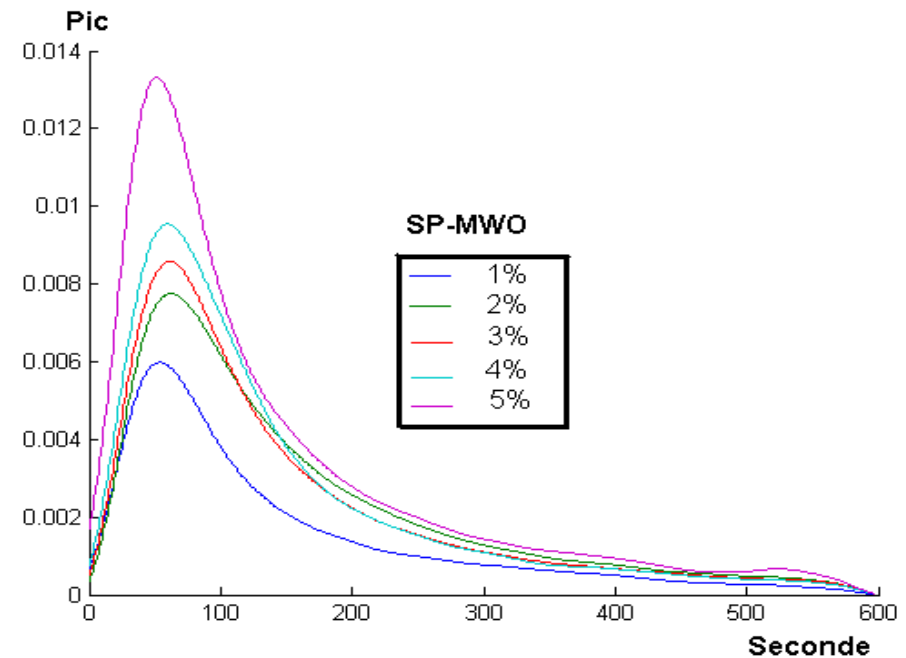
Traitement des signaux de réponses

- Sélection et étude des paramètres caractéristiques

- G_s - G_0 et pente (courbe temporelle)
- Pic (courbe dérivée obtenue après filtrage)



Présentation des paramètres

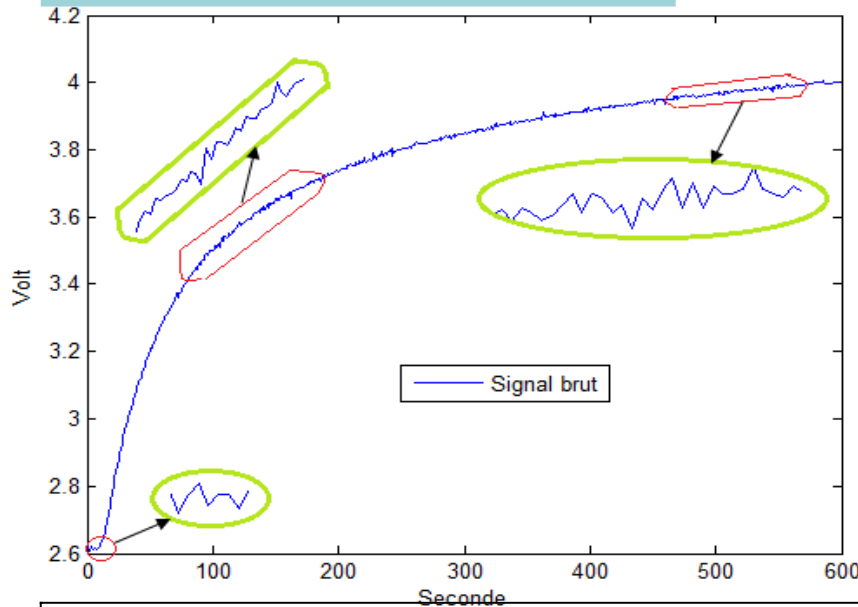


Courbe dérivée en fonction de la [C]

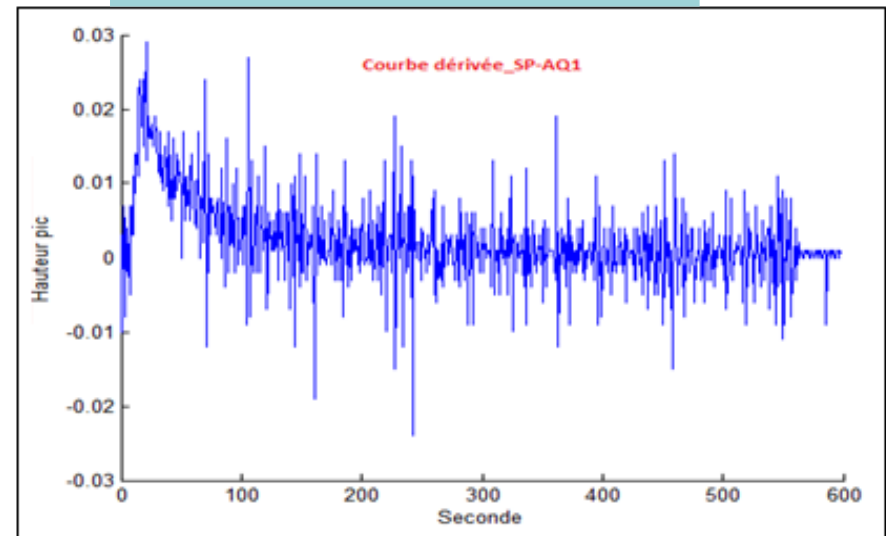
Traitement des signaux de réponses

● Nécessité d'un Filtrage

Courbe temporelle brute



Courbe dérivée brute



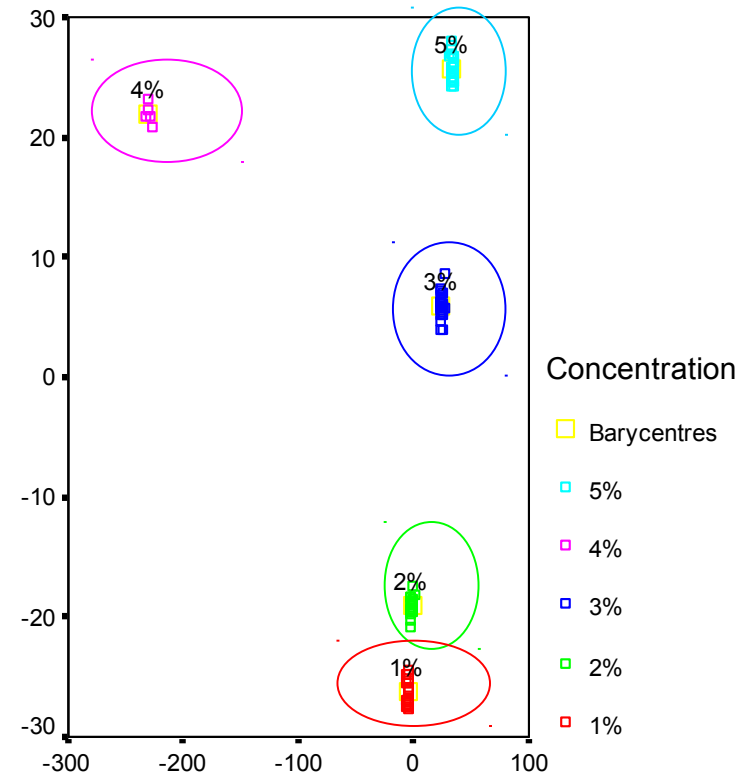
- Critères de choix du filtre numérique
- Elimination des bruits, en respectant l'allure du signal brut, sans déformations, décalages ou atténuations
- Même filtre appliqué à toutes les concentrations pour le même capteur
- Lissage préalable des signaux de réponse, à l'aide d'une moyenne glissante, suivie d'un échantillonnage

Phase d'Identification

- **Apprentissage et Base de données**
regroupant l'ensemble des paramètres extraits de mesures (6 capteurs et 3 paramètres représentatifs pour 5 concentrations)

- **Classification et Identification**

- Analyse en composantes principales
- Analyse factorielle discriminante (règles de décision)
- Méthodes de régression multilinéaire
- Réseaux de neurones
-



Exemple de classes de concentrations bien distinctes
D'où quantification possible

Base de données- apprentissage

18 variables explicatives

n individus	Nom de fichier	date	Concentration %		18 variables explicatives										
					Vs-V0 1	...	Vs-V0 9	Pic 1	...	Pic 9					
	Mesure 1			1											
	Mesure 2			2											
	Mesure 3			3											
	Mesure 4			4											
	Mesure 41			?											

Gs-Go

Pic

3 paramètres représentatifs x 6 capteurs = 18 variables représentatives

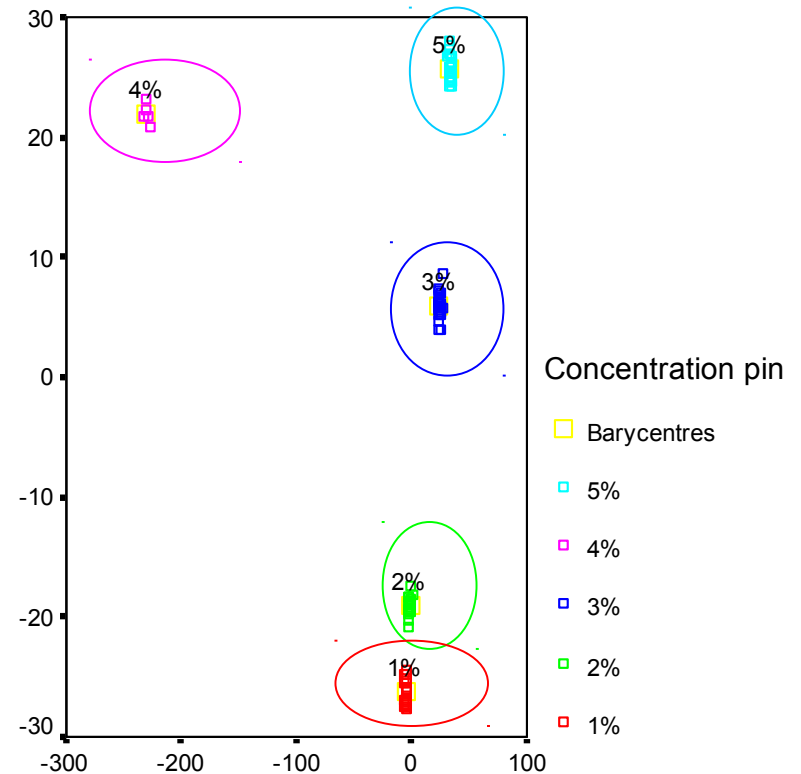
Identification des concentrations

● Apprentissage et Base de données

- regroupant l'ensemble des paramètres extraits des mesures (7 capteurs et 5 dosages)

● Classification et Identification

- Analyse en Composantes Principales
- Analyse Factorielle Discriminante (règles de décision)



Classes de concentrations bien distinctes
Quantification possible

Classification de mélanges



Constitution de la base d'apprentissage

- 161 mesures
- 18 variables (3 paramètres représentatifs * 6 capteurs)
- 7 classes: gaz seuls ou mélanges



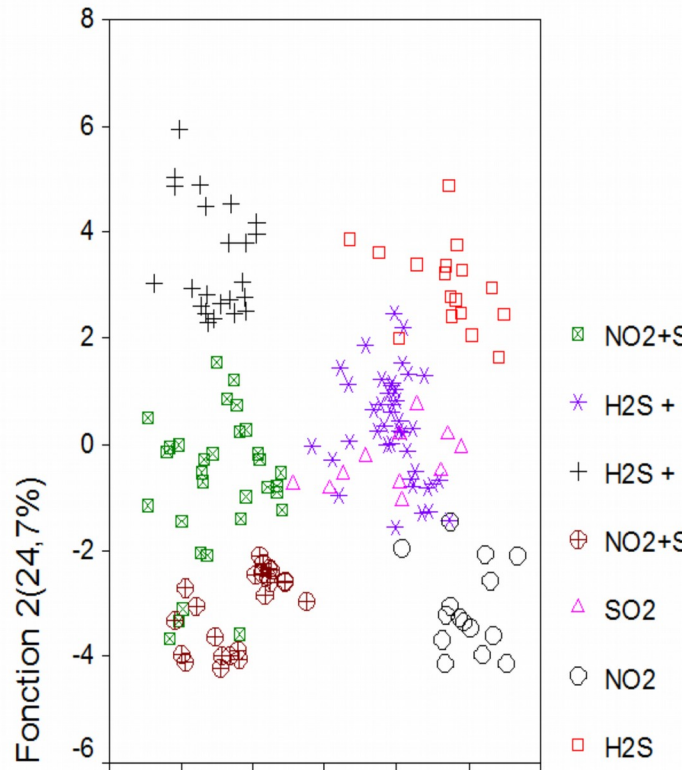
Méthode de classification

- Descriptive et décisive
- Règles linéaires (*attention si le nombre de classes dépasse 5!*)

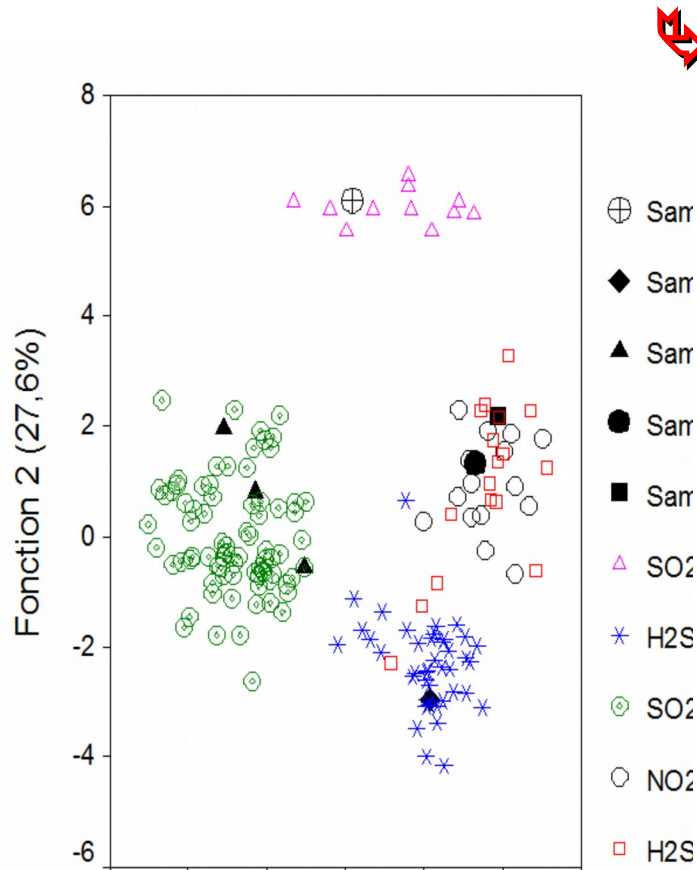


Résultats de la classification de la nature des gaz

- Les 2 axes principaux ne sont pas axes
- La projection des données montre que les mélanges contenant SO₂ peuvent être regroupés pour une première analyse
- Procédure par paliers pour réduire le nombre de classes



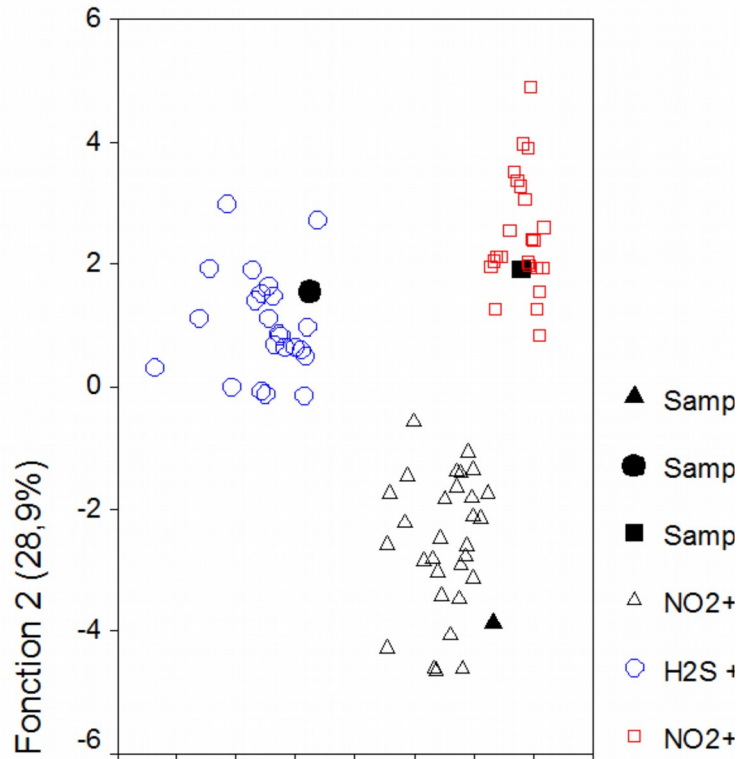
Classification regroupant les mélanges contenant SO₂



Première étape

- Discrimination de H₂S, NO₂, SO₂, H₂S+NO₂, dans des mélanges contenant SO₂
- 5 classes
- les 2 axes principaux sont plus représentatifs
- résultats de discrimination satisfaisants
- succès d'identification des échantillons inconnus

Classification regroupant les mélanges contenant SO₂

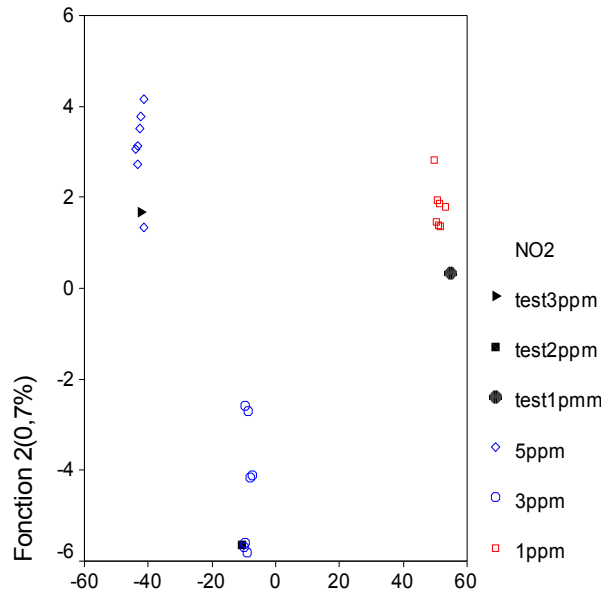


➡ *Seconde étape*

- Discrimination des “sous-mélanges” contenant SO₂
 - 3 classes: SO₂+NO₂, SO₂+H₂, H₂S+SO₂+NO₂
 - Bon pourcentage de classification
 - Identification réussie des échantillons inconnus

Identification de NO₂ dans des mélanges contenant H₂S ou SO₂

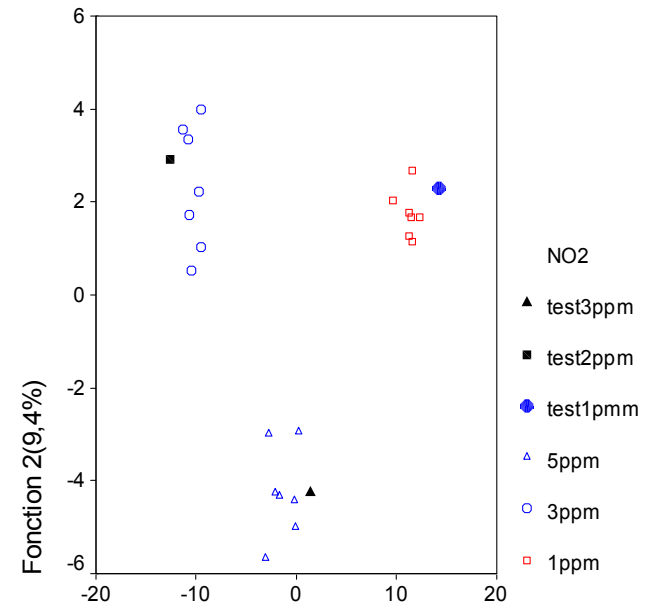
H₂S (7ppm)+NO₂



\bar{x} 91.7%

Succès de Classification

SO₂(20ppm)+NO₂

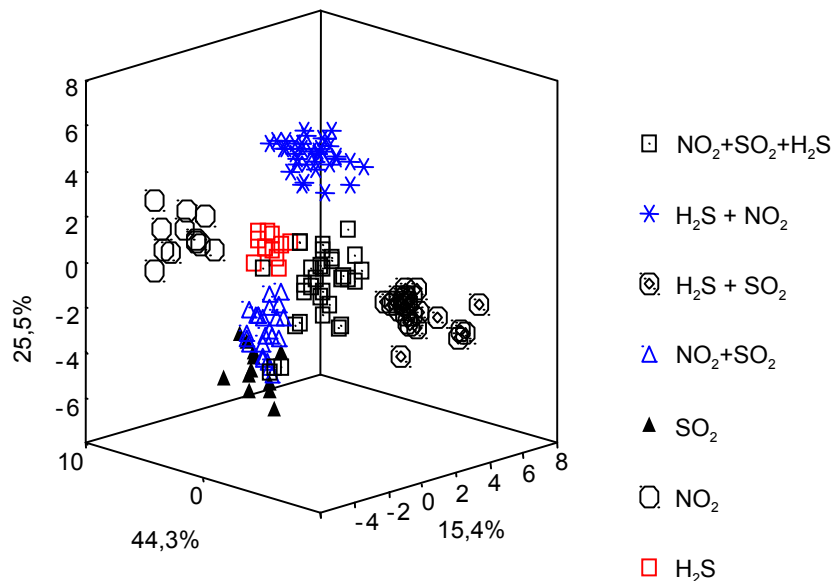


95.8%

- Dans les mélanges, il faut d'abord discriminer la concentration de H₂S ou SO₂, puis procéder à celle de NO₂
- On obtient ainsi une discrimination correcte de la concentration de NO₂ dans les mélanges même si les capteurs sont habituellement moins sensibles à NO₂ qu'à H₂S ou SO₂

AFD : Identification et Quantification

Discrimination selon la nature de l'atmosphère



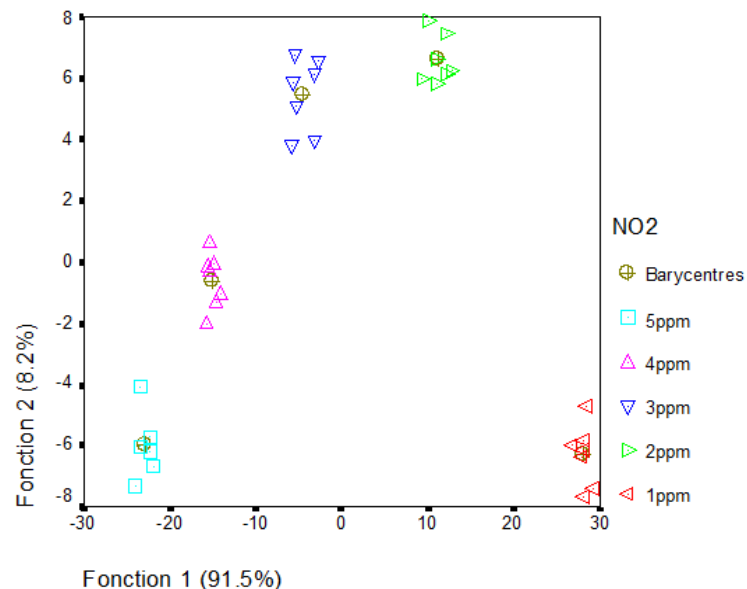
Taux de succès de classification

99.3% (données originales)



Excellente identification

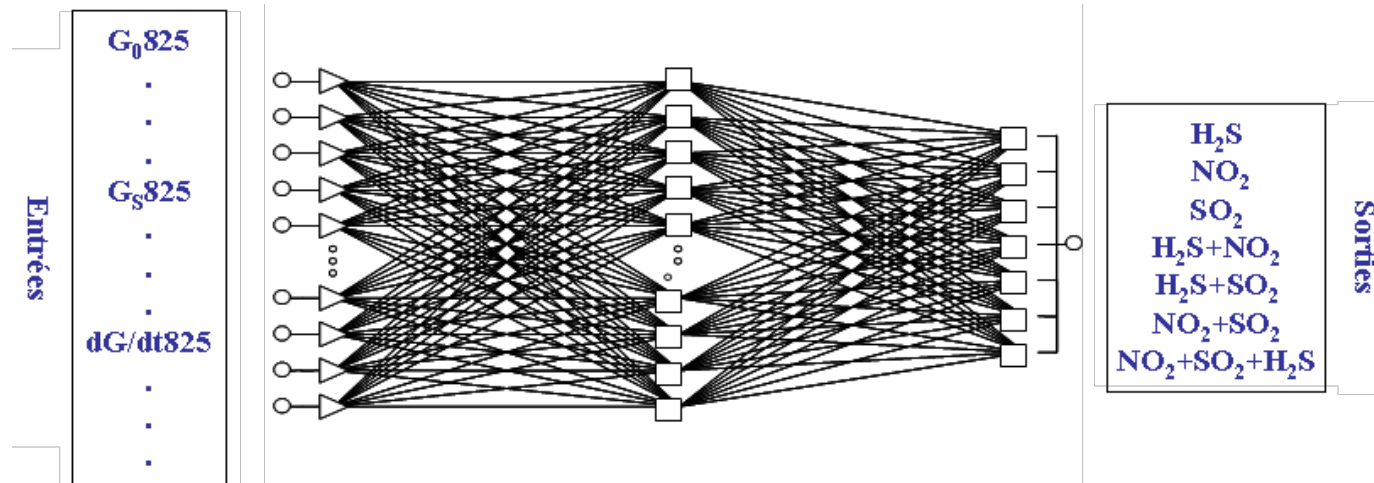
Quantification de NO_2 dans le sous groupe H_2S (7ppm)+ NO_2



Excellente quantification

Parfaite identification et quantification des échantillons inconnus

ANN : Discrimination de la nature des mélanges



- 18 entrées (3 x 6 capteurs)
- 7 sorties (7 classes de nature de gaz)
- 10 neurones dans la couche cachée
- Nombre d'itérations : 100

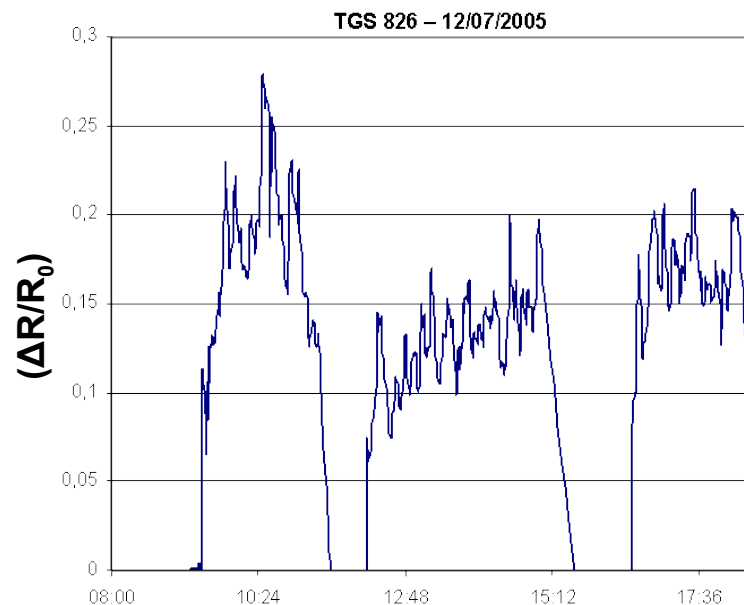
	H ₂ S	NO ₂	SO ₂	H ₂ S+NO ₂	H ₂ S+SO ₂	SO ₂ +NO ₂	SO ₂ +NO ₂ +H ₂ S
Total	17	16	21	34	37	28	30
correct	17	16	21	34	37	28	30
faux	0	0	0	0	0	0	0

100% de succès
14 échantillons
bien classés

Résultat attendu à cause d'échantillons à concentration fixe

Validation sur site : Ferme expérimentale

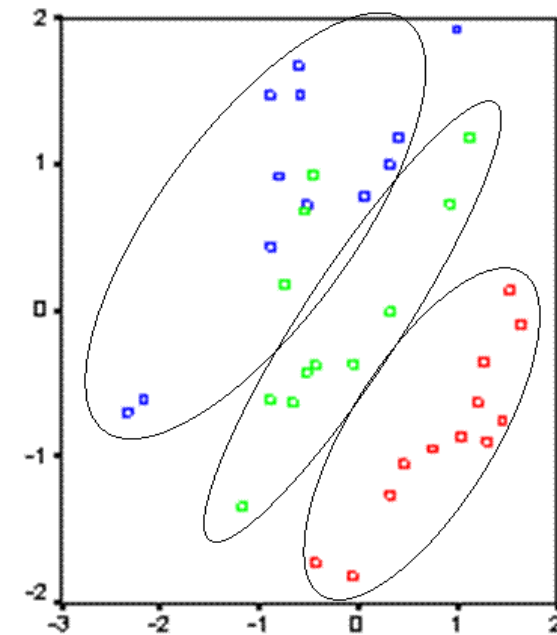
Mesure en continu de l'air ambiant dans
des bâtiments d'élevage



Réponse du capteur dédié à
l'ammoniac sur une journée
de mesure

↪ 3 plages d'activité

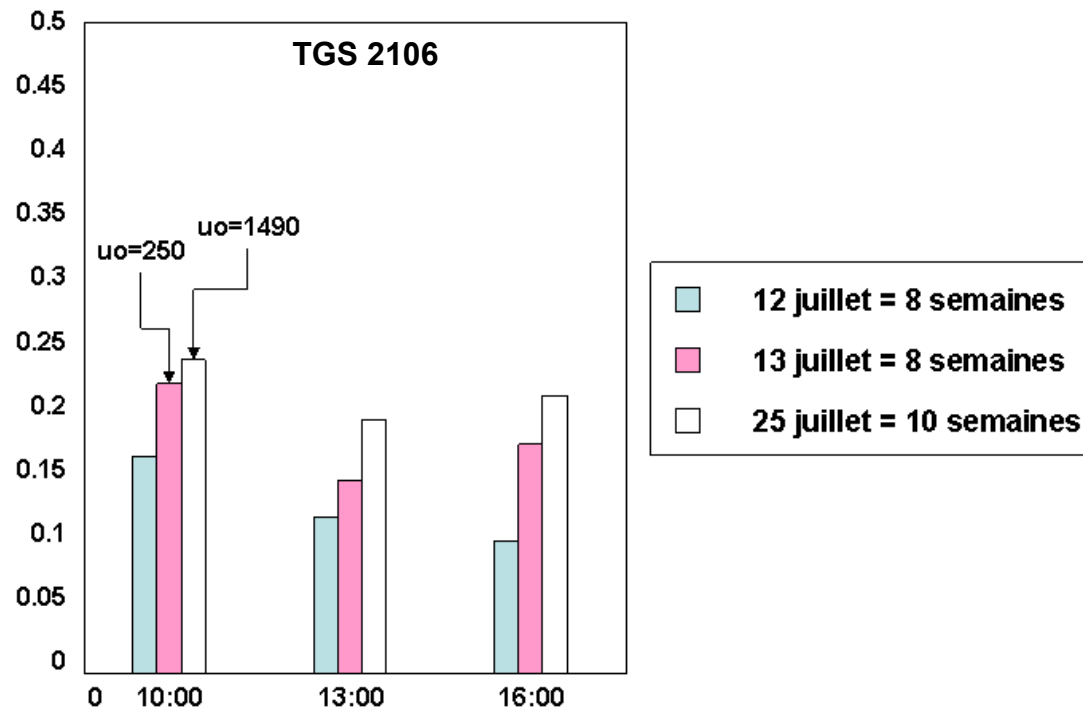
- **Matin**
- **Midi**
- **Soir**



ACP sur toutes les
journées de mesure


Évaluation de l'intensité d'odeurs

Présentation des réponses d'un capteur du nez électronique
par plage et par jour



Les niveaux mesurés sont corrélés avec l'âge des animaux et les valeurs d'olfactométrie

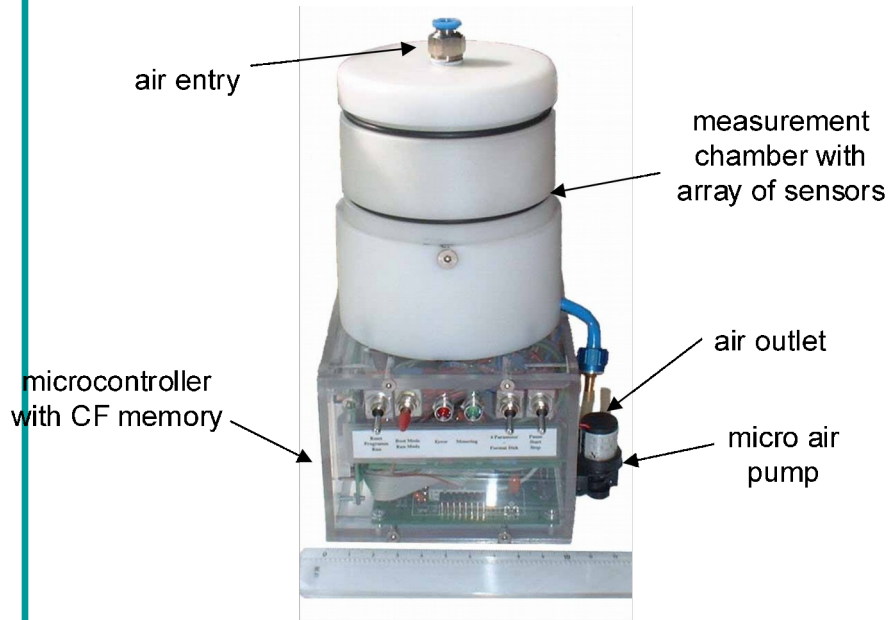
Techniques actuelles au laboratoire

- Normalisation par G_{final} $G_c(t) = \frac{G(t) - G_{\text{final}}}{G_{\text{final}}}$
- Estimation d'une concentration quelconque à partir d'une courbe d'étalonnage obtenue grâce à des concentration fixes
 $\hat{Y} = XB$
- Utilisation de méthodes de régression multilinéaire: modèle de régression permettant de prédire les concentrations gazeuses

Régression linéaire multiple MLR

Régression des moindres carrés partiels PLS

Conclusion



- Caractéristiques d'un nez électronique appliqué à l'environnement:
- Capteurs sensibles, non spécifiques (sensibilité croisée)
- Electronique associée robuste (environnement agressif)
- Portable et flexible
- Autonomie entière
- Petite taille et poids faible
- Faible consommation d'énergie
- Validation en laboratoire ou par analyse simultanée physique ou chimique avec d'autres appareils

Pre Martine Lumbreras (1995)

Dre Maryam Siadat (2000)

Dr Etienne Losson (2014)

Thèses de: Frédéric Sarry (1998), Claude Delpha (2000),

Omar Helli (2003), Abderrazak Lfakir (2006),

Pascal Strobel (2006), Sophie Fuchs (2008),

Herizo Sambemana (2012), Ahmadou Diaa (2015)

Merci pour votre attention