

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

*Université des Frères Mentouri Constantine
Faculté des Sciences de la Technologie
Département d'Électronique*

N° d'ordre :.....
Série :.....

THÈSE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat 3^{ème} cycle LMD en Électronique

OPTION

Systemes, procédés et dispositifs pour l'électronique médicale

Par

Mr. Lezzar Omar Cherif

THEME

***Evaluation de la concentration d'un composé
dans un mélange gazeux par un
nez électronique***

Soutenue le : 17/04/2016

Devant le jury :

Président :	A. CHAABI	Prof.	Université des Frères Mentouri Constantine
Rapporteur :	A. BELLEL	Prof.	Université des Frères Mentouri Constantine
Co-Rapporteur :	K. AGUIR	Prof.	Université d'Aix-Marseille et Sud Toulon Var
Examineurs :	Z. DIBI	Prof.	Université de Batna
	M. KECHOUANE	Prof.	USTHB
	F. KERROUR	M.C.A	Université des Frères Mentouri Constantine

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail tout d'abord à
ma famille qui a été à la base de ma réussite.*

Je remercie chacun d'eux pour leurs aides.

*A mes parents qui sans eux je ne serai là
ou je suis. Pour leurs encouragements tout au
long de mon cursus.*

A ma sœur pour son soutien.

Que Dieu vous garde pour moi.

*A ma grand-mère, mes oncles et mes tantes,
je les remercie pour leur soutien.*

*A tous mes amis et collègues pour toute
l'aide précieuse qu'ils m'ont accordé ainsi que
leurs encouragements*

Remerciement

Avant tout, à **DIEU** tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné durant toutes ces années d'études afin que je puisse arriver à ce stade.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur **AZZEDINE BELLEL**, de l'Université des frères Mentouri Constantine pour m'avoir proposé le sujet de cette thèse et pour ses nombreux conseils et suggestions scientifiques. Il m'est également très agréable de remercier tous les enseignants du département d'électronique qui m'ont apporté aide et richesse scientifique.

Je remercie Monsieur le professeur **KHALIFA AGUIR**, de l'Université d'AIX Marseille, de m'avoir Co-encadré et pour son accueil au sein de son laboratoire afin d'accomplir mon stage.

Je n'oublierai pas de remercier Monsieur le professeur **SALAH SAHLI**, Professeur à l'Université des frères Mentouri Constantine pour son aide, son accueil et la confiance qu'il m'a accordé dans son laboratoire, et de m'avoir permis de poursuivre mes travaux de thèse au sein de son laboratoire Microsystèmes et Instrumentations LMI.

Mes remerciements vont également au président du jury **Pr. ABDELHAFID CHAABI** de l'université des Frères Mentouri Constantine et également aux membres du jury **Pr. MOHAMED KECHOUAN** de l'USTHB, **Pr. ZOUHIR DIBI** de l'université de Batna et **Dr. FOUAD KERROUR** de l'université des Frères Mentouri Constantine.

Mes remerciements vont aussi vers tous les membres de l'équipe du LMI qui m'ont beaucoup facilité le travail et qui m'ont merveilleusement accueillie parmi eux. J'adresse enfin ma reconnaissance, à tous ceux qui ont de près ou de loin, contribué à l'élaboration de cette thèse.

Table des Matières

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux.....	VI
Liste des abréviations.....	IX
INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
1. Introduction.....	4
2. Les composés organiques volatils.....	5
2.1. Qu'est-ce qu'un COV ?.....	5
2.2. Les sources d'émissions des COV.....	6
2.2.1 Les origines biogéniques.....	7
2.2.2 Les origines anthropiques.....	7
2.3. Impact des COV sur l'humanité et l'environnement.....	7
2.3.1 Les impacts sur l'humanité.....	7
2.3.2 Les impacts sur le plan environnemental.....	8
3. Les Méthodes classiques d'analyse des COV.....	8
3.1. Chromatographie en phase gazeuse.....	9
3.2. Spectrométrie de masse.....	9
3.3. Spectrométrie d'absorption.....	9
3.4. Récapitulatif.....	10
4. Les capteurs chimiques de gaz.....	10
4.1. Définition d'un capteur chimique de gaz.....	10
4.2. Différentes familles des capteurs chimiques de gaz.....	11
4.2.1 Capteur électrochimique.....	12
4.2.2 Capteur optique.....	12
4.2.3 Capteur mécanique.....	13
4.3. Critères de performance d'un capteur chimique de gaz.....	15
4.3.1 La sensibilité.....	15
4.3.2 La stabilité.....	16
4.3.3 La sélectivité.....	16
5. Système nez électronique.....	17
5.1. Définition et principe de fonctionnement du nez électronique.....	17
5.2. Système olfactif humain.....	18
5.3. Les multicapteurs.....	19
5.4. Analyse multivariable.....	20
5.5. Etude qualitative et quantitative des COV.....	23
6. Conclusion.....	23
7. Références bibliographiques.....	24

Table des Matières

Chapitre II : Mesures expérimentales et méthodes d'analyse multivariables

1. Introduction.....	28
2. Technique d'élaboration des capteurs.....	28
2.1. Principe de la PECVD.....	28
2.2. Les films utilisés pour le dépôt.....	30
2.3. Banc d'élaboration des capteurs.....	31
3. Acquisition des données par les capteurs.....	32
3.1. Banc de test et d'acquisition des données.....	33
3.1.1 Acquisition des données pour les COV purs.....	34
3.1.2 Acquisition des données pour les mélanges binaires de COV.....	34
3.2. Etude de la réponse des capteurs.....	35
4. Méthodes d'analyses multivariables.....	37
4.1. Classification ascendante hiérarchique (CAH).....	37
4.2. Analyse en composantes principales (ACP).....	39
4.3. Analyse factorielle discriminante (AFD).....	43
4.4. Machine à vecteurs de support (MVS).....	45
4.5. Réseaux de neurones artificiels (RNA).....	48
5. Conclusion.....	52
6. Références bibliographiques.....	53

Chapitre III : Identification et quantification des COV individuels

1. Introduction.....	56
2. Détection des COV purs par les capteurs.....	57
2.1. Etude de la sensibilité des capteurs aux COV purs.....	57
2.1.1. effet du monomère.....	57
2.1.2. Effet du mélange monomère/oxygène.....	59
2.1.3. Effet de la pression du monomère.....	62
2.2. Etude de l'empreinte des COV purs par les capteurs.....	65
3. Identification des COV individuels.....	68
3.1. Identification des COV par la CAH.....	68
3.2. Identification des COV par l'ACP.....	70
3.3. Identification des COV par l'AFD.....	73
3.4. Identification des COV par les MVS.....	76
3.4.1 Identification par les données brutes des capteurs.....	76
3.4.2 Identification par prétraitement des données avec l'ACP et l'AFD.....	78
3.5. Identification des COVs par les RNA.....	80

Table des Matières

3.5.1 Identification par les données brutes des capteurs.....	80
3.5.2 Identification par prétraitement des données avec l'ACP et l'AFD.....	82
4. Quantification des COV individuels.....	83
4.1. Quantification des COV par les RNA.....	83
4.1.1 Quantification par les données brutes des capteurs.....	83
4.1.2 Quantification par prétraitement des données avec l'ACP et l'AFD.....	87
5. Conclusion.....	88
6. Références bibliographiques.....	89

Chapitre IV : Evaluation des COV dans les mélanges

1. Introduction.....	91
2. Détection des mélanges binaires de COV par les capteurs.....	91
2.1. Etude de la sensibilité des capteurs aux mélanges binaires.....	91
2.2. Etude de l'empreinte des mélanges binaires par les capteurs.....	93
3. Identification des mélanges.....	97
3.1. Identification par l'ACP.....	97
3.1.1 Classification de deux COV et leur mélange.....	97
3.1.2 Classification des mélanges binaires.....	100
3.1.3 Classification des COV et des mélanges binaires.....	101
3.2. Identification par l'AFD.....	103
3.2.1 Classification de deux COV et leur mélange.....	103
3.2.2 Classification des mélanges binaires.....	105
3.2.3 Classification des COV et des mélanges binaires.....	107
3.3. Identification par les MVS.....	108
3.3.1 Classification de deux COV et leur mélange.....	108
3.3.2 Classification des mélanges binaires.....	110
3.3.3 Classification des COV et des mélanges binaires.....	111
3.4. Identification par les RNA.....	112
3.4.1 Classification de deux COV et leur mélange.....	112
3.4.2 Classification des mélanges binaires.....	113
3.4.3 Classification des COV et des mélanges binaires.....	114
4. Etude Quantitative du mélange binaire.....	115
4.1. Quantification des mélanges binaires par les RNA.....	115
4.1.1 Utilisation des données brutes des capteurs.....	115
4.1.2 Utilisation des données prétraitées par l'ACP et l'AFD.....	118
5. Conclusion.....	118
6. Références bibliographiques.....	120

Table des Matières

<i>CONCLUSION GENERALE</i>	121
ABSTRACT.....	123
ملخص.....	124
RESUME.....	125

Liste des figures

Figure I.1	Schéma de principe de la chromatographie en phase gazeuse	9
Figure I.2	Schéma de principe de la spectrométrie de masse	9
Figure I.3	Schéma de principe de la spectrométrie d'absorption	10
Figure I.4	Schéma de principe d'un capteur chimique de gaz	11
Figure I.5	Capteur à plasmon de surface	13
Figure I.6	Capteur à fibre optique (a) extrinsèque (b) intrinsèque	13
Figure I.7	Capteur à onde acoustique de surface	14
Figure I.8	Capteur à microbalance à cristal de quartz	15
Figure I.9	Comparaison entre le nez électronique et le nez humain	17
Figure I.10	Principe du nez humain	18
Figure I.11	Principe du nez électronique	18
Figure I.12	Système olfactif humain	19
Figure I.13	Méthodologie de l'analyse multivariable	21
Figure I.14	Représentation hiérarchique des méthodes multivariées utilisées dans le nez électronique	22
Figure I.15	Erreur de prédiction en fonction de la complexité du problème	23
Figure II.1	Dépôt par PECVD	30
Figure II.2	Banc d'élaboration des capteurs	31
Figure II.3	Banc de test et d'acquisition des données	33
Figure II.4	Combinaisons du mélange binaire	35
Figure II.5	Réponse cinétique du capteur	35
Figure II.6	Dendrogramme de la classification ascendante hiérarchique	38
Figure II.7	Classification ascendante hiérarchique	39
Figure II.8	Diagramme de dispersion des observations de l'ACP	42
Figure II.9	Cercle de corrélation des capteurs de l'ACP	42
Figure II.10	Diagramme de dispersion des classes de l'AFD	44
Figure II.11	Classification linéaire d'une MVS bi classe à deux variables	45
Figure II.12	Classification non linéaire d'une MVS bi classe à deux variables	47
Figure II.13	Structure MLP du réseau de neurones	49
Figure II.14	Principe de calcul dans un neurone	49
Figure II.15	Principe de la rétropropagation de l'erreur	51
Figure III.1	Réponse des capteurs revêtus de différent monomère (a) HMDSO, (b)	58

Liste des figures

	HMDSN et (c) TEOS	
Figure III.2	Analyse structurale des capteurs revêtus de différents monomères	59
Figure III.3	Analyse AFM pour les capteurs revêtus de différents monomères (a) HMDSO, (b) HMDSN et (c) TEOS	59
Figure III.4	Réponse des capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O ₂ à différents pourcentages (a) 0%, (b) 50% et (c) 80%	60
Figure III.5	Analyse structurale des capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec de l'O ₂ à différents pourcentages	61
Figure III.6	Analyse AFM pour les capteurs revêtus D'HMDSO dilué avec l'O ₂ à différents pourcentages (a) 0%, (b) 50% et (c) 80%	62
Figure III.7	Réponse des capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt (a) 5 Pa, (b) 20 Pa, (c) 30 Pa et (d) 40 Pa	63
Figure III.8	Analyse structurale des capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt	64
Figure III.9	Analyse AFM pour les capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt (a) 5 Pa, (b) 20 Pa, (c) 30 Pa et (d) 40 Pa	64
Figure III.10	La réponse linéaire typique des capteurs en fonction de la concentration	65
Figure III.11	Empreintes des COV avec les multicapteurs, toutes concentrations confondues : (a) éthanol, (b) benzène et (c) chloroforme	66
Figure III.12	Empreintes des trois COV avec les multicapteurs à une concentration de 95 ppm	67
Figure III.13	Classification des trois COV avec la CAH en utilisant la combinaison de tous les capteurs	68
Figure III.14	Identification des nouveaux échantillons de COV avec la CAH en utilisant la combinaison de tous les capteurs	69
Figure III.15	(a) Classification avec l'ACP des COV en utilisant la combinaison de tous les capteurs, (b) identification des nouveaux échantillons dans les classes définies par la base de données	70
Figure III.16	Cercle de corrélation des capteurs	71
Figure III.17	Classification avec l'ACP des COV en utilisant la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO (a) dilué avec de l'O ₂ , (b) à différentes pression de dépôt	72

Liste des figures

Figure III.18	(a) Classification avec l'ACP des COV en utilisant la combinaison de capteurs élaborés avec différents monomères, (b) identification des nouveaux échantillons dans les classes définies par la base de données	72
Figure III.19	(a) Classification des COV par AFD en utilisant la combinaison de tous les capteurs, (b) identification des nouveaux échantillons dans les classes définies par la base de données	73
Figure III.20	Classification des COV par AFD en utilisant la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO (a) dilué avec l'O ₂ , (b) à différentes pressions de dépôt	74
Figure III.21	Classification et identification des COV par AFD en utilisant la combinaison de capteurs revêtus de différents monomères	76
Figure III.22	Identification des COV par les RNA	82
Figure III.23	Identification des COV en utilisant les CPs	82
Figure III.24	Identification des COV en utilisant les facteurs	83
Figure III.25	Performance de quantification de la combinaison de tous les capteurs	84
Figure III.26	Performance de quantification de la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O ₂	85
Figure III.27	Performance de quantification de la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt	86
Figure III.28	Performance de quantification de la combinaison de capteurs revêtus des différents monomères	87
Figure III.29	RMSEP de quantification des différentes combinaisons	88
Figure IV.1	La réponse aux différents mélanges binaires des capteurs revêtus de (a) HMDSO, (b) HMDSN, (c) TEOS, (d) HMDSO à 5Pa, (e) HMDSO à 30Pa et (f) HMDSO à 40Pa	93
Figure IV.2	Empreintes des différents mélanges binaires de COV avec les multicapteurs : (a) chloroforme + éthanol, (b) éthanol + benzène et (c) benzène + chloroforme	95
Figure IV.3	Empreintes des COV et leurs mélanges avec les multicapteurs (a) chloroforme / éthanol, (b) éthanol / benzène et (c) benzène / chloroforme	96
Figure IV.4	Empreintes des trois mélanges binaires de COV avec les multicapteurs	97

Liste des figures

	à l'indice de mélange 1	
Figure IV.5	Discrimination entre le chloroforme, l'éthanol et leur mélange avec l'ACP en utilisant (a) l'association de tous les capteurs, (b) la combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères et (c) la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt	98
Figure IV.6	Discrimination entre l'éthanol, le benzène et leur mélange avec l'ACP en utilisant (a) l'association de tous les capteurs, (b) la combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères et (c) la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt	99
Figure IV.7	Discrimination entre le chloroforme, le benzène et leur mélange avec l'ACP en utilisant (a) l'association de tous les capteurs, (b) la combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères et (c) la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt	100
Figure IV.8	Discrimination entre les mélanges binaires chloroforme/éthanol, éthanol/benzène et benzène/chloroforme avec l'ACP en utilisant (a) l'association de tous les capteurs, (b) la combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères et (c) la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt	101
Figure IV.9	Discrimination entre les COV et leurs mélanges binaires avec l'ACP en utilisant (a) l'association de tous les capteurs, (b) la combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères et (c) la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt	102
Figure IV.10	Discrimination entre le chloroforme, l'éthanol et leur mélange avec l'AFD en utilisant (a) l'association de tous les capteurs, (b) la combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères et (c) la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt	103
Figure IV.11	Discrimination entre l'éthanol le benzène et leur mélange avec l'AFD en utilisant (a) l'association de tous les capteurs, (b) la combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères et (c) la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt	104

Liste des figures

Figure IV.12	Discrimination entre le chloroforme, le benzène et leur mélange avec l'AFD en utilisant (a) l'association de tous les capteurs, (b) la combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères et (c) la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt	105
Figure IV.13	Discrimination entre les mélanges binaires chloroforme/éthanol, éthanol/benzène et benzène/chloroforme avec l'AFD en utilisant (a) l'association de tous les capteurs, (b) la combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères et (c) la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt	106
Figure IV.14	Discrimination entre les COV et leurs mélanges binaires avec l'AFD en utilisant (a) l'association de tous les capteurs, (b) la combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères et (c) la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt	108
Figure IV.15	Structure utilisée pour l'identification des COV et leur mélange	112
Figure IV.16	Structure utilisée pour l'identification des différents mélanges binaires	114
Figure IV.17	Structure utilisée pour l'identification des COV et leurs mélanges binaires	114
Figure IV.18	Structure utilisée pour la quantification des COV dans les mélanges binaires	115
Figure IV.19	RMSEP de quantification des différentes associations	118

Liste des tableaux

Tableau I.1	Classification des COV selon leurs températures d'ébullition	6
Tableau I.2	Organes cibles pour les principaux COV	8
Tableau I.3	Classification des capteurs	12
Tableau II.1	Base de données pour la classification et la quantification des COV purs	36
Tableau II.2	Base de données pour la classification et la quantification des mélanges binaires de COV	37
Tableau II.3	Les différentes fonctions d'activation du neurone	50
Tableau III.1	La sensibilité et la limite de détection des capteurs revêtus de différents monomères	57
Tableau III.2	La sensibilité et la limite de détection des capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O ₂	60
Tableau III.3	La sensibilité et la limite de détection des capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt	63
Tableau III.4	Classification et identification des échantillons avec l'AFD en associant tous les capteurs	74
Tableau III.5	Classification et identification des échantillons avec AFD en associant les capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O ₂	75
Tableau III.6	Classification et identification des échantillons avec AFD en associant les capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt	75
Tableau III.7	Classification et identification des échantillons avec MVS en associant tous les capteurs	76
Tableau III.8	Classification et identification des échantillons avec MVS en associant les capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O ₂	77
Tableau III.9	Classification et identification des échantillons avec MVS en associant les capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt	77
Tableau III.10	Classification et identification des échantillons avec MVS en associant les capteurs revêtus de différents monomères	77
Tableau III.11	Classification et identification avec MVS des échantillons prétraités par l'ACP en associant les capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O ₂	78

Liste des tableaux

Tableau III.12	Classification et identification avec MVS des échantillons prétraités par l'ACP en associant les capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt	79
Tableau III.13	Classification et identification avec MVS des échantillons prétraités par l'AFD en associant les capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O ₂	79
Tableau III.14	Classification et identification avec MVS des échantillons prétraités avec l'AFD en associant les capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt	80
Tableau III.15	Paramètre de configuration d'un réseau de neurones	81
Tableau III.16	Identification des échantillons avec RNA en associant tous les capteurs	81
Tableau III.17	Quantification des COV en utilisant la combinaison de tous les capteurs	84
Tableau III.18	Quantification des COV en utilisant la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O ₂	85
Tableau III.19	Quantification des COV en utilisant la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt	86
Tableau III.20	Quantification des COV en utilisant la combinaison de capteurs revêtus de différents monomères	86
Tableau IV.1	Classification des différents mélanges binaires chloroforme/éthanol, éthanol/benzène et benzène/chloroforme avec l'AFD en utilisant la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt	107
Tableau IV.2	Discrimination entre l'éthanol, le chloroforme et leur mélange avec les MVS	109
Tableau IV.3	Discrimination entre l'éthanol, le benzène et leur mélange avec les MVS en utilisant l'association de tous les capteurs et l'association de capteurs revêtus avec l'HMDSO à différentes pressions de dépôt	109
Tableau IV.4	Discrimination entre le benzène, le chloroforme et leur mélange avec les MVS en utilisant l'association de tous les capteurs et l'association de capteurs revêtus avec différents monomères	110
Tableau IV.5	Discrimination entre le benzène, le chloroforme et leur mélange avec	110

Liste des tableaux

	les MVS en utilisant l'association de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt	
Tableau IV.6	Discrimination entre les mélanges binaires éthanol/chloroforme, éthanol/benzène et benzène/chloroforme avec les MVS en utilisant l'association de tous les capteurs et l'association de capteurs revêtus avec différents monomères	110
Tableau IV.7	Discrimination entre les mélanges binaires éthanol/chloroforme, éthanol/benzène et benzène/chloroforme avec les MVS en utilisant l'association de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt	111
Tableau IV.8	Discrimination entre les COV et leurs mélanges binaires avec les MVS en utilisant l'association de tous les capteurs et l'association de capteurs revêtus avec différents monomères	111
Tableau IV.9	Discrimination entre les COV et leurs mélanges binaires avec les MVS en utilisant l'association de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt	112
Tableau IV.10	Identification des COV et leur mélange avec les RNA	113
Tableau IV.11	Identification des différents mélanges binaires avec les RNA	114
Tableau IV.12	Identification des COV et leurs mélanges binaires avec les RNA	115
Tableau IV.13	Quantification des COV dans le mélange par l'association de tous les capteurs	116
Tableau IV.14	Quantification des COV dans le mélange par l'association de capteurs revêtus de différents monomères	117
Tableau IV.15	Quantification des COV dans le mélange par l'association de capteurs revêtus d'HMDSO a différentes pressions de dépôt	117

Liste des abréviations

COV	Composés Organiques Volatils
MCQ	Microbalance à Cristaux de Quartz
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
HMDSO	Hexamethyldisiloxane
FTIR	Fourier Transform Infra Red
AFM	Atomic Force Microscopic
SAW	Surface Acoustic Wave
CAH	Classification Ascendant Hiérarchique
ACP	Analyse en Composantes Principales
AFD	Analyse Factoriel Discriminante
MLR	Multiple regression linear
PLS	Partial Least Square
SOM	Self Organizing Maps
BP	Back Propagation
LVQ	Learning Vector Quantisation
FLVQ	Fuzzy Learning Vector Quantisation
GA	Genetic Algorithms
ART	Adaptive Resonance Theory
HMDSN	Hexamethyldisilazane
TEOS	Tétraéthoxysilane
MVS	Machine à vecteurs de supports
RNA	Réseaux de neurones Artificiel
MLP	Multi Layer Perception
BFGS QN	Broyden Fletcher Golfarb Shannon Quasi Newton
RMSEP	Route Mean Square Error of Prediction
RMS	Roughness Measuring Surface
LOD	Limite of Detection
RBF	Radial Basis Function
PPM	Particule Par Million
PPB	Particule Par Billion



Introduction Générale

INTRODUCTION Générale

Les Composés organiques volatils (COV) sont des substances qui se transforment facilement à l'état gazeux à température ambiante et pression normale, il est donc indispensable d'évaluer leurs risques sanitaires sur la population. Ils peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine et leur présence dans l'atmosphère conduit à l'accumulation d'autres composés nocifs, comme l'ozone par des réactions chimiques dans l'environnement.

Depuis plusieurs années, Les besoins d'un système performant de détection des COV ne cessent de croître dans divers domaines, de la chimie analytique à la détection des fuites de gaz dans les appareils à usage domestique. Par exemple, pour la surveillance de l'environnement, les industries agroalimentaires et pharmaceutiques, et l'industrie automobile sont des secteurs qui nécessitent également la détection et l'analyse de nombreux COV.

Actuellement, les techniques de mesure permettant de déterminer la composition d'un environnement gazeux et sa concentration, sont basées sur des principes physiques, tels que ; la chromatographie, la spectrophotométrie d'absorption Ultra-violet et Infrarouge. Cependant, ces appareils sont inadaptés dans certains cas, vu leurs coûts et leur rassemblement dans des stations de mesure. Pour satisfaire aux exigences d'encombrement et de coût, les systèmes de type "capteurs de gaz" sont une solution appropriée aux systèmes d'analyse classique. Les capteurs chimiques sont des dispositifs souvent simples et compacts transformant la réaction chimique en un signal électrique facilement exploitable. La conception de nouveaux dispositifs de détection gazeuse constitue donc un domaine de recherche important avec l'objectif de développer des appareils et des équipements moins chers, moins volumineux, portables et donc plus pratiques pour une vaste activité de mesure.

Parmi les capteurs chimiques, les capteurs piézoélectriques comme la microbalance à cristaux de quartz (MCQ) sont largement utilisés. Leur principe de fonctionnement est basé sur la variation de la masse à la surface de la couche sensible due à l'adsorption des molécules gazeuses. Ce qui engendre un décalage de fréquence en fonction de la concentration gazeuse environnante. Ces capteurs sont relativement simples à utiliser, ils produisent un signal fréquentiel stable avec une bonne réjection du bruit et des interférences et un faible taux de dérive de ligne de base.

Malheureusement, les capteurs utilisés réagissent généralement non seulement au gaz cible mais aussi à un grand nombre de gaz, ou autres interférents, ce qui affecte leur sélectivité. Dans ce cadre, le nez électronique présente une alternative intéressante qui peut répondre à ce besoin. Un nez électronique est constitué d'une matrice de capteurs, associée à des méthodes d'analyse de données, en vue de l'identification et éventuellement la quantification des

INTRODUCTION Générale

composants d'une atmosphère gazeuse. Les techniques d'analyses des données mises au point ont le double rôle de détecter la présence et la quantité de gaz. L'exploit de chaque méthode varie selon leur performance.

L'objectif de ce travail est donc d'améliorer la sélectivité des capteurs chimiques à base de microbalance à cristaux de quartz par l'association de plusieurs MCQ. Dans cette thèse, on s'intéresse à l'identification et la quantification des COV comme l'éthanol, le chloroforme et le benzène individuellement ainsi qu'à leurs mélanges binaires à l'aide des différentes méthodes d'analyses multivariées. En utilisant les réponses des différentes associations de capteurs (MCQ), élaborés dans le cadre de ce sujet de recherche en déposant une couche sensible sur chaque quartz par la technique : dépôt en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).

Cette thèse est divisée en quatre chapitres.

Dans le **Chapitre I** nous abordons des notions sur les COV ainsi que leurs familles, nous exposons les diverses sources des COV et les dangers émanant de ces derniers sur l'environnement et les humains. Nous présenterons par la suite les différentes méthodes classiques d'analyse des gaz. Celles-ci ont été remplacées par les capteurs chimiques qui sont une alternative. A cet effet, nous présentons les différents types de capteurs électrochimiques, optiques et piézoélectriques.

Dans ce travail, on s'intéresse plus particulièrement à un type de capteur piézoélectrique à microbalance à cristaux de quartz. Dans ce contexte, nous décrivons le système nez électronique et le principe de son fonctionnement qui est composé de deux parties : les multicapteurs et les méthodes d'analyse des données.

Le **Chapitre II** comporte les techniques expérimentales et les différentes méthodes d'analyse multivariable utilisées. Nous commencerons par la description de la technique PECVD utilisée pour les dépôts des couches sensibles sur les MCQ. Le banc d'élaboration des capteurs et la procédure de réalisation de ces derniers seront également présentés. Par la suite, nous expliquerons le banc de test et d'acquisition des données par les capteurs sous différentes concentrations des COV purs (individuels) et en mélanges binaires. Nous ferons une étude sur la réponse des MCQ et on établira la base de données qui permettra par la suite des études qualitative et quantitative sur ces COV. En fin, nous examinerons les différentes méthodes d'analyse multivariées : statistique et neuronale, leurs principes et leurs performances.

Le **Chapitre III** concerne l'identification et la quantification des COV purs, par l'analyse des données récoltées des différentes associations de capteurs. Pour se faire, nous

INTRODUCTION Générale

appliquerons différentes méthodes (la classification ascendante hiérarchique, l'analyse en composantes principales, l'analyse factorielle discriminante et les réseaux de neurones artificiels) sur les données qui résultent de l'association de tous les capteurs, de l'association de capteurs revêtus d'hexamethyldisiloxane (HMDSO) dilué avec l'O₂, de l'association de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt et de l'association de capteurs revêtus de différents monomères (HMDSO, hexamethyldisilazane (HMDSN), tétraéthoxysilane (TEOS)). Cette dernière permet ainsi de comparer les capacités et le degré de discrimination des COV, de chaque association et de chaque méthode. Un petit résumé sur l'analyse physico-chimique et morphologique des couches sensibles, avec la spectroscopie infra rouge (FTIR) et la microscopie à force atomique (AFM) est également présenté.

Le **Chapitre IV** considère l'identification des mélanges binaires et l'évaluation de la concentration d'un composé dans ces mélanges. Nous adopterons la même démarche que celle utilisée dans les COV purs, par l'application des différentes méthodes d'analyse multivariable invoquées ci-dessus, à part celle de la classification hiérarchique, vu qu'elle n'a pas dévoilé des résultats concrets. Dans ce cas, la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O₂ a été écartée du fait qu'elle a donné des résultats similaires à celle de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt. Cette étude permet de comparer les capacités et le pouvoir discriminant des mélanges binaires de chaque combinaison par ces différentes méthodes.

Nous terminerons cette recherche par une conclusion générale qui synthétisera les principaux résultats obtenus et proposera quelques perspectives.

Chapitre 1

ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

1. INTRODUCTION

L'analyse des gaz pour la protection de l'environnement et la santé s'est considérablement amplifiée pendant les dernières décennies. Le problème de surveillance de ces derniers est une tâche cruciale dans de nombreux secteurs. Cet intérêt est dû particulièrement à la pollution dont ils font part. Les instruments classiques d'analyse pour la détection et l'identification des composés organiques volatils (COV) sont généralement complexes, coûteux, volumineux et souvent difficiles à mettre en œuvre. Les analyses obtenues avec ces instruments sont précises, mais nécessitent un appareillage relativement lourd et onéreux. À côté de ces méthodes classiques, on retrouve les capteurs chimiques de gaz qui représentent un certain intérêt grâce à leur petite taille et leur utilisation portable. Ce qui entraîne une réduction du coût par une fabrication de masse, d'une part, et la possibilité d'effectuer des mesures directement sur site, d'autre part.

Cependant, l'inconvénient majeur des capteurs chimiques de gaz est leur manque de sélectivité. La sélectivité d'un capteur est son aptitude à discerner un gaz donné en présence de gaz interférents. On parle de sélectivité absolue lorsque le capteur répond à un seul gaz donné. En revanche, on parle de sélectivité partielle ou relative si le capteur présente une plus grande sensibilité à un gaz par rapport à d'autres. Actuellement, la majorité des capteurs se situent principalement dans la deuxième catégorie.

Depuis plusieurs années, les chercheurs tentent de développer des méthodes pour améliorer la sélectivité des capteurs. Parmi celles-ci nous pouvons citer l'utilisation de matrice de capteurs qui est l'approche nez électronique et qui consiste à utiliser une combinaison de plusieurs capteurs associés aux méthodes d'analyse multivariable connus sous le nom de méthodes de reconnaissance de forme.

Dans ce qui va suivre, nous présentons d'abord les composés organiques volatils, leurs impacts sur la santé et l'environnement ainsi que les instruments classiques d'analyse des COV. Nous exposons ensuite les différents types de capteurs chimiques de gaz, qui sont une alternative aux instruments classiques, en particulier les capteurs à base de microbalance à cristal de quartz en vue de leur utilisation comme capteur de gaz chimique dans notre travail. Enfin, nous décrivons l'approche étudiée dans ce travail qui est le système nez électronique afin de réaliser une analyse qualitative et quantitative des COV.

2. Les composés organiques volatils

2.1. Qu'est-ce qu'un COV ?

Les Composés organiques volatils, ou COV font partie des principaux polluants atmosphériques. Ils sont souvent évoqués dans le cadre de la surveillance de la pollution atmosphérique, de même que les oxydes d'azote, le dioxyde de soufre ou encore l'ozone. Cependant, la définition des COV reste floue, voire ambiguë pour beaucoup. Il existe plusieurs substances répondantes à leur définition. La plupart d'entre elles sont mal connues et pourvues de propriétés variées. Les études sur les COV sont très variables d'un composé à l'autre : certains d'entre eux sont bien étudiés et d'autres le sont très peu.

Les COV peuvent être inodores ou avoir une odeur plus ou moins caractéristique. Parmi les plus odorants, on retrouve les amines, les composés soufrés, les dérivés oxygénés (aldéhydes, cétones) et quelques composés aromatiques.

La définition d'un COV repose à la fois sur des critères chimiques et physiques. Un composé organique concerne tout composé contenant au moins l'élément carbone, et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogène (fluor, chlore, brome, iode), oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques. De plus, les COV se caractérisent par leur grande volatilité : ils passent facilement de l'état liquide à l'état gazeux, dans les conditions normales de pression et de température. De plus, leur volatilité leur attribue l'aptitude à se disperser plus loin de leur lieu d'émission [1].

Ces COV constituent un groupe de substances hétérogènes, qui se traduit par les différents critères qui peuvent être utilisés pour déterminer si un composé est volatil, notamment sa pression de vapeur saturante ou sa température d'ébullition. La température d'ébullition d'un composé correspond à la température à laquelle le changement de l'état liquide à l'état gazeux a lieu. Aux températures supérieures à celle de l'ébullition, le composé n'est plus que sous sa forme gazeuse. Donc, plus la température d'ébullition est faible, plus ce composé est volatil. La pression de vapeur saturante correspond à la pression de la phase gazeuse du composé se trouvant en équilibre au-dessus de sa phase liquide, à une température donnée [2]. Plus la pression de vapeur saturante d'un composé est élevée, plus le composé est volatil. Il est donc possible d'aboutir à une définition des COV à partir de ces critères :

- La directive européenne n° 1999/13/CE qui repose sur la pression de vapeur saturante. Cette directive définit un COV comme « un composé organique ayant une pression de

vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 20 °C ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières » [3].

- Le décret n° 2006-623 2 qui repose sur la température d'ébullition « les COV regroupent tous les composés organiques dont le point d'ébullition, mesuré à la pression standard de 101,3 kPa, est inférieur ou égal à 250 °C » [4].

D'après la classification adoptée par l'Organisation Mondiale de la Santé en 1989. La norme NF ISO 16000-6 définit les COV selon leur température d'ébullition et distingue les composés organiques très volatils, volatils et semi-volatils (tableau I.1).

Tableau I.1 : Classification des COV selon leurs températures d'ébullition

Volatilité	Température d'ébullition (°C)
Semi-volatils	(240-260) à (380-400)
Volatils	(50-100) à (240-260)
Très volatils	< (50-100)

Ainsi, les COV appartiennent à des familles très diverses [5] :

- Les solvants : composés aliphatiques (heptane, hexane, essences minérales...), composés aromatiques (benzène, toluène, xylène...), cétones (acétones...), alcools (éthanol, méthanol ...), esters (acétates de butyle, acétate d'éthyle...),
- les composés chlorés : dichlorométhane, trichloroéthylène...
- les composés azotés : amines, nitriles...
- les composés soufrés : mercaptans...
- les composés oxygénés : formaldéhyde, acétaldéhyde...

2.2. Les sources d'émissions des COV

Il est primordial de déterminer les différentes sources possibles de propagation des COV pour définir l'impact d'exposition et agir en conséquence. Les origines principales des COV sont biogéniques liées à la nature telles que : l'agriculture, les plantes, les éruptions volcaniques...etc. Ou Anthropiques, c'est-à-dire liées à l'activité humaine tels que : l'utilisation de solvants, l'industrie du pétrole, l'industrie de la chimie organique, l'industrie alimentaire, le traitement des déchets, les petits foyers de combustion, la sidérurgie, la manutention et les transports [6,7].

2.2.1 Les origines biogéniques :

Les sources d'émission naturelles représentent environ 90% des émissions totales [8]. En effet, les plantes terrestres constituent la plus grande source de COV biologique, en particulier via les émissions naturelles d'isoprène et de terpène qui augmentent avec la température [9].

2.2.2 Les origines anthropiques :

- Les sources d'émission industrielles : de nombreux sites industriels utilisent ou produisent des COV telle que : L'industrie de raffinage du pétrole. Les industries alimentaires et pharmaceutiques utilisent les composés chlorés notamment le dichlorométhane employé comme solvant d'extraction. L'industrie des plastiques utilise les composés carbonylés. Et enfin les usines d'incinération [10].
- Les sources d'émission résidentielles : l'utilisation domestique et artisanale de : solvants, peintures, dégraissants, désinfectants, cosmétiques et journaux conduit à l'émission massive de COV [11].
- Les émissions sont due aussi aux transports, provenant essentiellement du trafic routier, des poids lourds et véhicules légers (le carburant, les gaz d'échappement), mais aussi du secteur aéroportuaire (comprenant le trafic aérien et les autres activités liées à l'aéroport) et du secteur ferroviaire.
- Diverses autres sources d'émissions : les feux de forêts, les feux ouverts, les déchets agricoles, les feux agricoles, les décharges, les produits d'entretien...etc.

2.3. Impact des COV sur l'humanité et l'environnement

L'hétérogénéité et la variété des COV sont susceptibles d'avoir des effets néfastes très variés sur le corps humain et l'environnement [12-13]. La plupart des COV sont peu connus encore moins leurs impacts.

2.3.1 Les impacts sur l'humanité :

Après absorption des COV par voie d'inhalation ou d'ingestion, ils sont distribués sur l'ensemble de l'organisme via le sang, ainsi on peut constater l'apparition de cancer, des mutations sur le corps et d'autres apparitions sur le cerveau. Les COV aromatiques (benzène, toluène xylène, styrène...) sont potentiellement plus dangereux sur la santé [14-15]. Les effets causés dépendent du type d'exposition. L'exposition à de faibles concentrations de COV, mais répétées sur une longue période, produit des maladies chroniques comme ; l'atteinte du système nerveux, des irritations (cutané, oculaire, des muqueuses), la confusion mentale...etc. [16-17] Quant à l'exposition à une forte concentration sur une courte période produit des

effets aigus tels que : des troubles respiratoires et cardiovasculaires, des atteintes transitoires hépatiques et rénales...etc. [18]. Le tableau I.2 résume les organes cibles des principaux composés et les voies d'exposition.

Tableau I.2 : Organes cibles pour les principaux COV

COV	Voie d'exposition	Organes cibles	
		Principale	secondaire
Benzène	Inhalation	Système hématopoïétique	Système nerveux central et système immunitaire
Toluène	Ingestion	Système nerveux central	Foie, rein, fœtus
Xylène	inhalation	Système nerveux central, foie, sang, poumons	Peau, rate, rein
Formaldéhyde	inhalation	Voies aériennes supérieure	peau
Trichloroéthylène	Inhalation	Système nerveux central	Foie, rein, cœur, système immunitaire, peau
Tétracloroéthylène	inhalation	Système nerveux central	Foie, rein

2.3.2 Les impacts sur le plan environnemental :

Les COV sont, à des degrés divers, à l'origine de graves problèmes de pollution, depuis le brouillard photochimique et l'ozone, jusqu'à la constitution d'un effet de serre [19].

La vaporisation des COV dans l'atmosphère réagit avec d'autres composés gazeux contribuant ainsi à la production d'ozone dans la troposphère par réaction photochimique. L'ozone est un gaz hautement agressif pour les organismes vivants, il est également nuisible pour la végétation, il peut altérer leurs résistances, baisser le rendement des cultures agricoles et provoquer des lésions caractéristiques. En cas de rejet de COV dans un milieu aquatique, une faible partie se dissout dans l'eau, le reste flotte à la surface et leur biodégradabilité est faible [19].

3. Les méthodes classiques d'analyse des COV

Les analyses physico-chimiques utilisant les instruments analytiques classiques visent à qualifier et quantifier les COV. La plupart des méthodes sont destinées à l'analyse au laboratoire et nécessite un appareillage plus ou moins complexe. Les méthodes courantes pour analyser les COV sont :

3.1. Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse permet de séparer des molécules d'un mélange probablement très complexe et de natures diverses. Elle s'applique principalement aux composés volatiles ou susceptibles d'être facilement vaporisés par chauffage sans décomposition, c'est une méthode très précise pour l'identification. Elle est fondée sur l'entraînement différentiel des constituants présents dans une colonne composée de deux phases : une phase stationnaire et une phase mobile (figure I.1) [20-21].

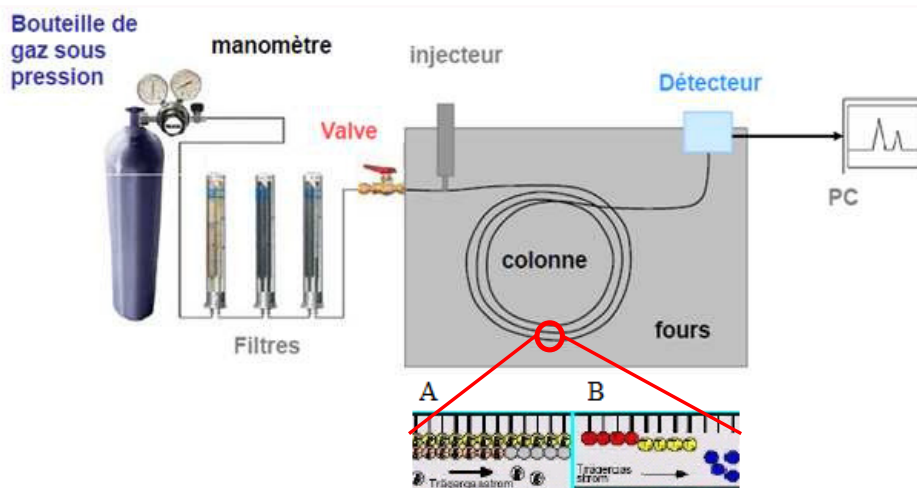


Figure I.1: Schéma de principe de la chromatographie en phase gazeuse

3.2. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique analytique qui permet de détecter et d'identifier les molécules par la mesure de leur masse mono isotopique, elle apporte aussi des informations sur la structure chimique des molécules en les fragmentant (figure I.2) [22].

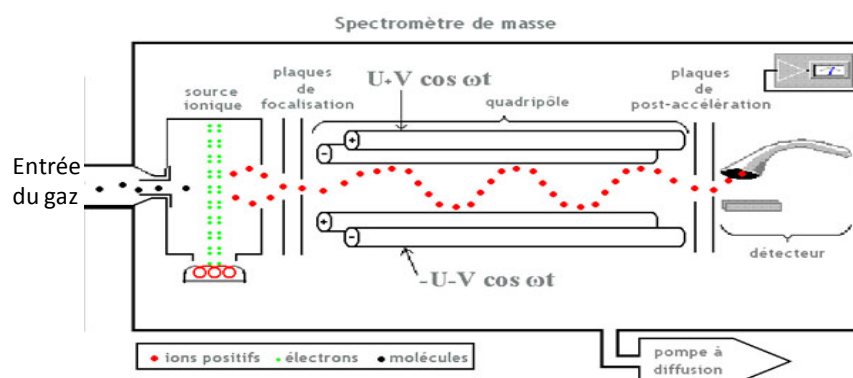


Figure I.2: Schéma de principe de la spectrométrie de masse

3.3. Spectrométrie d'absorption

La spectrométrie d'absorption est une technique courante de contrôle et d'analyse de composés chimiques qui repose sur l'analyse des propriétés optiques du gaz (figure I.3). La

relation entre l'intensité du rayonnement traversant le gaz à analyser et la concentration optique de celui-ci est décrite par la loi de Beer Lambert. Les longueurs d'ondes utilisées pour l'analyse sont dans la gamme de l'infrarouge (IR), le visible ou l'ultraviolet (UV) [23].

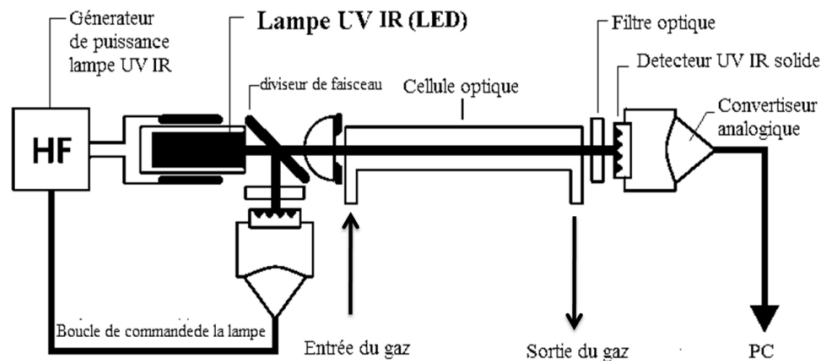


Figure I.3: Schéma de principe de la spectrométrie d'absorption

3.4. Récapitulatif

La plupart des méthodes citées sont destinées à l'analyse au laboratoire et nécessitent un appareillage plus ou moins complexe.

Les recherches relativement récentes en matière de surveillance et d'analyse des COV se sont intéressées à l'utilisation de capteurs de gaz chimique basés sur des concepts physicochimiques, offrant des méthodes de mesure plus simples et une plus grande souplesse d'utilisation. Leur miniaturisation permet de les utiliser sur place, leur faible coût permet de les fabriquer en quantité et leur réponse en temps réel ainsi que leur utilisation sur site permettent de faire une analyse rapide et un diagnostic sur place. L'utilisation des capteurs ne cherche pas à remplacer les méthodes classiques, mais simplement à offrir des méthodes complémentaires et simples pour répondre à des problématiques où la précision de mesures n'est pas un aspect prioritaire. Ainsi ces dernières années, le domaine des capteurs de gaz chimique a connu un intérêt tout particulier dans le domaine de la surveillance.

4. Les capteurs chimiques de gaz

4.1. Définition d'un capteur chimique de gaz

Le rôle d'un capteur de gaz chimique est de transformer l'état d'une grandeur chimique ou physique observée en une grandeur mesurable quand il est soumis à un environnement gazeux. Celui-ci est composé de deux éléments principaux : une couche sensible et un transducteur (figure I.4) [24].

La couche sensible est le cœur du capteur, c'est une interface réceptive au gaz. Selon le type de la couche qui peut être matérielle (interface fonctionnalisée avec des molécules

spécifiques, ...), ou immatérielle (onde électromagnétique, ...). Cette réception peut être soit physique (ce sont typiquement les capteurs basés sur les mesures d'absorbance, de l'indice de réfraction, de la modification de masse, ...), soit chimique (systèmes où il y a une réaction chimique avec l'échantillon à analyser qui donne naissance à un signal). Ses propriétés physico-chimique se retrouvent modifier et cette modification peut se présenter sous la forme d'une variation de conductance ($\Delta\sigma$), d'une variation d'intensité lumineuse dans le cas d'un matériau fluorescent ($\Delta I_{lum.}$), ou d'une variation de masse (Δm) dans le cas des matériaux piézoélectriques, qui est le siège des interactions gaz-solide qui permettent la reconnaissance de gaz.

Le transducteur quant à lui, traduit le résultat de la réaction entre le gaz et la couche sensible en un signal exploitable facilement mesurable qui pourra être traité par un système d'acquisition de données [25]. Les différents transducteurs d'un capteur chimique sont : optique, électrochimique, électrique, massique, thermoélectrique... etc. On choisit le type de transducteur approprié pour exploiter au mieux l'effet créé par la couche sensible en présence du gaz à détecter. L'information à extraire pour un transducteur est la présence ou non de gaz cible et sa concentration.

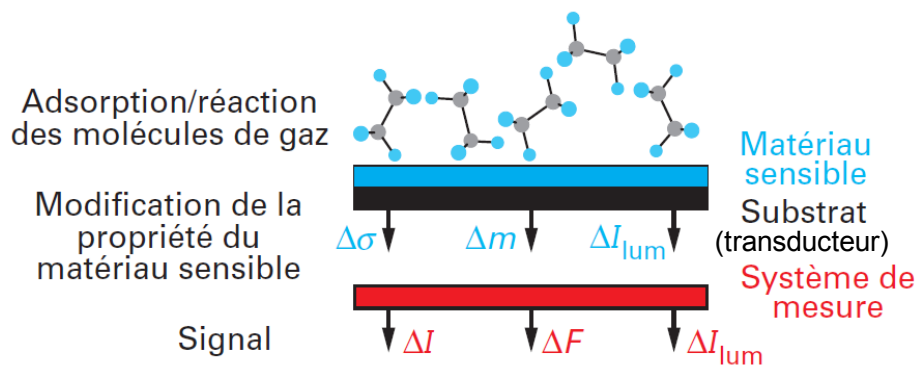


Figure I.4 : Schéma de principe d'un capteur chimique de gaz

4.2. Différentes familles des capteurs chimiques de gaz

De nombreux auteurs classent les capteurs en fonction de leur principe de détection.

Le tableau I.3, basé sur cette classification, présente les principaux types de capteurs [26]. Dans ce qui suit, nous donnons un aperçu du principe de détection de quelques types de capteurs.

Tableau I.3 : Classification des capteurs

Capteur	Principe	Grandeur a mesuré
Capteur électrochimiques	Tension Courant	Potentiométrique Ampérométrique
Capteur MOX	Résistance	Résistif
Pellistor	Température	Calorimétrique
Capteur d'humidité	Capacité/charge	Capacitif
Capteur optique	Intensité lumineuse	Fluorescence
Capteur a microbalance	Masse	Gravimétrique
Capteur a onde de surface	Fréquence	Résonance

4.2.1. Capteur électrochimique

La détection se produit grâce à des réactions d'oxydoréduction à la surface ou dans le volume du capteur. Il opère dans les milieux liquides et gazeux de manière continue selon le paramètre à mesurer. Il s'agit de capteurs ampérométriques (une variation de courant), potentiométriques (une variation de tension) ou conductimétriques (une variation de conductivité). L'absorption du gaz à détecter produit une réaction électrochimique, donnant naissance à une force électromotrice liée au transfert de charges entre le gaz et le capteur. Ces capteurs sont sensibles et possèdent une bonne sélectivité aux gaz [27]. Cependant, leur durée de vie est limitée et la mesure dépend de l'histoire du capteur.

4.2.2. Capteur optique

La détection est basé sur le changement des propriétés optiques comme l'indice de réfraction ou l'intensité lumineuse du rayonnement, par l'absorbance ou par des changements opto-chimiques de la zone de détection. Parmi les capteurs optiques on peut avoir :

Les capteurs à résonance de plasmon de surface :

Le principe de détection des plasmons de surface est de quantifier des changements de l'indice de réfraction à la surface du capteur liés à la variation de masse sur cette surface, due à la formation et à la dissociation des molécules. En effet, lorsqu'une lumière arrive à l'interface qui est recouverte d'une fine couche métallique se trouvant entre deux milieux d'indice de réfraction différents, on observe une réduction de l'intensité de la lumière réfléchi pour un angle d'incidence particulier (figure I.5). L'angle de résonance varie aussi en fonction de l'indice de réfraction et donc en fonction de la masse des molécules situées au voisinage de la surface [28]. Le signal obtenu est enregistré, c'est un sensogramme. Il est quantifié en

unités de résonance (RU). Une variation de 1000 RU correspond à un déplacement de l'angle de $0,1^\circ$ et équivaut à une fixation de 1 ng de protéine par mm^2 .

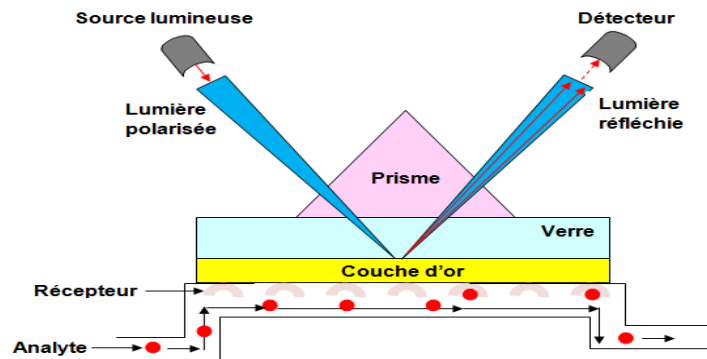


Figure I.5 : Capteur à plasmon de surface

Les capteurs à fibre optique :

Le principe de fonctionnement est basé sur la modification de la propagation de la lumière ou de l'intensité du rayonnement en présence du gaz à détecter. Il existe deux principaux types de capteurs de gaz à fibres optiques : les capteurs intrinsèques et les capteurs extrinsèques (figure I.6). Dans les capteurs intrinsèques la surface de la fibre constitue l'élément sensible, par contre pour les capteurs extrinsèques, l'élément sensible se trouve au bout de la fibre. Ces capteurs ont pris rapidement une place importante dans le rang des capteurs chimiques, cela grâce à leur faible poids, leurs petites dimensions et leur insensibilité aux interférences électromagnétiques ainsi que la possibilité d'effectuer des mesures dans les environnements difficiles à atteindre, ou de les déporter dans ces environnements.

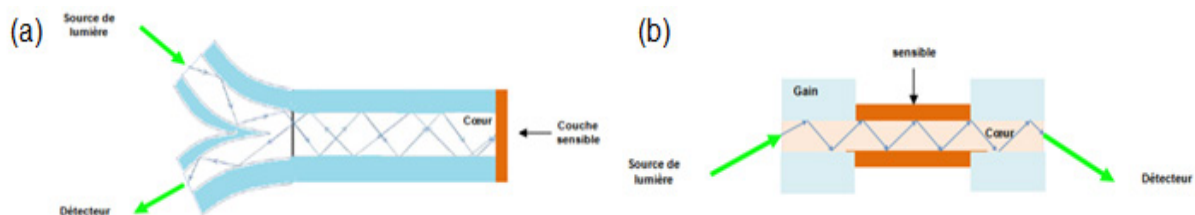


Figure I.6 : Capteur à fibre optique (a) extrinsèque (b) intrinsèque

4.2.3. Capteur mécanique

Leur principe repose sur le phénomène piézoélectrique. Ce phénomène se présente par l'apparition d'un potentiel électrique à la surface d'un cristal quand on applique sur ce dernier une déformation mécanique. De même, si on applique à ce cristal un potentiel électrique oscillant à la fréquence du cristal, une onde mécanique est générée [29]. On distingue deux types d'ondes : Les ondes acoustiques de surface (SAW) et les ondes acoustiques de volume (microbalance à quartz).

Capteur à onde acoustique de surface :

Sur un matériau piézoélectrique sont déposées deux paires d'électrodes interdigitées, l'une pour l'excitation des ondes (émetteur), l'autre pour leur détection après propagation (récepteur). L'onde est issue d'une déformation mécanique d'une interdigite par l'application d'un signal électrique (figure I.7).

Le dispositif est complété par le dépôt d'une couche sensible sur la trajectoire de l'onde entre les deux électrodes. Elle réagit avec la molécule à détecter en l'adsorbant. Cette adsorption modifie la propagation de l'onde et donc sa fréquence [30]. L'interdigite réceptrice reçoit l'onde modifiée, cette modification est en relation avec le type de molécule détecté ainsi que sa quantité.

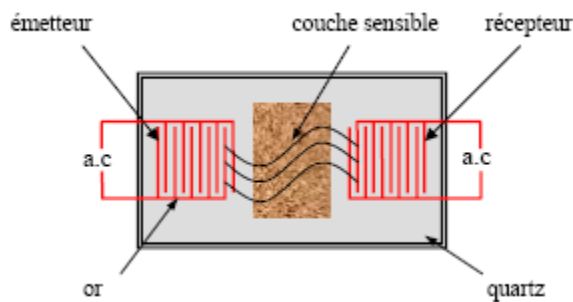


Figure I.7 : Capteur à onde acoustique de surface

Capteur à microbalance à cristal de quartz :

Une électrode en or est déposée sur chaque face du quartz, l'une d'elles est recouverte de la couche sensible (figure I.8). Cela consiste à faire vibrer le quartz par l'application d'un potentiel électrique alternatif sur les électrodes, il se produit la propagation d'une onde de résonance dans le volume du matériau. Une résonance apparaît à une fréquence dépendant de la nature, de la coupe cristallographique et des dimensions du matériau piézoélectrique, des paramètres de la couche sensible, ainsi que de paramètres extérieurs telle que la température. Lorsqu'une espèce s'adsorbe sur la surface de la couche sensible, la fréquence de résonance du quartz se retrouve modifiée [31]. Cette variation est décrite par l'équation de Sauerbrey :

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2 \Delta m}{A \sqrt{\mu_q \rho_q}} = \frac{-2f_0^2 \Delta m}{A \rho_q v_q} \quad \text{EQI.1}$$

Ou

- Δf : Variation de fréquence en Hz.
- Δm : Changement de masse par unité de surface en g/cm².
- f_0 : La fréquence fondamentale de résonance du quartz en Hz.
- A : Surface active piézoélectrique.

- P_q : La densité du quartz.
- μ_q : Module de cisaillement du quartz.
- $v_q = \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}}$: La vitesse de phase de l'onde de volume transverse du quartz.

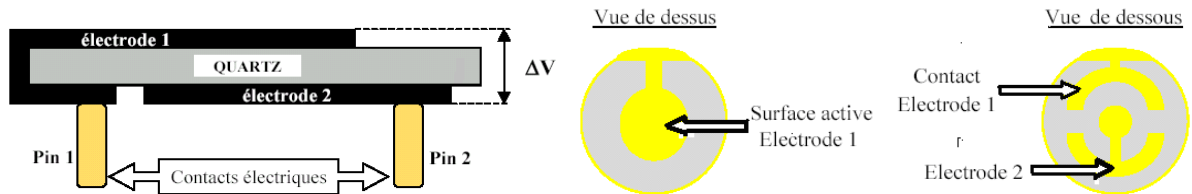


Figure I.8 : Capteur à microbalance à cristal de quartz

La sensibilité du capteur est gravimétrique, elle est déterminée expérimentalement en déposant à la surface de ce dernier une masse connue et en mesurant le décalage en fréquence (Δf). Elle est définie par :

$$S = \frac{\Delta f}{f_0} * \frac{A}{\Delta m} \quad \text{EQ.I.2}$$

Les microbalances à quartz présentent des avantages intéressants en termes de robustesse, de stabilité, et de simplicité de réalisation et d'utilisation. Depuis leur mise au point, plusieurs études ont été consacrées à leur utilisation dans des domaines très variés. Citons par exemple l'environnement (la détection des hydrocarbures, des polluants,...), et la biologie (la réalisation d'immuno capteurs, le suivi de l'hybridation d'ADN, l'adsorption de protéines, l'adhésion de cellules et la médecine).

4.3. Critères de performance d'un capteur chimique de gaz

Le capteur de gaz est l'élément essentiel d'une chaîne de mesure. Comme pour tout instrument, de nombreux critères peuvent être généralement pris en compte pour définir ses performances. L'importance de chaque critère dépend de l'application qui est visée. Les performances d'un capteur sont souvent définies par les principaux critères « la règle des 3S » (Sensibilité, Sélectivité et Stabilité).

4.3.1. La sensibilité

Ce critère décrit la capacité du capteur à détecter la plus petite valeur de la grandeur à mesurer. Elle est définie par le rapport entre la variation élémentaire de la grandeur de sortie fournie par le capteur (la réponse du capteur) et la variation élémentaire correspondante de la grandeur à mesurer (la concentration) [32]. Plus la valeur de la sensibilité est grande, mieux le

capteur réagit au gaz, c'est à dire une petite variation de concentration entraîne une importante variation du signal de sortie. Si la réponse du capteur est linéaire en fonction de la concentration, alors la sensibilité sera constante. La sensibilité s'exprime donc par l'équation suivante :

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta C} \quad \text{EQ.I.3}$$

Avec

S : la sensibilité au gaz

R : la réponse du capteur (changement de masse ou de fréquence ou de conductance, ...)

C : la concentration du gaz.

4.3.2. La stabilité

La notion de stabilité est utilisée pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps. Ces dérives peuvent être corrigées dans certains cas en effectuant périodiquement un calibrage [33]. Cette dérive est détectée par une instabilité de la ligne de base et par la variation de la sensibilité du matériau. L'instabilité peut être considérée comme une source d'incertitude, elle est d'autant plus grande que la durée d'utilisation du capteur. Il existe un vieillissement du capteur, ce qui limite son utilisation à long terme.

4.3.3. La sélectivité

C'est le paramètre le plus important, elle est définie généralement comme le rapport de la sensibilité à un gaz sur la sensibilité à un autre gaz pour des concentrations identiques ou en d'autres termes, c'est l'aptitude du capteur à détecter quantitativement la présence d'un gaz en présence d'autres gaz interférents [34].

On trouve deux types de sélectivité : absolue et relative. On parle d'une sélectivité absolue lorsqu'un capteur ne répond qu'à une seule espèce gazeuse, et que sa réponse n'est pas affectée par la présence d'une autre espèce. La sélectivité est relative si le capteur répond à différentes espèces susceptibles d'être présentes dans son environnement gazeux.

Les capteurs chimique de gaz sont généralement peu sélectifs (sélectivité relative), ce qui limite leurs utilisations. Cependant, en utilisant plusieurs capteurs combinés mesurant le même environnement, et en exploitant l'ensemble de leurs signaux par des méthodes mathématiques adaptées, il est possible d'extraire de cette sélectivité partielle, des informations pertinentes, c'est l'approche nez électronique.

5. Système nez électronique

5.1. Définition et principe de fonctionnement du nez électronique

Le terme de nez électronique (electronic nose) s'explique par l'analogie existante entre ce type d'appareil de mesure et le système olfactif humain, il a fait son apparition pour la première fois dans les années 80 [35]. La définition la plus communément utilisée est : « Un nez électronique est un instrument constitué de deux parties : d'une matrice de capteurs chimiques électroniques (multicapteurs) avec une sélectivité partielle et des systèmes de reconnaissance de forme adéquates (analyse multivariées), capables de reconnaître des odeurs simples ou complexes » [36].

L'idée des nez électroniques consiste à imiter le principe de fonctionnement du système olfactif humain. Le système olfactif humain est composé de trois éléments principaux qui sont les récepteurs olfactifs, le bulbe olfactif et le cortex olfactif. Par similitude avec le nez électronique dans lequel on a respectivement, une matrice de capteurs, un système de mesure et un système de reconnaissance de forme (figure I.9). Les performances entre les deux types de nez sont cependant incomparables. La sensibilité du nez humain est au-dessous du ppb tandis que celle du nez électronique est de l'ordre du ppm. Le nez humain est capable de distinguer plusieurs milliers d'odeurs, le nez électronique ne peut en déceler qu'une dizaine. Le nez humain ne peut pas sentir les gaz inodores alors que le nez électronique peut les reconnaître.

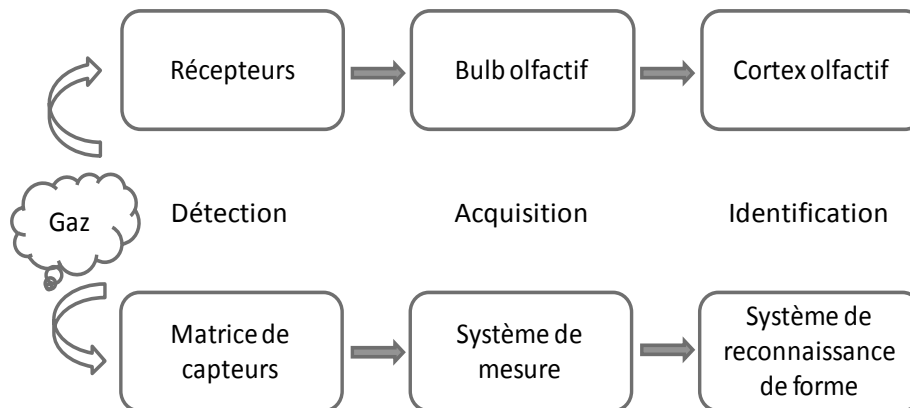


Figure I.9 : Comparaison entre le nez électronique et le nez humain

Dans le nez humain, la molécule est détectée par les récepteurs, ces derniers envoient un signal électrique au bulbe olfactif qui transmet ensuite le signal vers le cortex olfactif pour être décodé. Ainsi se fait l'identification la molécule détectée (figure I.10).

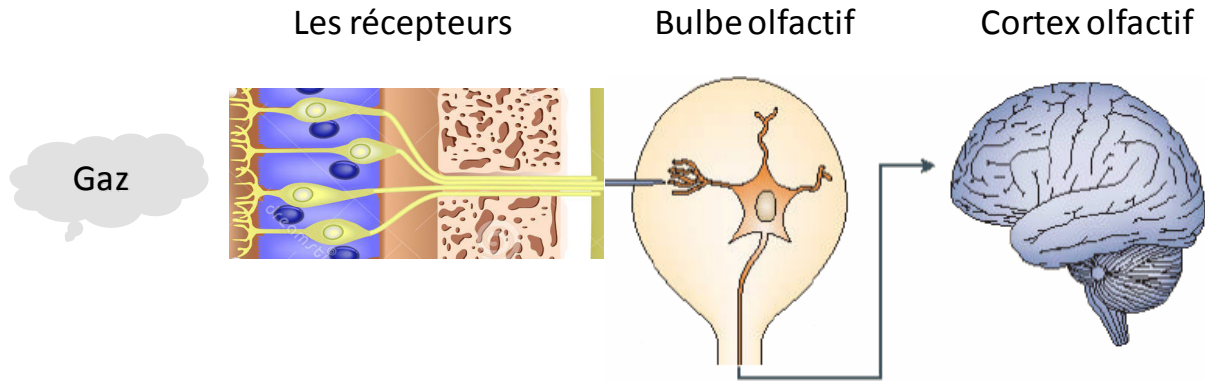


Figure I.10 : Principe du nez humain

Dans le nez électronique, une matrice de capteurs chimiques joue le rôle des récepteurs. Pour chaque gaz, chaque capteur réagit avec une sensibilité plus ou moins importante et donne une réponse caractéristique. L'ensemble des réponses forment une empreinte digitale (ou signature) d'un gaz donné. On a ainsi autant de signatures que de gaz. L'ensemble des signatures constitue une base de données. Les méthodes de reconnaissance de forme relient cette signature électronique à un gaz donné, elles jouent le rôle du cortex olfactif (figure I.11). Il est alors possible d'identifier, de détecter les gaz ou encore de discriminer différents mélanges gazeux.

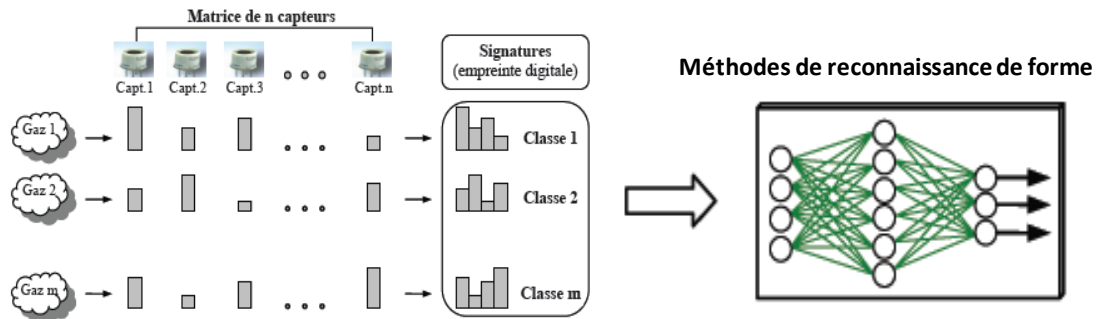


Figure I.11 : Principe du nez électronique

5.2. Système olfactif humain

Une odeur est perçue lorsque des molécules d'un composé odorant atteint l'épithélium olfactif, l'organe récepteur de l'olfaction chez l'humain [37], une région de 2 à 3 cm² et d'une épaisseur de 75 micromètres recouverte d'une couche de mucus et renfermant les récepteurs olfactifs (cellules olfactives) (figure I.12). On estime que le nez humain compte plusieurs millions de récepteurs olfactifs, partagés en un millier de récepteurs différents [38].

Considérant que l'homme est en mesure de détecter plus de 10 000 odeurs différentes [39], nos cellules olfactives sont non-spécifiques, caractéristique fondamentale d'un odorat de type généraliste [40]. Ainsi, un récepteur donné réagira de façon plus ou moins prononcée selon la

nature des molécules. L'ensemble des récepteurs olfactifs constituent le site d'interactions entre les molécules et les neurorécepteurs. Ces derniers transforment l'information physico-chimique caractéristique de la molécule odorante en impulsion électrique. Les signaux électriques sont ensuite propagés par des connections nerveuses qui convergent vers les quelques 2000 glomérules des bulbes olfactifs à l'intérieur de la boîte crânienne. L'ensemble des données sont traitées dans les diverses composantes du cortex olfactif correspondant à la perception par l'être humain de l'odeur propre à un stimulus donné.

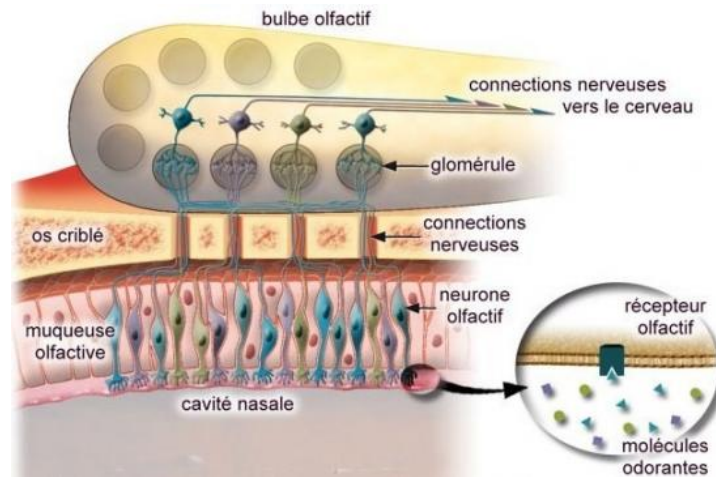


Figure I.12 : Système olfactif humain

5.3. Les multicapteurs

Dans la première partie du nez électronique on retrouve les capteurs associés au système de mesure, c'est la partie appareillage. L'ensemble permet la détection, l'acquisition de donnée des différents capteurs et la numérisation vers le PC. L'acquisition des données de détection peut être effectuée par tous les capteurs simultanément, c'est-à-dire tous les capteurs sont reliés au système de mesure comme une matrice, ou par un seul capteur à la fois, ensuite les données recueillies sont regroupées dans la mémoire.

Les capteurs utilisés doivent être légèrement différents, de manière à présenter des sélectivités et des sensibilités différentes aux gaz étudiés. Il faudra autant de capteurs qu'il y a de gaz interférents ou plus. Plusieurs degrés d'association de capteurs peuvent être observés dans la conception de multicapteurs, à savoir ; l'association de plusieurs capteurs autonomes commerciaux, l'association de couche sur un même substrat, ou encore l'association de capteurs variés ou matrice hybride. Le traitement du signal consiste en la résolution d'un système de n équations à n inconnues, lequel peut être solutionné par divers algorithmes.

Dans cette phase, on présente au système un ensemble de gaz individuel ou de mélanges gazeux connus qui servent d'étalons. Le système enregistre et traite l'ensemble de tous les signaux des capteurs. La signature de chaque gaz ou mélange gazeux est mémorisée.

5.4. Analyse multivariable

L'Analyse multivariable est la seconde partie du nez électronique, elle était au départ essentiellement appliquée à l'analyse chimique. Aujourd'hui, cette technique touche presque tous les domaines scientifiques tels que ; les statistiques, l'informatique, la physique...etc. Cette discipline porte plusieurs noms : analyse multivariable (multivariable analysis), chimiométrie (chemometrics), ou encore reconnaissance de forme au sens large (pattern recognition).

Cet outil mathématique utilisé pour extraire l'information pertinente et utile à partir de données physico-chimiques mesurées avec des multicapteurs non sélectifs. Il peut traiter des systèmes complexes et donc multivariés [41]. L'objectif de cet outil est de trouver une corrélation entre les données de mesure, ce qui est particulièrement adapté à la reconnaissance de signatures de gaz issues des données fournies par les capteurs.

L'analyse multivariable consiste à modéliser les variations d'un nombre de variables difficilement mesurables appelées Y variables qui peuvent être qualitatives (nature du gaz) ou quantitatives (concentrations de gaz) en fonctions d'autres variables facilement mesurables appelées X variables qui sont les réponses des capteurs. On peut, en théorie, modéliser n'importe quel système complexe à partir de données expérimentales avec une modélisation mathématique suffisamment élaborée [42]. Cependant, plus une méthode de modélisation est complexe, plus elle coûtera cher en terme de poids de calcul, et surtout aura moins de chances d'être extrapolable à d'autres données.

Un modèle mathématique consiste à établir la fonction multivariable $Y=f(X)$ reproduisant au mieux des variables Y (concentration du gaz) à partir de variables X (réponse des capteurs) où f est le prédicteur. Le prédicteur ou modèle de prédiction est calculé dans l'étape d'étalonnage du modèle (apprentissage), ensuite vient l'étape de prédiction des nouvelles données par le prédicteur (modèle de prédiction) obtenue dans l'étape de l'apprentissage [43] (figure I.13).

Les données avant analyse peuvent être prétraitées par commodité ou nécessité. En effet, les variables X et Y ne sont pas toujours de même nature ou ordre de grandeur. Ils doivent être transformés suivant une :

- Standardisation

- Normalisation
 - Linéarisation
 - Pondération
- L'apprentissage (ou étalonnage) : cette étape est souvent réalisée au laboratoire. Elle consiste à construire le modèle de prédiction (appelé également prédicteur) en utilisant des données Y connues indépendamment de la réponse des capteurs et les données X qui sont la réponse des capteurs correspondantes.
- La prédiction : dans cette étape seules les signaux qui proviennent des capteurs sont connues (variable X), et on mesure les données d'entrée : la composition du gaz ou/et sa concentration (variable Y). Il y a donc possibilité de pouvoir prédire ultérieurement les variables Y à partir des seules X avec le modèle d'apprentissage. Pour cela on dispose de n X variables mesurables par le capteur et à partir du modèle on trouve les n Y variables qui vont reproduire au mieux les relations entre X et Y.

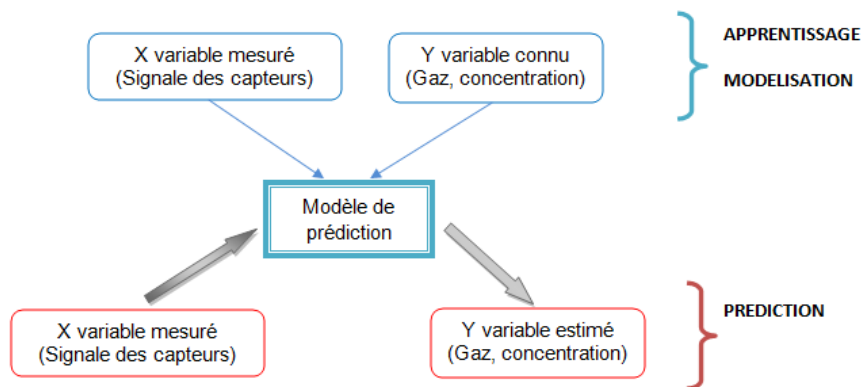
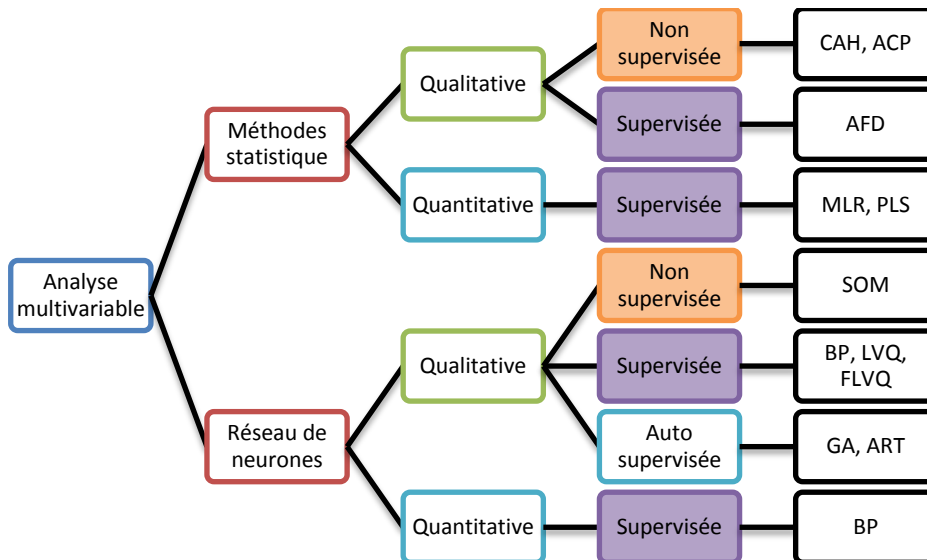


Figure I.13 : Méthodologie de l'analyse multivariée

Deux types de modèles sont envisageables :

- Le modèle de connaissance, réalisé à partir des connaissances physico-chimiques du problème. Mais cette approche est complexe et approximative (d'un point de vue instrumentation) à cause de la complexité des fonctions notamment, du bruit de mesure et des effets d'impuretés non mesurés. On lui préfère classiquement :
- Le modèle de comportement : La connaissance physico-chimique du problème n'est alors plus essentielle, c'est un modèle du type boîte noire. On ne s'intéresse qu'au modèle mathématique permettant de reproduire au mieux les relations entre les variables X et Y d'étalonnage.

Plusieurs méthodes de traitement de données multivariées existent [44] (figure I.14).



CAH : classification ascendante hiérarchique ; **ACP** : Analyse en composantes principales ; **AFD** : Analyse fonctionnelle discriminante ; **MLR** : Régression linéaire multiple ; **PLS** : Régression par moindres carrés partielles ; **SOM** : Cartes auto-organisatrices ; **BP** : Rétro propagation ; **LVQ** : Quantification vectorielle ; **FLVQ** : Quantification vectorielle floues ; **GA** : Algorithmes génériques ; **ART** : Théorie de résonance adaptée.

Figure I.14 : Représentation hiérarchique des méthodes multivariées utilisées dans le nez électronique

On distingue deux types d'apprentissage dans ces méthodes [45] :

- L'apprentissage supervisé consiste à repérer le gaz détecté par comparaison avec une base de données des autres gaz établie pendant l'apprentissage. Dans ce cas, une démarche d'étalonnage des capteurs sous différents gaz est nécessaire. Plus ces gaz sont nombreux plus la démarche d'étalonnage est longue et complexe. Cet étalonnage conduit à trouver une fonction F capable de reproduire au mieux, les variables Y en ayant observé les variables X .
- L'apprentissage non supervisé : L'objectif est de regrouper un ensemble de données de grandes dimensions dans des classes homogènes selon des critères de ressemblance qui sont inconnus a priori. Il s'agit d'un problème de classification.

Point commun des méthodes :

- Le problème de sur-modélisation : en augmentant suffisamment la complexité du modèle, de faire en sorte que celui-ci soit plus précis. On aura alors modélisé non seulement les phénomènes physiques, mais aussi les bruits de mesure et autres sources d'erreurs de modélisation. Ainsi, pour obtenir le meilleur modèle, il faut trouver le modèle où l'erreur de prédiction est minimale comme présentée dans la figure I.15, et donc un équilibre entre sous et sur-modélisation.

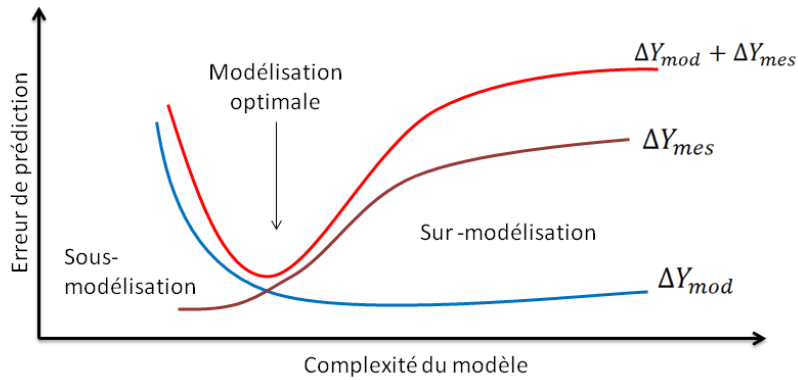


Figure I.15 : Erreur de prédiction en fonction de la complexité du problème

- Donc il est difficile de définir le modèle qui ne modélise que les phénomènes physiques utiles. Seules les méthodes d'analyse factorielle, permettent de faire cette modélisation efficace.

5.5. Etude qualitative et quantitative des COV

La combinaison des multicateurs avec les méthodes de reconnaissance de forme constitue le système nez électronique. Ce système est apte à discerner plusieurs COV purs ou mélangés. Il peut être utilisé dans des applications simples pour effectuer des mesures quantitatives et qualitatives [46]. Cependant pour des applications complexes comprenant un grand nombre de COV, il sera limité à des mesures qualitatives de classement ou semi-quantitatives [47].

6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons abordé le problème des COV et les différentes techniques de surveillance de ces derniers. Nous avons présenté les techniques classiques d'analyse des COV, telles que ; la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse qui sont très performantes. Cependant, ces dernières ne sont utilisées que dans les laboratoires. D'autre part, il y a les capteurs de gaz chimique qui sont une alternative aux méthodes classiques grâce à leur miniaturisation et leur utilisation portative. Jusqu'à présent ces capteurs sont utilisés comme détecteurs. Pour pouvoir les utiliser dans la réalisation des analyses qualitative et quantitative, il faudra améliorer leurs performances, en particulier leur sélectivité. L'association de plusieurs capteurs en un système nez électronique est la technique la plus prometteuse pour améliorer leur sélectivité. Ainsi nous avons présenté le principe de fonctionnement des nez électroniques et l'analyse multivariable.

Dans le chapitre suivant nous présenterons l'élaboration du capteur microbalance à cristal de quartz auquel on s'est intéressé et les méthodes d'analyse multivariable.

7. Références bibliographiques

- [1]. R. Polikar, R Shinar, V. Honavar, L. Udpa, M.D. Porter, " Detection and identification of odorants using an electronic nose", IEEE International Conference on Acoustics, Speech, and Signal Processing, Salt Lake City, UT, may (2001), pp.3137-3140.
- [2]. D. Granger, S. Host, I. Gremy, "Les composés organiques volatils (COV) État des lieux : définition, sources d'émissions, exposition, effets sur la santé ", Rapport d'étude réalisée à l'ORS d'Ile-de-France, décembre (2007).
- [3]. Directive n° 1999/13/CE du Conseil européen du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations.
- [4]. Décret 2006-623 du 29 mai 2006 relatif à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicule, JOFR, (2006).
- [5]. J. Dewulf, H. V. Langenhove, G. Wittmann, "Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography", trends in analytical chemistry, 21 (9-10), (2002), pp.637-646.
- [6]. M. S. Bates, N. Gonzalez-Flesca, R. Sokhi, V. Cocheo "Atmospheric volatile organic compound monitoring. Ozone induced artefact formation", Environmental Monitoring Assessment, 65 (1-2), (2000), pp.89–97.
- [7]. G. Brasseur, J. Orlando, G. Tyndall, Atmospheric chemistry and global change, 1st eds. New York : Oxford University Press, (1999), 1007 pp.
- [8]. S. Moukhtar, "Impact des émissions naturelles sur les épisodes de pollution photochimique. Application a la région du fosse rhénan", thèse de doctorat, institut national polytechnique, Toulouse, (2005).
- [9]. B. Mokhtar, " biodégradation du méthanol en réacteur batch et étude de l'influence des paramètres physico- chimique sur la cinétique", Mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine, (2009).
- [10]. J. Lehotey, F. Halmo, "Determination of aliphatic aldehydes C1-C4 in waste gaz by HPLC", Journal of liquid chromatography 17 (4), (1994), pp.847-854.
- [11]. P.A. Scheff, R.A. Wadden, "Receptor modeling of volatile organic compounds: Emission inventory and validation", Environmental Science and Technology, 27 (4), (1993), pp.617–625.

- [12]. R. Mukund, T. J. Kelly, C. W. Spicer "Source attribution of ambient air toxics and other VOCs in Columbus Ohio", *Atmospheric Environment*, 30 (20), (1996), pp.3457–3470.
- [13]. R. Atkinson, "Atmospheric chemistry of VOCs and NOx", *Atmospheric Environment*, 34 (12), (2000), pp.2063–2101.
- [14]. J. H. Ware, J. D. Spengler, L. M. Neas, J. M. Samet, G. R. Wagner, D. Coultas, H. Ozkaynak, M. Schwab, "Respiratory and irritant health effects of ambient volatile organic compounds, the Kanawha County Health Study", *American Journal of Epidemiology*, 137 (12), (1993), pp.1287-1301.
- [15]. INRS, Les hydrocarbures aromatiques, Paris : Fiche solvants, (2004), 6p.
- [16]. A. Farrow, H Taylor, K. Northstone, J. Golding, "Symptoms of mothers and infants related to total volatile organic compounds in house hold products", *Archives of Environmental Health*, 58 (10), (2003), pp.633-641.
- [17]. A. Rouviere, "Impact des combustions du bois de chauffage sur les atmosphères extérieures et intérieures étude de la dégradation d'un traceur spécifique en enceinte de simulation : le créosol", Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, (2006).
- [18]. A. R. Schnatter, K. Rosamilia, N. C. Wojcik, "Review of the literature on benzene exposure and leukemia subtypes", *Chemico-Biological Interactions*, 153-154, (2005), pp.9-21.
- [19]. S. A. Bassam, A. S. Ahmad, "A piezoelectric immunosensor for the detection of cocaine", *Microchemical Journal*, 54 (2), (1996), pp.174–179.
- [20]. P. A. Cornewell, B. W. Barry, "Effects of penetration enhancer treatment on the statistical distribution of human skin permeabilities," *International Journal of Pharmaceutics*, 117 (1), (1995), pp. 101-112.
- [21]. D. Kobayashi, T. Matsuzawa, K. Sugibayashi, Y. Morimoto, M. Kimura, "Analysis of the combined effect of 1-menthol and ethanol as skin permeation enhancers based on a two-layer skin model," *Pharmaceutical Research*, 11 (1), (1994), pp. 96-103.
- [22]. E. Hoffman, J. Charrette, V. Stroobant, *Spectrométrie de masse : cours et exercices corrigés*, 2^{ème} ed. paris : éditions Dunod, (1999).
- [23]. F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, *Analyse chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes*, 6^{ème} éd. paris : éditions Dunod, (2004).
- [24]. A. Permuy, "Capteurs à semi-conducteurs", *Techniques de l'ingénieur*, paris, r420, (1994).

- [25]. N. Comtat, A. Bergel, "Biocapteur : rêve ou réalité industrielle", *Biofutur*, 1997 (171), (1997), pp.33- 36.
- [26]. J. W. Gardner, *Microsensors: Principles and Applications*, 1^{er} éd. NY: John Wiley & Sons, (1994).
- [27]. J. S. Do, R. Y. Shieh, "Electrochemical nitrogen dioxide gas sensor based on solid polymeric electrolyte", *Sensors and Actuators B*, 37 (1-2), (1996), pp. 19-26.
- [28]. A. Abdelghani, C. Veillas, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, H. Gagnaire, "Stabilization of a surface plasmon resonance (SPR) optical fibre sensor with an ultra-thin organic film: Application to the detection of Chloro-fluoro-carbon (CFC)", *Synthetic Metals*, 90 (3), (1997), pp. 193-198.
- [29]. I. Hafaid, "Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications médicales", Thèse de doctorat, université Claude Bernard Lyon1, (2009).
- [30]. M. Guirardel, "Conception, réalisation et caractérisation de biocapteurs micromécaniques résonants en silicium avec actionnement piézoélectrique intégré : détection de l'adsorption de nanoparticules d'or", thèse de doctorat, l'Université Paul Sabatier – Toulouse III, (2003).
- [31]. G. Asch et collaborateurs, *Les capteurs en instrumentation industrielle*, 5^{eme} éd. paris : éditions Dunod, (1999).
- [32]. Y. Parmantier, F. Kratz, "Capteurs - Définitions, principes de détection - Terminologie en métrologie", *technique de l'ingénieur*, paris, r400, (2009).
- [33]. W. Tsujita, A. Yoshino, H. Ishida, T. Moriizumi, "Gas sensor network for air-pollution monitoring", *Sensors and Actuators B*, 110 (2), (2005), pp. 304-311.
- [34]. B. Riviere, "Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse étude de la compatibilité avec la technologie microélectronique", thèse de doctorat, Université Saint-Etienne, Saint-Etienne, (2004).
- [35]. J.W. Gardner, "*Pattern recognition in the Warwick electronic nose*", 8th International Congress of the European Chemoreception Research Organisation, Coventry, UK, (1988), p.9.
- [36]. J. W. Gardner, P. N. Barlett, "*A brief history of the electronic noses*", *Sensors and Actuators B*, 18 (1-3), (1994), pp.210-211.
- [37]. T. Engen, "The perception of odors," *Academic Press. New York*, (1982), pp. 303-305.
- [38]. R. Axel, "De la molécule à l'odeur," *Pour la science*, vol. 218, (1995), pp. 60-65.
- [39]. W. Göpel, T. Weiss, "Design for smelling," *IEEE Spectrum*, 35 (9), (1998), pp. 32-33.

- [40]. P. Laffort, "Aspects of the olfactory information. Characterization and control of odours and VOC in the process industries", *Elsevier Science B.V.*, (1994), pp. 61-75.
- [41]. H. Martens, T. Naes, *Multivariate calibration*, Joh Wiley & sons Chichster, 2002.
- [42]. P. Munz, I. Hudea, J. Imad, R. J. Smith, "When zombies attack!: Mathematical modelling of an outbreak of zombie infection", edition: *Infectious Disease Modelling Research Progress*, (2009), pp. 133-150.
- [43]. N. Perdreau, "Application des méthodes d'analyse multivariées à la détection quantitative de gaz par microcapteurs à base de dioxyde d'étain", thèse de doctorat, Ecole des Mines de Saint Etienne, Saint Etienne, (2000).
- [44]. J. W. Gardner and P. N. Barlett, "Electronic Noses: Principles and Applications", Oxford, Oxford university press, (1999).
- [45]. P. Besse, "*Data mining, II. Modélisation statique et apprentissage*" Publication du laboratoire de Statiques et Probabilités, (2003).
- [46]. R.M. Negri, S. Reich, "Identification of pollutant gases and its concentrations with a multisensor array", *Sensors and Actuators B* 75, (2001), pp.172-178.
- [47]. O. Helli, M. Siadat, M. Lumberas, "Qualitative and quantitative identification of H₂S/NO₂ gaseous components in different reference atmospheres using metal oxide sensor array", *Sensors and Actuators B* 103, (2004), pp.403-408.

Chapitre II

MESURES
EXPERIMENTALES ET
METHODES D'ANALYSE
MULTIVARIABLES

1. INTRODUCTION

L'élément principal dans les capteurs chimique de gaz, notamment celui qu'on a utilisé dans ce travail (microbalance à cristal de quartz), est la couche sensible. L'exploitation des technologies des couches minces comme éléments sensibles pour la réalisation de capteurs chimiques est très importante, notamment les couches en matériaux organiques. On trouve différentes techniques de dépôt de couches minces et notre travail consiste à l'élaboration de capteurs par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.

Tout capteur de gaz, après élaboration, passe par une série de tests de détection et d'acquisition des données pour les différents gaz concernés, afin d'évaluer sa réponse, connaître sa sensibilité, sa sélectivité..., et enfin créer une base de données spécifique à chaque capteur qui est composée des différentes réponses obtenues. Dans le système nez électronique, cette base de données est analysée par les différentes méthodes d'analyse multivariable afin d'obtenir une analyse qualitative et quantitative des gaz.

Dans ce chapitre, en premier lieu, nous décrivons la technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) utilisée pour l'élaboration des couches sensibles sur les microbalances à cristaux de quartz. A cet effet, nous présenterons le banc d'élaboration des capteurs et également les différents matériaux organiques utilisés comme couches minces sur les multicapteurs. En second lieu, nous présenterons une série de tests de détection et d'acquisition pour évaluer leurs réponses par rapport aux différents COV étudiés. Ainsi, une base de données composée des différentes réponses de ces capteurs est créée. On présentera le banc de tests, et la réponse synectique des capteurs. Enfin, nous décrivons les différentes méthodes d'analyse multivariable utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative des COV.

2. Technique d'élaboration des capteurs

Les microbalances à cristaux de quartz (MCQ), de 12 mm coupés AT avec une fréquence fondamentale de résonance de 5 mégahertz, utilisés dans ce travail comme transducteurs ont été revêtus de couches sensibles dans une chambre à plasma basse fréquence en utilisant la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) à partir de monomère organosilicié.

2.1. Principe de la PECVD

La polymérisation chimique par plasma est l'apport du matériau organique à déposer sous forme de molécules gazeuses. Cette polymérisation modifie la surface du capteur en déposant

sur sa surface un film mince de polymère, sans altérer le volume de celui-ci. Ces films présentent des avantages comme [1].

- Des couches minces de l'ordre du nanomètre ou de quelque micromètre facilement élaborable.
- Une bonne adhérence et cohérence sur plusieurs types de substrats comme le quartz, le verre, les métaux, les polymères, les semi-conducteurs...
- Une stabilité thermique et une résistance aux agents chimiques.

La PECVD opère à basse température de ce fait, elle est devenue la technique adéquate pour effectuer des dépôts sur des substrats à faible stabilité thermique (polymères par exemple), par rapport aux autres techniques qui se basent sur des dépôts à température élevée [2].

Le principe de dépôt par PECVD est basé sur la réaction chimique au niveau de la surface du substrat avec des particules issues du plasma, créées par la fragmentation des molécules du gaz introduit (précurseur) dans le réacteur entre deux électrodes [3] (figure II.1). La PECVD utilise les molécules du gaz qui font croître le revêtement souhaité de façon homogène sur la surface du substrat, après ionisation et fragmentation de ces derniers par les électrons énergétiques issus de la décharge plasma [4]. Le plasma créé est froid, seuls les électrons sont portés à haute température pour l'ionisation, alors que les autres particules restent à température ambiante. Le précurseur de dépôt doit être condensable en surface, ce qui nécessite l'utilisation de gaz de faible masse molaire à forte pression de vapeur. Pour élargir la gamme de gaz précurseur à ceux qui ont une faible pression de vapeur, l'utilisation de chambre d'évaporation pour l'introduction de ce dernier est nécessaire [5]. Le dépôt d'une grande variété de matériaux sur différents types de substrats (les substrats qui ne supportent pas des hautes températures) demeure l'avantage de la PECVD, en variant simplement l'un des paramètres suivants :

- la pression dans le banc.
- le débit des gaz.
- la puissance de la décharge.
- la température du substrat.

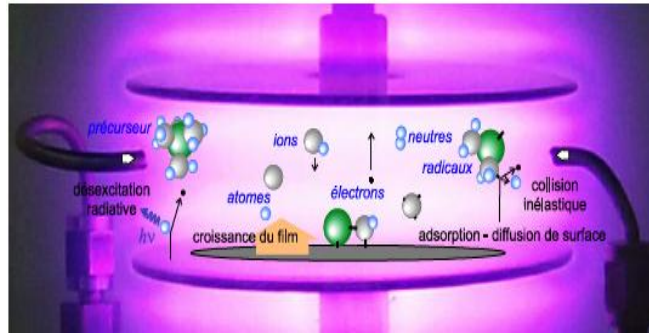


Figure II.1 : Dépôt par PECVD

2.2. Les films utilisés pour le dépôt

La famille de précurseur utilisée pour le dépôt de couche mince est l'organosilicés. Ces matériaux sont avantageux car ils sont généralement de faibles coûts de fabrication, d'une grande stabilité chimique et une adhérence sur différents substrats. Ils ont reçu un grand intérêt en tant que couches sélectives dans le développement de capteurs [6-7]. La composition de la plupart des organosilicés est constituée d'une partie organique et d'un ou plusieurs atomes de silicium avec une liaison Si-O, dont l'un des atomes est entouré de groupements carbonés (méthyle, éthyle,Etc.).

L'hexamethyldisiloxane (HMDSO ; $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$) et L'hexamethyldisilazane (HMDSN ; $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$) sont les plus utilisés des organosilicés. Ils sont sous forme liquide dans les conditions normales de pression et de température. Ils se transforment sous forme gazeux aux pressions de 0.1 à 1 mbar, ce qui permet d'éviter l'utilisation d'un gaz vecteur. Leurs masses molaires respectives sont 162.38 g/mol et 161.39 g/mol, leurs densités sont identiques est égale à 0.76 g.cm^{-3} (à la température ambiante) et leur pureté est supérieure à 99%.

Un autre monomère de la famille des organosilicés, utilisé comme couche sensible, est le tétraéthoxysilane (TEOS ; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). Il est sous forme liquide dans les conditions normales de température et de pression de vapeur d'environ 1.5 torr, ce qui montre qu'il est difficile à l'évaporation, il s'évapore à des températures plus élevées à celles de l'HMDSO et l'HMDSN. Il se présente sous la forme gazeuse aux pressions de 0.1 à 1 mbar, ce qui permet également dans ce cas d'éviter l'utilisation d'un gaz vecteur. Sa masse molaire est de 208.33 g/mol, sa densité égale à $0,934 \text{ g.cm}^{-3}$ (à la température ambiante) et sa pureté est de 99.9%.

Les molécules de HMDSO et HMDSN sont utilisées pour les dépôts de couches barrières et de membranes, alors que celle du TEOS est appliquée en microélectronique. Elles sont non toxiques et non explosives [8-9].

2.3. Banc d'élaboration des capteurs

Le banc d'élaboration pour le revêtement des capteurs par plasma est représenté dans la figure II.2.

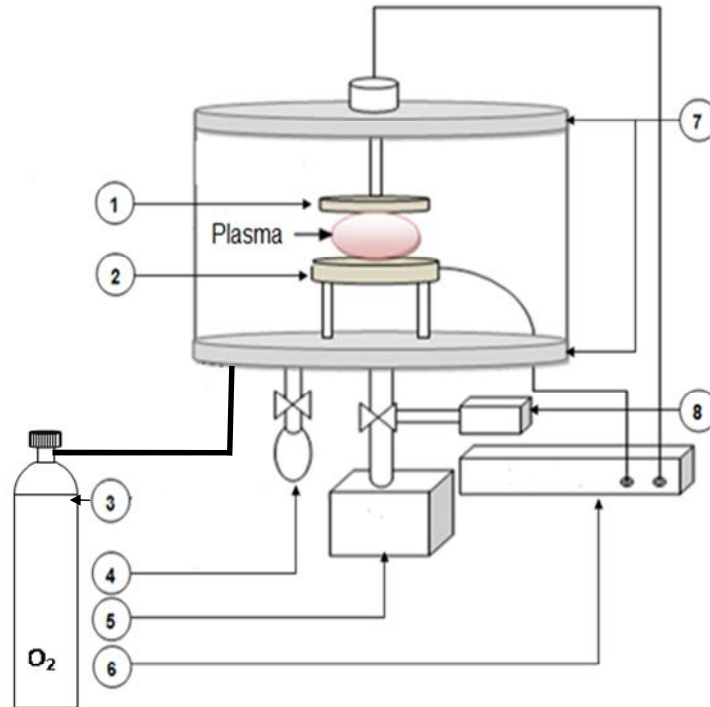


Figure II.2 : Banc d'élaboration des capteurs

- | | |
|--------------------------|---|
| 1- Electrode supérieure | 5- Pompe à vide primaire |
| 2- Electrode inférieure | 6- Générateur haute tension basse fréquence |
| 3- Bouteille d'oxygène | 7- plateaux en aluminium inoxydable |
| 4- Bouteille du monomère | 8- Jauge Pirani pour mesurer le vide |

Le banc d'élaboration se compose de :

- La chambre de dépôt : est une enceinte en verre cylindrique épais de 4.5 mm de type pyrex d'un diamètre de 360 mm et 310 mm de hauteur, prise en sandwich entre deux plateaux en aluminium inoxydable. A l'intérieur de l'enceinte se trouve deux électrodes à une distance de 40 mm, où a lieu la décharge plasma. L'électrode supérieure est d'un diamètre de 77 mm et 15 mm d'épaisseur, l'électrode inférieure est d'un diamètre de 120 mm et 30 mm d'épaisseur, posée sur un support en téflon pour isoler électriquement l'électrode du plateau inférieur.
- Le système de pompage : assure un vide convenable à l'intérieur de la chambre de dépôt, il est composé d'une pompe à palette de type 2010 CP ALCATEL pour

effectuer un vide primaire dans la chambre de dépôt et un système de mesure du vide de type jauge pirani pour contrôler la pression dans la chambre.

- Le générateur à haute tension : il délivre un signal sinusoïdal BF de 19 kHz et une puissance de 20 Watt. L'utilisation de basse fréquence permet un bombardement élevé du film pendant sa croissance. Ce bombardement améliore la résistance chimique, favorise la réticulation, empêche la perméation de réactifs, ce qui favorise l'adsorption.
- Les bouteilles de gaz précurseurs : elles sont fixées à l'entrée du plateau inférieur, c'est par là que les gaz précurseurs pénètrent dans la chambre comme le montre la figure II.2. Une bouteille en pyrex pour le monomère à son état liquide et une bouteille d'oxygène à son état gazeux. Leurs ouvertures vers la chambre sont contrôlées par des microvanes.

La procédure de dépôt commence par l'introduction du capteur de quartz dans la chambre de dépôt, à partir du plateau supérieur pour le placer sur l'électrode inférieure. Après fermeture de l'enceinte, on effectue un vide primaire de l'ordre de 10 Pa pour purger plusieurs fois la chambre avec le monomère à déposer. Ensuite, on revient au vide primaire qui est de l'ordre de 10 Pa pour introduire le monomère jusqu'à atteindre une pression de travail de 30 Pa. Une décharge plasma est appliquée entre les électrodes pour une durée de 20 à 24 min selon le monomère à déposer. Ce dernier se trouvant à l'état liquide dans la bouteille en pyrex, il s'évapore grâce à la différence de pression entre la bouteille et la chambre. A la fin du dépôt on purge la chambre avec de l'air ambiant pour qu'on puisse extraire le quartz.

Huit capteurs ont été élaborés :

- Trois d'entre eux, sont revêtus de couche différente d'HMDSO, d'HMDSN et de TEOS, déposée avec une pression de 20Pa.
- Trois autres sont revêtus avec une couche d'HMDSO, mais déposée à des différentes pressions de (5, 30 et 40 Pa).
- Les deux derniers sont revêtus avec des couches composées du monomère HMDSO avec l'O₂, déposées avec une pression de 40 Pa; le premier avec une composition de 50% HMDSO et 50% O₂ et le deuxième avec une composition de 20% HMDSO et 80% O₂.

3. Acquisition des données par les capteurs

Après le revêtement des MCQ par des couches sensibles, on les introduit dans la chambre de détection pour évaluer leurs réponses aux différents COV étudiés.

3.1. Banc de test et d'acquisition des données

Le banc utilisé pour le test et l'acquisition des données est représenté dans la figure II.3.

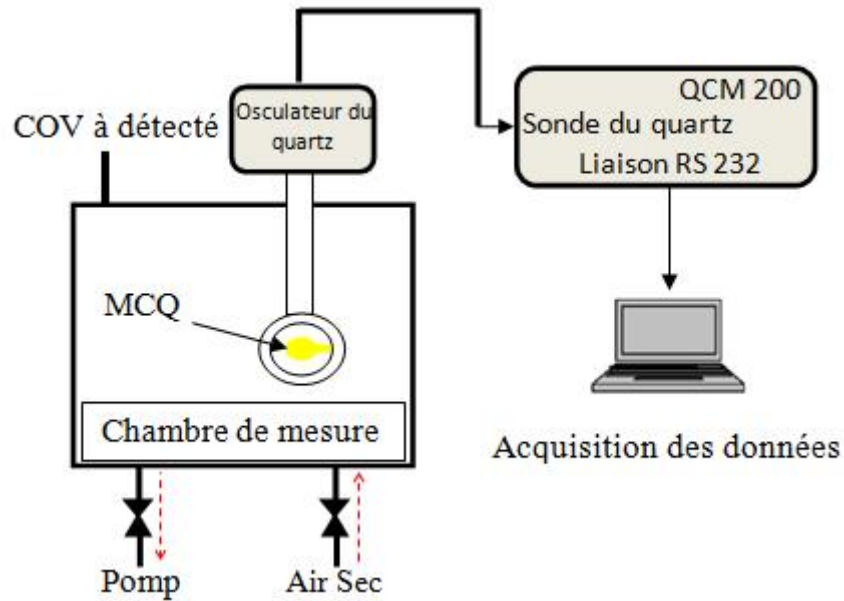


Figure II.3 : Banc de test et d'acquisition des données

Ce banc permet d'évaluer les performances des capteurs et d'enregistrer leurs réponses envers différents COV et leurs mélanges.

Le banc de test se compose de :

- La chambre de mesure : de forme cylindrique étanche en verre d'un diamètre de 165 mm et 165 mm de hauteur, prise en sandwich entre deux plateaux. Le plateau supérieur est percé de deux trous, un trou pour l'introduction du COV et l'autre trou pour le placement du capteur. Les mesures dans la chambre sont effectuées à la température ambiante, pression atmosphérique et une humidité relative de 35%.
- Système de pompage : il est relié au plateau inférieur pour l'évacuation du gaz de la chambre et la purgée avec de l'air sec, à la fin de chaque mesure.
- Appareils de mesure et d'acquisition des données : de type QCM200 relié au capteur, piloté par PC à l'aide du logiciel Labview, permettant de mesurer le décalage en fréquence du capteur.
- Les COV étudiés sont le benzène, le chloroforme et l'éthanol.
- Le capteur placé à l'intérieur de la chambre, présente un décalage de fréquence du aux électrodes en or et à la couche sensible. Pour les mesures, on considère ce décalage comme ligne de base, c'est-à-dire la référence pour le début de chaque mesure.

3.1.1 Acquisition des données pour les COV purs

Pour la détection des COV purs, chaque capteur est exposé à un type de COV (analyte), afin de mesurer sa réponse (Δf). L'analyte est introduit dans la chambre à une concentration donnée, il se diffuse de façon homogène à l'intérieur de la cellule de mesure. A la surface du capteur le processus d'adsorption débute, la microbalance QCM 200 mesure à chaque instant le décalage de fréquence et transmet les données au PC via la communication série RS232. Quant le capteur atteint la saturation, il se stabilise sur cette valeur, représentant sa réponse a cette concentration variant 40 ppm à 200 ppm. Après la mesure de chaque concentration, la chambre est purgée avec de l'air pour désorber l'analyte tout en enregistrant le processus de désorption à chaque instant. La désorption permet de revenir au décalage de fréquence initialement enregistré au début de la mesure. Le retour à cette fréquence, indique qu'aucune liaison chimique ne s'est formée au cours du processus d'adsorption. Ce comportement confirme que l'interaction entre la couche sensible et les molécules de COV est une absorption physique.

3.1.2 Acquisition des données pour les mélanges binaires de COV

Pour la détection des différents mélanges binaires de COV, la procédure suivie est identique à celle de la détection des COV purs. Mais, les COV sont introduits séparément et en même temps pour se mélanger à l'intérieur de la chambre. La réponse enregistrée sur le capteur représente le décalage de fréquence d'un mélange de deux COV à une combinaison de concentration donnée. Les capteurs ont été testés avec différents mélanges binaires de ces trois COV à savoir : le mélange éthanol / chloroforme, le mélange éthanol / benzène et le mélange benzène / chloroforme. Attitre d'exemple la figure II.4 montre les divers combinaisons de concentrations d'un mélange de Chloroforme / Benzène étudiées. Nous fixons la concentration du premier gaz (benzène) à une valeur et nous faisons varier la concentration du second gaz (chloroforme) de 0 à 47, 95, 142 et 189 ppm successivement. Ensuite, le premier gaz est réglé à la concentration suivante et nous faisons varier la concentration du deuxième gaz de 0 à 189 ppm, ainsi de suite.

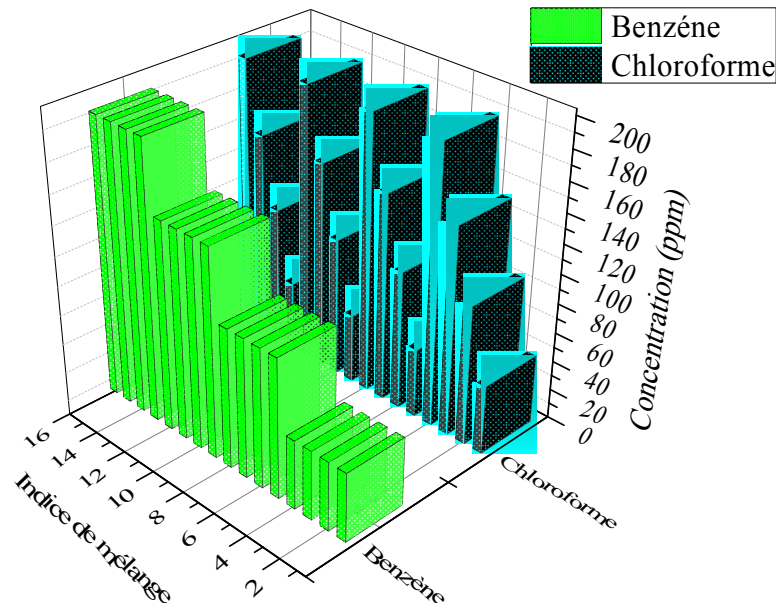


Figure II.4: Combinaisons du mélange binaire

3.2. Etude de la réponse des capteurs

La cinétique de réponse des capteurs (MQC) est représentée sur la figure II.5. Avant l'injection du COV aux conditions initiales, le capteur présente un décalage de fréquence stable considérée comme la ligne de référence. Après injection du COV, la réponse du capteur qui est représentée le décalage en fréquence du quartz augmente rapidement de façon plus ou moins exponentielle, c'est la phase transitoire. Jusqu'à atteindre une réponse stable, c'est la phase statique. Ce paramètre statique est pris en compte pour la réponse des capteurs utilisés, il représente l'amplitude de la réponse temporelle (décalage de fréquence engendré par le COV à une concentration donnée).

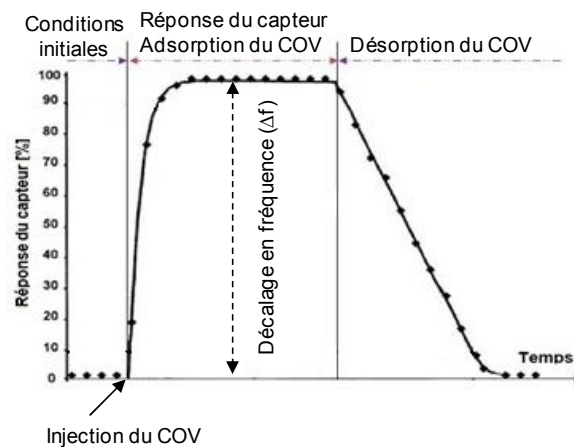


Figure II.5 : Réponse cinétique du capteur

Les valeurs de décalage de fréquence statique des capteurs ont été regroupées dans une matrice (tableau II.1), constituant la base de données pour être analysé par les méthodes de reconnaissances de formes. Cette analyse de la base de données permet de distinguer les différents COV grâce à leur empreinte sur les multicapteurs, afin de classer et/ou de quantifier par la suite de nouveaux échantillons.

Tableau II.1 : Base de données pour la classification et la quantification des COV purs

	Données à expliquer			Variables									
	nature du COV	Indice de concentration	concentration	Capteur 1 HMDSO à 20 Pa	Capteur 2 HMDSN à 20 Pa	Capteur 3 TEOS à 20 Pa	Capteur 4 50% HMDSO 50% O ₂	Capteur 5 20% HMDSO 80% O ₂	Capteur 6 HMDSO à 5 Pa	Capteur 7 HMDSO à 30 Pa	Capteur 8 HMDSO à 40 Pa		
Observations (échantillons)	Ethanol	1	47 ppm	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	
		
		7	189 ppm	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	
	Chloroforme	1	47 ppm	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf
	
		7	189 ppm	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf
Benzène	1	47 ppm	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	
	
	7	189 ppm	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	

De même pour les mélanges de COV, une base de données est créée avec les différents mélanges de COV sous différentes combinaisons de concentration (tableau II.2). L'analyse de la base de données permet de distinguer les différentes combinaisons du mélange binaire des COV grâce à leur empreinte sur les multicapteurs, afin de classer un nouveau mélange et/ou de quantifier les composés de ce mélange.

Tableau II.2 : Base de données pour la classification et la quantification des mélanges binaires de COV

Observations (échantillons)	Données à expliquer			Variables					
	nature du mélange de COV	Indices de mélange	concentration	Capteur 1 HMDSO à 20 Pa	Capteur 2 HMDSN à 20 Pa	Capteur 3 TEOS à 20 Pa	Capteur 4 HMDSO à 5 Pa	Capteur 5 HMDSO à 30 Pa	Capteur 6 HMDSO à 40 Pa
Ethanol / Chloroforme	1	E / C ppm	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf

Chloroforme / Benzène	16	E / C ppm	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf

Benzène / Ethanol	1	C / B ppm	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf

	16	C / B ppm	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf

	1	B / E ppm	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf

	16	B / E ppm	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf	Δf

4. Méthodes d'analyses multivariables

Ils existent différentes méthodes pour analyser les empreintes des COV, chacune d'elles avec un certain degré de réussite. Ces méthodes peuvent être non supervisées (elles ne prennent pas en considération les données à expliquer, juste les valeurs des variables) ou supervisées (elles prennent en considération les données à expliquer et leurs valeurs de mesures)

Les méthodes non supervisées étudiées sont :

- ✓ La classification ascendante hiérarchique (CAH).
- ✓ L'analyse en composante principale (ACP).

Les méthodes supervisées étudiées sont :

- ✓ L'analyse factorielle discriminante (AFD).
- ✓ Machine à vecteur de support (MVS).
- ✓ Les réseaux de neurones artificiels (RNA).

4.1. Classification ascendante hiérarchique (CAH)

La classification ascendante hiérarchique (CAH) est une méthode de classification itérative non supervisée. Son principe consiste à regrouper les observations en classe de façon hiérarchique selon leur similitude. En calculant la distance entre les observations, elle

regroupe celles qui se rapprochent de plus en plus en petites classes qui s'agrandissent à chaque itération [10]. Les observations qui sont les échantillons de COV dans notre cas d'étude, sont définies par les variables qui sont les capteurs. Le calcul de la distance (d) entre les observations se fait par la formule suivante.

$$d^2(x_k, x_l) = \sum_{j=1}^p (x_{jk} - x_{jl})^2 \tag{EQ. II. 1}$$

x : est la valeur de l'échantillon pour chaque capteur, p : est le nombre de capteurs.

Elle est dite ascendante parce qu'elle débute de chaque observation pour remonter au regroupement de toutes les observations. Elle donne un résultat sous forme d'arbre hiérarchique ou dendrogramme, qui montre la liaison entre les différentes classes. Aussi, grâce à la hauteur de ses branches, on peut connaître le niveau de proximité et de regroupement des observations (Figure II.6). On peut alors choisir à quel niveau on tronque l'arbre, ce niveau dépend soit des contraintes de l'utilisateur (l'utilisateur sait combien de classes il veut obtenir), soit des critères plus objectifs.

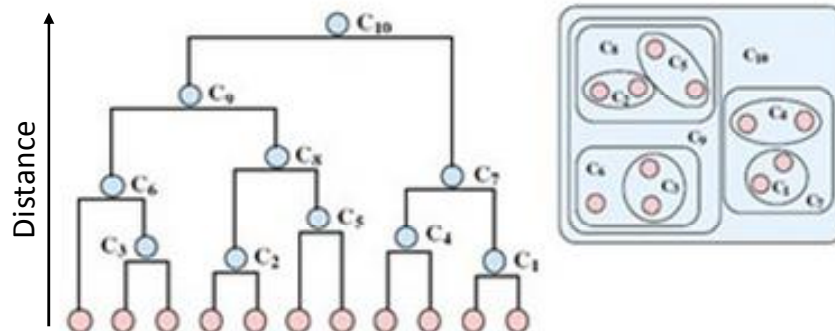


Figure II.6 : Dendrogramme de la classification ascendante hiérarchique

Description de l'algorithme de la méthode :

Au début, on considère que le nombre de classes est égal au nombre d'observations (échantillons de COV). La première étape consiste à mesurer toutes les distances entre tous les échantillons, pour identifier les deux échantillons les plus proches. On les regroupe par la suite en une classe de deux échantillons. Maintenant, c'est la distance entre classes qu'il s'agit de mesurer pour regrouper les deux plus proches classes (qu'elles soient constituées d'un ou plusieurs échantillons). Elle se fait par la mesure entre leurs centres de gravité, pondérée par le produit du nombre d'échantillons dans chaque classe et divisée par la somme. L'algorithme se développe pas à pas, jusqu'à ce que tous les échantillons soient regroupés en une seule et

unique classe, à un moment il faut arrêter l'algorithme, ce qui définira le nombre de classes et leurs compositions (figure II.7).

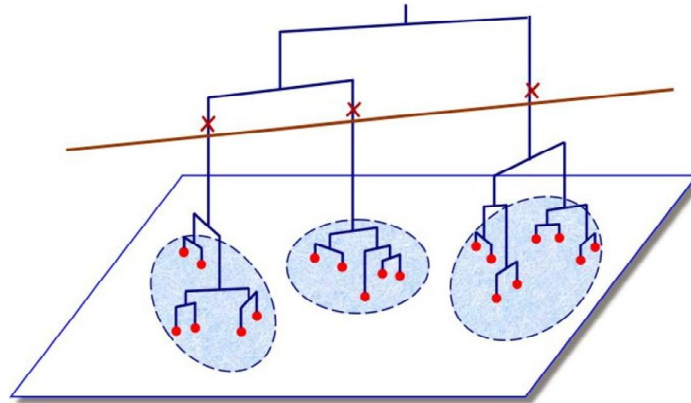


Figure II.7 : Classification ascendante hiérarchique

4.2. Analyse en composantes principales (ACP)

L'analyse en composantes principales (ACP) basée sur l'analyse factorielle descriptive est une méthode non supervisée. Le but principal est de résumer l'ensemble d'une matrice complexe de données de tailles quelconques en une représentation graphique sur deux ou trois axes principaux. Elles seront projetées dans ce nouveau plan en fonction de la proximité de leurs réponses aux variables [11]. Bien sûr, ce résumé engendre des pertes d'informations afin de gagner en lisibilité et en pertinence.

Cette méthode identifie les axes de variation les plus importants appelés composantes principales (CPs). Le problème est alors de trouver les n CP (dans un nombre de dimensions plus petites) qui expliquent au mieux la plus grande quantité d'informations d'origine. Les CPs sont obtenues par une combinaison linéaire avec les variables (capteurs) [12], donc le nombre de CPs est égale au nombre de capteurs. Cependant, les CPs sont ordonnées de manière à ce que la première CP représente une plus grande information de variance, suivie par la deuxième CP et ainsi de suite.

Cette méthode détecte et regroupe les observations qui présentent des ressemblances, dans un diagramme de dispersion des observations. Ainsi les nouvelles observations, exprimées par les mêmes variables, seront projetées dans ce diagramme par rapport à leurs similitudes avec les observations déjà représentées. Elle détecte aussi les relations entre les variables, dans un cercle de corrélation.

Description mathématique de l'ACP :

1. Préparation des données pour le traitement (centrage et réduction) : Les informations originales stockées dans une matrice (M) subissent une réduction par la moyenne et un centrage par l'écart type.

$$M = \begin{bmatrix} X_{1,1} & \cdots & X_{1,M} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{N,1} & \cdots & X_{N,M} \end{bmatrix} X_{ij} \quad \text{MAT. II. 1}$$

Où X_{ij} : la valeur de l'observation (échantillon de COV) i pour une variable (capteur) j .

La moyenne (\bar{X}_j) de chaque variable pour la réduction est :

$$\bar{X}_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_{ij} \quad \text{EQ. II. 2}$$

Où N : est le nombre d'échantillon de COV.

L'écart-type ($\sigma(X_j)$) de chaque variable pour le centrage est :

$$\sigma(X_j) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=0}^N (X_i - \bar{X}_j)^2} \quad \text{EQ. II. 3}$$

La matrice réduite par la moyenne est (\bar{M}) :

$$\bar{M} = \begin{bmatrix} X_{1,1} - \bar{X}_1 & \cdots & X_{1,M} - \bar{X}_M \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{N,1} - \bar{X}_1 & \cdots & X_{N,M} - \bar{X}_M \end{bmatrix} \quad \text{MAT. II. 2}$$

La matrice centrée réduite est (\tilde{M}) :

$$\tilde{M} = \begin{bmatrix} \frac{X_{1,1} - \bar{X}_1}{\sigma(X_1)} & \cdots & \frac{X_{1,M} - \bar{X}_M}{\sigma(X_M)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{X_{N,1} - \bar{X}_1}{\sigma(X_1)} & \cdots & \frac{X_{N,M} - \bar{X}_M}{\sigma(X_M)} \end{bmatrix} \quad \text{MAT. II. 3}$$

2. Calcul de la matrice de covariance (Cov) :

$$Cov = \bar{M}^t * D * \bar{M} \quad \text{EQ. II. 4}$$

3. Calcul de la matrice de corrélation (Cor) :

$$Cor = \tilde{M}^t * D * \tilde{M} \quad \text{EQ. II. 5}$$

$$D = \begin{bmatrix} 1/N & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 1/N \end{bmatrix} \quad \text{MAT. II. 4}$$

4. Calcul des valeurs propres de la matrice de corrélation ou la matrice de covariance (Co) selon le choix (diagonalisation) : calcul du déterminant

$$\text{Det}(Co - \lambda * I_N) = 0 \quad \text{EQ. II. 6}$$

Où λ : les valeurs propres, I_N : la matrice identité de N dimension et N : les dimensions de la matrice carrée de Co

5. Calcul des vecteurs propres $v_n = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_j \end{pmatrix}$ par la formule suivante :

$$(Co - \lambda_n * I_N) * v_n = 0 \quad \text{EQ. II. 7}$$

6. Calcul des coordonnées de la matrice des observations (CP) dans les CPs pour le diagramme de dispersion.

$$CP = \tilde{M} * v_n \quad \text{EQ. II. 8}$$

La plus grande valeur propre avec son vecteur propre correspond à la première CP1 et la deuxième valeur propre suivante avec son vecteur propre correspond à la deuxième CP2 et ainsi de suite. Les deux CPs correspondent aux deux plus grandes valeurs propres ou aux deux vecteurs propres et sont retenues pour la représentation en deux dimensions. Pour une représentation en trois dimensions on retient les trois premières CPs.

Le taux de variance de chaque CP est calculé en pourcentage selon τ_k (la qualité de la représentation)

$$\tau_k = \frac{\sum_{i=1}^k \lambda_k}{N} * 100\% \quad \text{EQ. II. 9}$$

Où N : est le nombre total des valeurs propres

7. Calcul des coordonnées de la matrice des variables (CC) dans les CPs pour Le cercle de corrélation :

$$CC = v_n * \sqrt{\lambda_n} \quad \text{EQ. II. 10}$$

On ne retient que les deux plus grandes CPs pour une représentation graphique des variables.

Représentations graphiques :

Comme nous l'avons expliqué au début, l'ACP est une analyse graphique. Cette étape est la plus importante de ce processus, elle permet d'avoir rapidement un aperçu des données originales dans son résumé. L'ACP se compose de deux types de graphe :

- Le diagramme de dispersion :

Ce type de graphe permet de représenter les observations, dans notre cas les échantillons de COV, dans un plan de deux dimensions de CPs (figure II.8). Cette représentation montre la situation de chaque échantillon par rapport aux CPs, et donc

permet d'identifier les regroupements entre les COV. Dans ce plan, les proximités entre les échantillons s'interprètent en termes de similitudes [13].

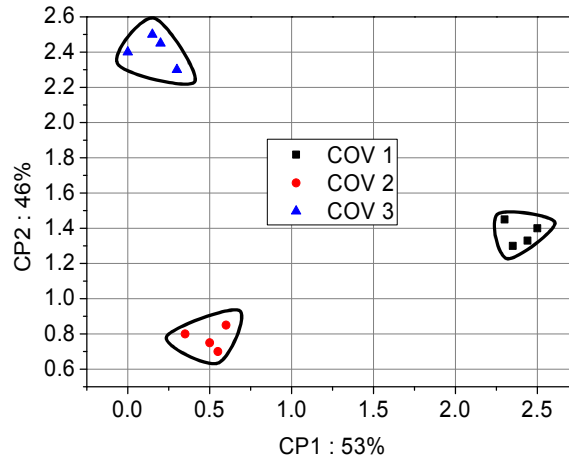


Figure II.8 : Diagramme de dispersion des observations de l'ACP

➤ Le cercle de corrélation :

Ce type de graphique permet de représenter les variables, dans notre cas les capteurs, dans un cercle de corrélation d'axes factoriels à deux CPs d'un rayon unitaire (figure II.9). Ce type de graphique montre quelles CPs expliquent mieux les variables (capteurs), les relations existantes entre les variables et la force de ces relations.

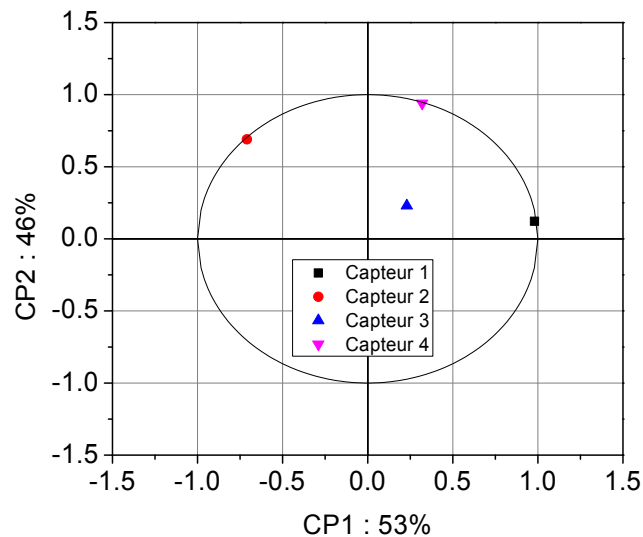


Figure II.9 : Cercle de corrélation des capteurs de l'ACP

L'ACP peut être utilisé comme une étape préliminaire à d'autres méthodes supervisées, tels que les réseaux de neurones. En effet, comme elle traite des données de tailles quelconques et les résume en CPs, on peut effectuer un prétraitement des données avec l'ACP avant d'appliquer les réseaux de neurones [14-15].

4.3. Analyse factorielle discriminante (AFD)

L'analyse factorielle discriminante (AFD) basée sur l'analyse factorielle est une méthode supervisée à la fois descriptive et prédictive, elle est une variante de l'ACP. Cette méthode consiste à regrouper les observations en un certain nombre de classes prédéfinies à l'avance [16]. Comme cette méthode est une variante de l'ACP, elle garde le résumé des données initiales afin de les représenter sur deux ou trois axes principaux, c'est l'aspect descriptif comme celui de l'ACP. Cette méthode prend en considération les observations et leur type de classe, c'est à dire la nature du COV de l'échantillon.

Donc son but, est d'essayer de séparer au mieux les classes qui ont été prédéfinies à l'avance. Elle nous permet donc de savoir si ces classes sont suffisamment distinctes entre elles et quels critères permettent cette distinction. Pour cela, les différences au sein d'une classe sont minimisées alors que les différences entre les classes sont maximisées [17]. Ainsi l'introduction de nouveaux échantillons, seront classés dans ces classes selon leurs similitudes avec ces derniers, c'est l'aspect prédictif. Dans cette méthode le nombre de facteurs discriminants est égal au nombre de classes moins une, c'est à dire avec trois classes à discriminer on a deux facteurs discriminants.

Description mathématique de l'AFD :

1. Calcul de la matrice de variance covariance totale (T) qui se décompose comme suit :

$$T = W + B \quad \text{EQ. II. 11}$$

Où B : est la matrice interclasse (la variance covariance des moyennes) et W : est la matrice intraclasse (la moyenne des variances covariance)

$$T = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_j)^t * (x_i - \bar{x}_j) \quad \text{EQ. II. 12}$$

$$B = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^k n_k (\bar{x}_k - \bar{x}_j)^t * (\bar{x}_k - \bar{x}_j) \quad \text{EQ. II. 13}$$

$$W = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^k \sum_{i=1}^{n_k} (x_i - \bar{x}_k)^t * (x_i - \bar{x}_k) \quad \text{EQ. II. 14}$$

Où n : est le nombre d'échantillons de COV total, k : le nombre de classes ou groupes, n_k : le nombre d'échantillons dans la classe (échantillons d'un seul type de COV), x_i : est l'échantillon, \bar{x}_k : est la moyenne de tous les échantillons de chaque variable, \bar{x}_j : est la moyenne des échantillons de chaque classe de chaque variable.

2. la diagonalisation de la matrice (In) :

$$In = T^{-1} * B \quad \text{EQ. II. 15}$$

3. Calcul des valeurs propres (λ) par le déterminant :

$$\text{Det}(In - \lambda * I_N) = 0 \quad \text{EQ. II. 16}$$

4. Calcul des vecteurs propres (v) :

$$(In - \lambda_n * I_N) * v_n = 0 \quad \text{EQ. II. 17}$$

5. Calcul des coordonnées des observations (F) dans les facteurs :

$$F = \bar{M} * T^{-1} * v \quad \text{EQ. II. 18}$$

Où M : est la matrice initiale réduite par la moyenne.

6. Calcul des coordonnées des variables (F') dans les facteurs :

$$F' = v_n * \sqrt{\lambda_n} \quad \text{EQ. II. 19}$$

Représentation graphique :

➤ Le diagramme de dispersion

Ce type de graphe permet de représenter les échantillons de COV, dans un plan à deux dimensions (figure II.10). Cette représentation montre la situation de chaque classe, et donc de pouvoir identifier les regroupements entre les COV.

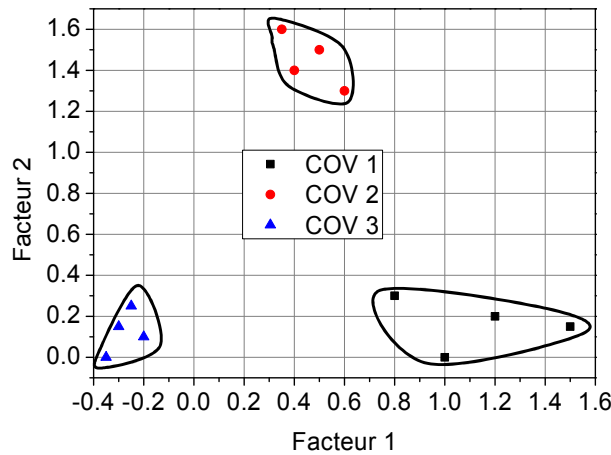


Figure II.10 : Diagramme de dispersion des classes de l'AFD

L'aspect prédictif de la méthode :

Afin d'affecter un nouvel échantillon inconnu à une classe de COV dans le diagramme de dispersion défini dans la phase de description, nous pouvons citer deux méthodes de prédiction. La méthode d'affectation selon la distance de « Mahalanobis » et la méthode d'affectation « bayésien » [18].

➤ La méthode basée sur la distance de « Mahalanobis » est une méthode purement géométrique. Afin de l'appliquer, nous calculons le centre de gravité des classes

définies par l'AFD lors de la phase descriptive, et nous affectons le nouvel échantillon à la classe qui présente une faible distance entre son centre de gravité et l'échantillon.

- La méthode « bayésien » est basée sur les probabilités, dans lequel nous calculons les probabilités d'appartenance à chaque classe. Puis nous affectons le nouvel échantillon de COV à la classe où la probabilité est maximale.

4.4. Machine à vecteurs de support (MVS)

Les machines à vecteurs de support (MVS) sont une méthode d'apprentissage supervisée. Cette méthode était utilisée au début pour la séparation de deux classes (deux COV), ensuite elle a été généralisée pour les multiclassés (plusieurs COV). Nous allons aborder d'abord l'étude sur les MVS bi classes pour mieux comprendre les principes de base après la généralisation sur les MVS multiclassés. Pour la simplification, l'étude se fait avec deux variables (deux capteurs) dans une représentation à deux axes, où chaque axe représente une variable.

MVS bi classe :

Cette méthode se base sur la recherche d'un hyperplan optimale séparateur qui sépare deux classes, avec une marge maximale entre les observations les plus proches de chaque classe [19]. L'hyperplan optimale ou appelé encore classifieur est déterminé grâce aux vecteurs de supports, ces derniers sont extraits des observations (échantillons de COV) périphériques entre les classes de COV (figure II.11). On trouve deux types de classifieur selon la complexité du problème, le classifieur linéaire pour une séparation facile entre les classes et le classifieur non linéaire pour une séparation difficile entre les classes [20].

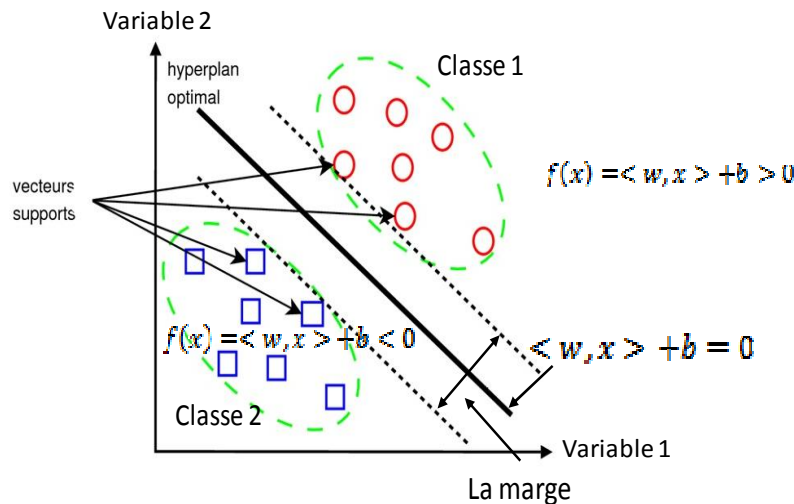


Figure II.11 : Classification linéaire d'une MVS bi classe à deux variables

➤ *Classifieur linéaire*

Le classifieur est dit linéaire lorsque les deux classes sont bien distinctes entre elles, et séparables linéairement. Dans ce cas, la formule de sa fonction est linéaire.

$$f(x) = \langle w, x \rangle + b = \sum_{i=1}^n (\langle w_i, x \rangle) + b \quad \text{EQ. II. 20}$$

Où w : est le vecteur de la pente de l'hyperplan (il est perpendiculaire à l'hyper plan), b : est le biais, qui permet la translation de l'hyperplan parallèlement, x : est l'observation à classer (échantillons de COV), w_i : sont les vecteurs perpendiculaires au vecteur de support, n : est le nombre de vecteurs de support et $\langle \rangle$ Le produit scalaire.

La maximisation de la marge revient à résoudre le problème dual par l'introduction des multiplicateurs de Lagrange [21] :

$$w = \sum_{i=1}^n \alpha_i * y_i * x_i \quad \text{EQ. II. 21}$$

Ainsi l'équation (EQ.II.20) devient

$$f(x) = \sum_{i=1}^n (\alpha_i * y_i \langle x, x_i \rangle) + b^* \quad \text{EQ. II. 22}$$

Où α_i : sont les multiplicateurs de Lagrange qui sont non nuls seulement pour les observations des vecteurs de support, y_i : sont les classe de chaque vecteur de support, x_i : sont les observations des vecteurs de support et b^* : est la valeur optimale de b dans le problème dual.

Donc $f(x)$ c'est la classe d'affectation de notre nouvel échantillon, si elle est supérieure à zéro c'est à dire que l'observation ou l'échantillon appartient à la première classe, sinon l'échantillon appartient à la deuxième classe.

➤ *Classifieur non linéaire :*

Le classifieur est dit non linéaire lorsque les deux classes se chevauchent donc inséparables linéairement, c'est le problème de la majorité des cas réels. L'idée est d'augmenter les dimensions de l'espace initial à l'aide d'une fonction non linéaire ϕ [22]. L'espace obtenu est appelé espace caractéristique de Hilbert ou espace de redescription, cet espace est virtuel, il nous permet de trouver l'hyperplan séparateur linéairement [23] pour revenir à la représentation sur deux axes avec cet hyperplan (figure II.12). Ce qui reste à faire est de résoudre le problème de (EQ.II.22) dans le nouvel espace en remplaçant $\langle x, x_i \rangle$ par $\langle \phi(x), \phi(x_i) \rangle$, ce produit scalaire se calcul par la fonction noyau définie par :

$$k(x, x_i) = \langle \phi(x), \phi(x_i) \rangle \quad \text{EQ. II. 23}$$

Donc l'équation (EQ.II.22) devient :

$$f(x) = \sum_{i=1}^n (\alpha_i * y_i * k(x, x_i)) + b^* \tag{EQ. II. 24}$$

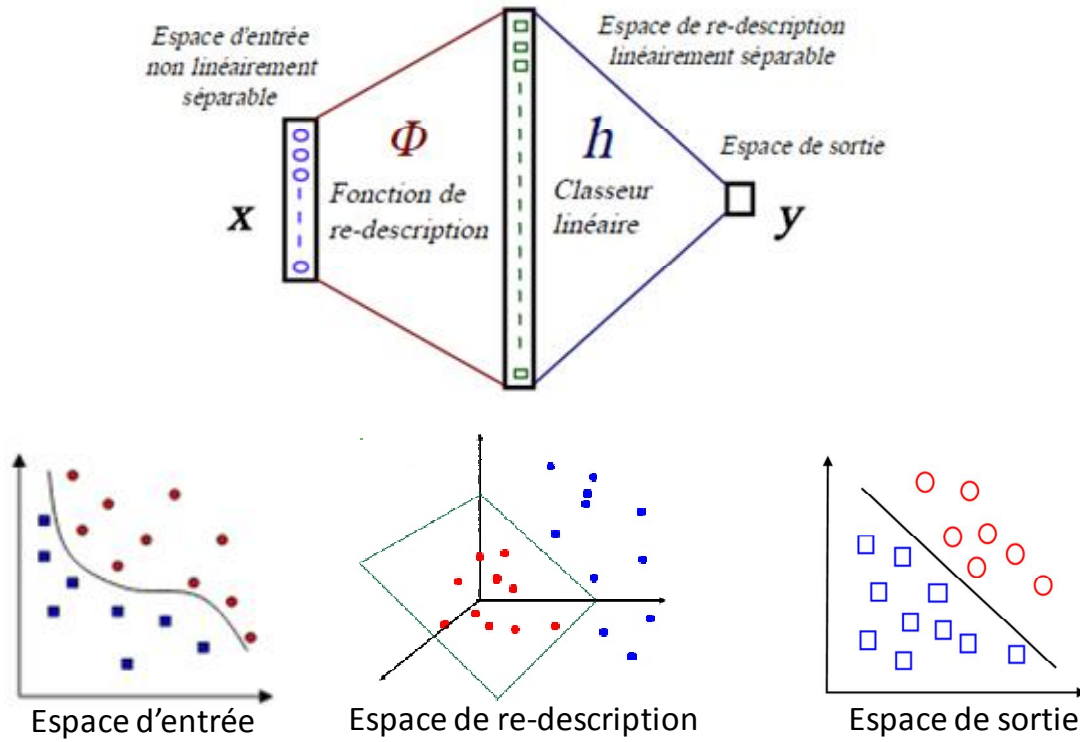


Figure II.12 : Classification non linéaire d'une MVS bi classe à deux variables

L'utilisation du noyau permet l'introduction de non linéarité sans modifier la complexité du problème. Il existe une famille de noyau approprié aux MVS et il revient à l'utilisateur d'effectuer des tests pour déterminer le noyau qui convient le mieux pour son application. Les noyaux les plus utilisés sont [24] :

- Le noyau linéaire : $k(x, x_i) = \langle x, x_i \rangle$ EQ. II. 25

- Le noyau polynomial : $k(x, x_i) = (c + \langle x, x_i \rangle)^d$ EQ. II. 26

Où c : est une constante et d : est le degré du polynôme.

- Le noyau gaussien : $k(x, x_i) = \exp\left(-\frac{\|x-x_i\|^2}{2\sigma^2}\right)$ EQ. II. 27

Où σ : est un paramètre à définir.

- Le noyau sigmoïde (tangente hyperbolique) :

$$k(x, x_i) = \tanh(a \langle x, x_i \rangle - b) \tag{EQ. II. 28}$$

Où a et b : sont des constantes.

- Le noyau RBF (Radial Basic Fonction) : $k(x, x_i) = \exp(-\gamma|x - x_i|^2)$ EQ. II. 29

Où γ : est un paramètre à définir.

MVS multiclassées :

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la classification de plusieurs classes [25-26] :

- Un contre un : Cette méthode consiste à distinguer par un classifieur chaque classe d'une autre, c'est à dire de construire un classifieur pour chaque deux classe, de ce fait on a $\frac{N*(N-1)}{2}$ classifieurs. Donc on a $N*(N-1)$ une comparaison qui se fait entre deux classes à la fois (classe 1 vs classe 2, classe 2 vs classe 3...). Le classement se fait par le vote majoritaire.
- Un contre tous : Cette méthode consiste à distinguer avec un classifieur chaque classe des autres classes, c'est à dire construire autant de classifieur que de classes. La comparaison se fait entre une classe et toutes les autres classes (classe 1 vs les autres classes restantes, classe 2 vs les autres classes restantes...).

4.5. Réseaux de neurones artificiels (RNA)

Les réseaux de neurones artificiels (RNA) sont une méthode d'apprentissage supervisée. Ils sont inspirés par des études sur le cerveau humain et connus pour être un modèle de comportement universel [27]. Dans le but est de prédire le résultat d'un modèle [28]. Les réseaux de neurones sont caractérisés par trois propriétés : leurs structures, leurs fonctions d'activation et leurs méthodes d'apprentissage pour la prédiction des nouvelles données.

Structure du réseau de neurones :

L'élément principal du RNA est le neurone lui-même, ces neurones sont interconnectés entre eux selon une architecture bien définie par des liaisons synaptiques (W). Ces liaisons permettent la réception et l'envoi des données en provenance d'autres neurones. Ce réseau est organisé sous forme de couche, dans chaque couche on trouve plusieurs neurones, chaque couche dépend de la couche précédente. Une couche d'entrée contenant les données des variables, comporte autant de neurones qu'il y a de capteurs. Une couche de sortie contenant les résultats, comporte autant de neurones qu'il y a des données à expliquer, c'est à dire les COV à identifier ou quantifier. Entre ces deux couches, on trouve une couche cachée (hidden layer) avec un nombre de neurones ajustables selon la complexité du problème [29] (figure II.13). Le réseau de couches est appelé ainsi perceptron à multicouche ou MLP (multilayer perceptron).

L'information se propage de la couche d'entrée vers la couche de sortie en transitant par une couche cachée. La valeur de chaque neurone est une combinaison linéaire des neurones de la couche précédente affectée par les poids synaptiques (W_{ij}). Le terme biais (B_i) peut être

ajouté [30]. Le résultat de la combinaison linéaire est transformé par une fonction d'activation appliquée par l'utilisateur (figure II.14).

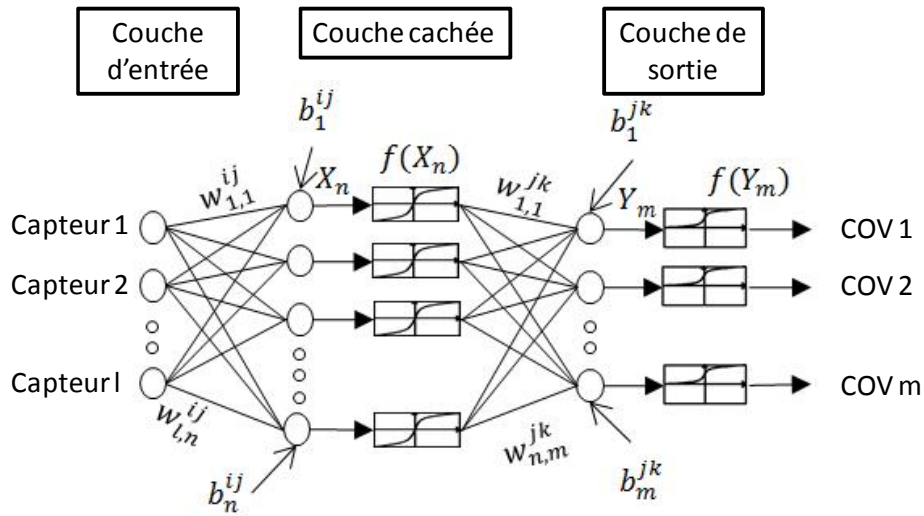


Figure II.13 : Structure MLP du réseau de neurones

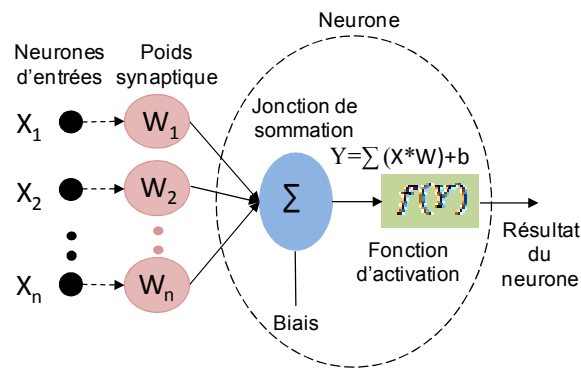


Figure II.14 : Principe de calcul dans un neurone

Nous pouvons calculer la sortie du réseau de neurones comme suit, selon la figure II.14 :

$$COV_m = f(Y_m) = f(b_m^{jk} + \sum_{j=1}^n (w_{j,m}^{j,k} * f(X_j))) \tag{EQ. II. 30}$$

Avec :

$$X_n = b_n^{i,j} + \sum_{i=1}^l (w_{i,n}^{i,j} * capteur_i) \tag{EQ. II. 31}$$

Où

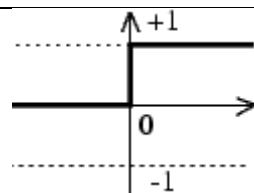
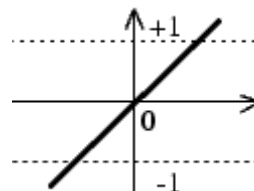
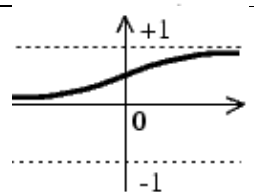
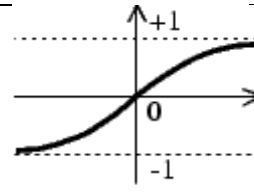
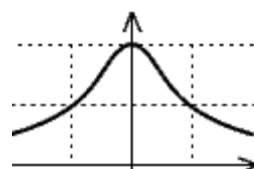
- $f(Y_m)$: est la valeur de sortie du neurone m.
- b_m^{jk} et $w_{j,m}^{j,k}$: sont les biais et les poids synaptiques entre la couche cachée et la couche de sortie.

- $f(X_j)$: est la valeur de sortie du neurone de la couche cachée.
- $b_n^{i,j}$ et $w_{i,n}^{i,j}$: sont les biais et les poids synaptiques entre la couche d'entrée et la couche cachée.
- l : est le nombre de neurones de la couche d'entrée, n : est le nombre de neurones de la couche cachée et m : est le nombre de neurones de la couche de sortie.

Fonction d'activation :

Plusieurs types de fonction d'activation peuvent être utilisés [31] (tableau II.3) selon la complexité du problème, ces fonctions peuvent être linéaires pour un problème simple ou non linéaire pour des problèmes complexes, ce qui va donner un caractère non linéaire au réseau de neurones. La fonction d'activation est la même dans toute la couche, chaque couche peut avoir une fonction différente.

Tableau II.3 : Les différentes fonctions d'activation du neurone

Nomination de la fonction d'activation	Représentation	$f(x)$
Fonction Seuil		$f(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < 0 \\ 1 & \text{si } x \geq 0 \end{cases}$
Fonction Identité		$f(x) = x$
Fonction Sigmoidale		$\frac{1}{(1 + e^{-x})}$
Fonction Tangente hyperbolique		$\frac{2}{(1 + e^{-2x}) - 1}$
Fonction Gaussien		$\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$

Apprentissage du réseau et prédiction :

L'apprentissage est une phase essentielle du développement d'un réseau de neurones durant laquelle, le comportement du réseau est modifié jusqu'à l'obtention du comportement désiré. Elle consiste à déterminer les valeurs optimales des coefficients synaptiques et des biais, afin de minimiser l'erreur entre la sortie du réseau (Y) et la valeur désirée (Y'). Pour se faire, on utilise des algorithmes d'optimisation qui permettent d'atteindre une convergence vers une approximation des sorties attendues. Ces algorithmes modifient à chaque itération les valeurs des w et b, en rétropropagant l'erreur dans le réseau de la sortie vers l'entrée [32] (figure II.15). L'initialisation des w et b se fait aléatoirement.

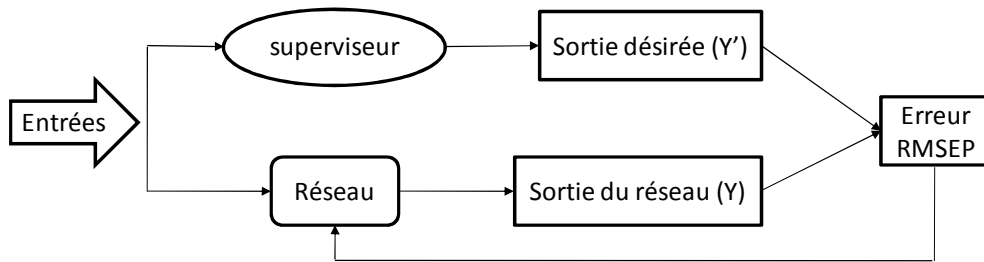


Figure II.15 : Principe de la rétropropagation de l'erreur

Différents algorithmes peuvent être utilisés [33], ils sont choisis par l'utilisateur. On peut citer quelques algorithmes de rétropropagation comme l'algorithme du conjugué du gradient, descente du gradient ou encore l'algorithme de Broyden fletcher golfarb shannon quasi newton (BFGS QN). L'algorithme de BFGS QN est le plus performant pour l'apprentissage du réseau de neurones, c'est l'un des algorithmes les plus rapides en convergence comparé au conjuré du gradient et à la descente gradient. Le calcul des nouveaux poids synaptiques par cet algorithme se fait par l'équation suivante [34] :

$$\vec{W}(k) = \vec{W}(k - 1) - \vec{H}(k)^{-1} * \vec{g}(k) \tag{EQ. II. 32}$$

Avec :

$$\vec{g}(k) = \frac{\partial E(\vec{W})}{\partial \vec{W}(k)} \quad \text{and} \quad \vec{H}(k) = \frac{\partial^2 E(\vec{W})}{\partial \vec{W}(k)^2} \tag{EQ. II. 33}$$

Où $E(\vec{W})$: est l'erreur à la valeur actuelle des poids synaptiques et des biais.

Afin de quantifier le degré d'apprentissage, la fonction d'erreur est notamment utilisée. La plus couramment utilisée et la racine carré de la moyenne des carrés des erreurs (RMSEP, Route mean square error of prediction) [35]. L'erreur va décroître et le modèle sera plus précis au fur et à mesure de l'apprentissage.

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_i^n (Y_i - Y'_i)^2}{n}} \quad EQ. II. 34$$

Où n : est le nombre de neurones de la couche de sortie.

Une fois l'apprentissage achevé, c'est à dire l'erreur RMSEP a suffisamment diminuée, les coefficients synaptiques et les biais sont déterminés. Le réseau est utilisé pour la prédiction des nouvelles données à partir des variables d'entrées.

5. CONCLUSION

Dans ce deuxième chapitre, nous avons présenté le banc d'élaboration des capteurs par plasma et la technique de dépôt par PECVD, ainsi que les différents monomères organosilicés utilisés comme couches sensibles dans le dépôt. Nous avons ensuite présenté le banc de test pour l'évaluation des capteurs (MQC) sous différents COV et leurs mélanges binaires, pour l'acquisition et l'enregistrement d'une base de données des différentes empreintes de ces COV et leurs mélanges. Afin de les analyser par les méthodes d'analyse multivariées décrites, on a utilisé cinq différentes méthodes, chacune avec un degré de réussite.

Ainsi dans le chapitre suivant, nous allons présenter et discuter les résultats obtenus de l'évaluation des MQC par les COV purs, de l'étude des différentes empreintes de ces COV, et de leurs analyses par ces cinq méthodes, afin de comparer le degré de réussite de chaque méthode pour la discrimination et la quantification de ces COV.

6. Références bibliographiques :

- [1]. A. Bellel, S. Sahli, P. Raynaud, Y. Segui, Z. Ziari, D. Eschaich, G. Dennler, "Improvement of the polyimide surface wettability using SiO_x films deposited in a DCER reactor from HMDSO/O₂ mixtures", *Plasma Processes and Polymers* 2 (8), (2005), pp.586-594.
- [2]. M.R. Wang, Rusli, M.B. Yu, N. Babu, C.Y. Li, K. Rakesh, "Low dielectric constant films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition from trimethylsilane", *Thin Solid Films* 462-463, (2004), pp.219-222.
- [3]. M. Konuma, "Film Deposition by Plasma Techniques", Berlin: Springer-Verlag Ed, (1992).
- [4]. H. Yasuda, "Plasma Polymerisation", Orlando: Academic Press, (1985).
- [5]. A. Grunenwald, "Dépôt et caractérisation de couches minces diélectriques poreuses à porosité ordonnée obtenues par voies sol-gel et plasma", thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Montpellier, (2011).
- [6]. J. Young-Yeon, H. Yong-Cheol, L. Suck-Hyun, K. Sung-Dae, K. Sang-Sik, "Formation of super-hydrophobic and water-repellency surface with Hexamethyldisiloxane (HMDSO) coating on polyethyleneterephthalate fiber by atmospheric pressure plasma polymerization", *Surface & Coatings Technology* 202, (2008), pp.5663–5667.
- [7]. M. Walker, F. Meermann, J. Schneider, K. Bazzoun, J. Feichtinger, A. Schulz, J. Krqger, U. Schumacher, "Investigations of plasma polymerized barrier films on polymeric materials", *Surface & Coatings Technology* 200, (2005), pp.947– 952.
- [8]. G. Dennler, "Dépôts PECVD de composés de silicium sur polymères : étude de la première phase des dépôts", Thèse de doctorat, École polytechnique de Montréal, Montréal, (2002).
- [9]. C. Vallée, "Dépôt à basse température de couches minces d'oxyde de silicium élaborées en plasma oxygène/organosilicié dans un réacteur hélicon", Thèse de doctorat, Université de Nantes, Nantes, (1999).
- [10]. A.K. Jain, M.N. Murty, P.J. Flynn, "data clustering: a review", *ACM computer surveys* 31, (1999), pp.264-323.
- [11]. Y. Yin, X. Tian, "Classification of Chinese drinks by a gas sensors array and combination of the PCA with Wilks distribution," *Sensors and Actuators B* 124, (2007), pp. 393–397.

-
- [12]. D. Meng, Q. Zhao, Z. Xu, "improve robustness of sparse PCA by L1-norm maximization", *Pattern Recognition* 45 (1), (2012), pp.487-497.
- [13]. J.P. Crauser, Y. Harvatopoulos, P. Sarnin, "Guide pratique d'analyse des données", Paris : les éditions d'organisation, (1989).
- [14]. K.D. Mitzner, J. Sternhagen, D.W. Galipeau, "Development of a micromachined hazardous gas sensor array", *Sensors and Actuators B* 93, (2003), pp.92-99.
- [15]. M. Aleixandre, I. Sayago, M.C. Horrillo, M.J. Fernández, L. Arés, "Analysis of neural networks and analysis of feature selection with genetic algorithm to discriminate among pollutant gas", *Sensors and Actuators B* 103, (2004), pp.122-128.
- [16]. J.M. Romeder, "Méthodes et programmes d'analyse discriminante", Paris : Edition Dunod, (1973).
- [17]. Y.B. Monakhova, R. Godelmann, T. Kuballa, S.P. Mushtakova, D.N. Rutledge, "Independent components analysis to increase efficiency of discriminant analysis methods (FDA and LDA): Application to NMR fingerprinting of wine", *Talanta* 141, (2015), pp.60-65.
- [18]. B. Dubuisson, "Diagnostic et reconnaissance de formes", Paris : Edition Hermes, (1990).
- [19]. V. Kecman, "Learning and Soft Computing, Support Vector Machines, Neural Networks and Fuzzy Logic Models", MA, USA: The MIT Press Cambridge, (2001).
- [20]. E. Mayoraz, E. Alpaydin, "Support vector machines for multi-class classification," *Engineering Applications of Bio-Inspired Artificial Neural Networks*, (1999), pp.833-842.
- [21]. G. Li, J. You, X. Liu, "Support Vector Machine (SVM) based prestack AVO inversion and its applications", *Journal of Applied Geophysics* 120, (2015), pp.60-68.
- [22]. G. Zhai, J. Chen, S. Wang, K. Li, L. Zhang, "Material identification of loose particles in sealed electronic devices using PCA and SVM", *Neurocomputing* 148, (2015), pp.222-228.
- [23]. B. Schölkopf, A.J. Smola, "Learning with kernels: Support Vector Machines, Regularization, Optimization, and Beyond", MA, USA: MIT Press Cambridge, (2002).
- [24]. N.Y. Deng, Y.J. Tian, "The new method of data mining in: Support Vector Machine", Pekin: Science Press, (2004).
- [25]. C. Jing, J. Hou, "SVM and PCA based fault classification approaches for complicated industrial process", *Neurocomputing* 167, (2015), pp.636-642.

- [26]. C.W. Hsu, C.J. Lin, "A comparison of methods for multiclass support vector machines", IEEE Transaction on Neural Network 13, (2002), pp.415–425.
- [27]. M. Pardo, G. Faglia, G. Sberveglieri, M. Corte, F. Masulli, M. Riani, "A time delay neural network for estimation of gas concentrations in a mixture," Sensors and Actuators B 65, (2000), pp. 267–269.
- [28]. G. Dreyfus, J. M. Martinez, M. Samuelides, M. B. Gordon, F. Badran, S. Thiria, L. Héroult, "Réseaux de neurones : Méthodologies et Applications", Paris : Editions Eyrolles, (2002).
- [29]. M.E. Korkmaz, L. Gumusel, B. Markal, "Using artificial neural network for predicting performance of the Ranque–Hilsch vortex tube", International Journal of Refrigeration 35 (6), (2012), pp.1690-1696.
- [30]. H. Singh, V.B. Raj, J. Kumar, U. Mittal, M. Mishra, A.T. Nimal, M.U. Sharma, V. Gupta, "Metal oxide SAW E-nose employing PCA and ANN for the identification of binary mixture of DMMP and methanol", Sensor and Actuator B 200, (2014),147-156.
- [31]. M. Kamionka, P. Breuil, C. Pijolat, "Calibration of a multivariate gas sensing device for atmospheric pollution measurement", Sensors and Actuator B 118, (2006), pp.323-327
- [32]. K. Varshney, P.K. Panigrahi, "Artificial neural network control of a heat exchanger in a closed flow air circuit", Applied Soft Computing 5 (4), (2005), pp.441–465
- [33]. G. Ali, T. Feyzullah, Y. Ismihan, "Quantitative discrimination of the binary gas mixtures using a combinational structure of the probabilistic and multilayer", sensors and Actuators B 131(1), (2008), pp.196-204.
- [34]. G. Ali, T. Fevzullah, T. Cihat, Z.O. Zafer, "A study on radial basis function neural network size reduction for quantitative identification of individual gas concentrations in their gas mixtures", Sensors and Actuators B 124 (2), (2007), pp.383-392.
- [35]. T. Alizadeh, S. Zeynali, "Electronic nose based on the polymer coated SAW sensors array for the warfare agent simulants classification", Sensor and Actuator B 129, (2008), pp.412-423.

Chapitre III

IDENTIFICATION ET
QUANTIFICATION DES
COV INDIVIDUELS

1. INTRODUCTION

Après avoir élaboré les capteurs et décrits les méthodes utilisées dans l'analyse des empreintes des COV enregistrées avec les multicapteurs, nous allons présenter et interpréter les résultats de détection des COV individuels ainsi que les résultats de leurs études qualitative et quantitative. Il est à noter, que ce chapitre est dédié à l'identification et la quantification des COV purs (individuels) à partir des données acquises par les capteurs.

Tous d'abord nous présentons les résultats de l'évaluation de la sensibilité des capteurs aux différents COV avec un petit résumé sur l'analyse physico-chimique et morphologique, des couches sensibles déposées sur substrat de silicium, par spectroscopie infra rouge (FTIR) et microscopie à force atomique (AFM). Ensuite, nous décrivons les empreintes des COV obtenus à partir de différentes combinaisons de capteurs appelés multicapteurs. Ces données sont utilisées comme variables explicatives dans les différentes méthodes d'analyse multivariées. Afin, d'identifier au mieux les COV et de les distinguer les uns des autres, en vue de l'obtenir d'une bonne classification de ces derniers, plusieurs méthodes d'analyse multivariées ont été utilisées.

Il est à rappeler que :

- la classification ascendante hiérarchique (CAH) est une méthode qui permet de visualiser les regroupements d'échantillon de COV sous forme d'arborescence. Par contre, l'analyse en composantes principales (ACP) et l'analyse factorielles discriminantes (AFD) sont des méthodes qui permettent de visualiser les regroupements d'échantillon de COV dans un plan graphique à deux dimensions afin de faciliter l'interprétation, et de résumer les données sur deux vecteurs factoriels. Ces vecteurs factoriels représentent la totalité de l'information des capteurs. Ils peuvent être utilisés comme prétraitement à d'autres méthodes plus performantes, tels que les réseaux de neurones et les machines à vecteurs de support.
- Deux autres méthodes qui sont les machines à vecteurs de support (MVS) et les réseaux de neurones artificiels (RNA), sont des méthodes plus performantes que les méthodes visuelles, leurs résultats sont présentés sous forme de tableaux. Toutefois, leurs performances peuvent être améliorées par un prétraitement des données avec l'ACP ou l'AFD avant de les appliquer. Dans ce cas, ce ne sont plus les données brutes des capteurs qui sont utilisées directement, mais plutôt celles des vecteurs factoriels de l'ACP et l'AFD.

2. Détection des COV purs par les capteurs

La détection des COV purs par les multicapteurs consiste à évaluer leur sensibilité sous différents COV individuels et étudier les empreintes de ceux-ci sur ces multicapteurs.

2.1. Etude de la sensibilité des capteurs aux COV purs

Les figures III. (1, 4 et 7) montrent le résultat de la sensibilité des différents capteurs pour les COV étudiés, à savoir ; l'éthanol, le chloroforme et le benzène. La réponse de chaque capteur est définie par le décalage de fréquence engendré par la présence de différents COV dans une gamme de concentration variant de 40 ppm à 200 ppm. Le manque de sélectivité des capteurs est clairement visible. On remarque que chaque capteur délivre une réponse plus ou moins importante pour chaque COV. Aucun capteur ne montre une sélectivité spécifique à un COV, c'est l'affinité qui varie d'un capteur à un autre.

Sur ces figures, la valeur de la réponse des capteurs croît proportionnellement à l'augmentation de la concentration des COV. On remarque qu'il y a des capteurs plus sensibles que d'autres, selon le type de couche ou de la pression de dépôt

2.1.1 Effet du monomère

Dans la figure III.1 on remarque que les capteurs 1, 2 et 3 revêtus par l'HMDSO, l'HMDSN et le TEOS respectivement, à une pression de 20 Pa présentent une affinité pour l'éthanol et le capteur 3 est le plus sensible d'entre eux. Cependant, pour le capteur 2 l'écart élevé entre la réponse de l'éthanol et celle des deux autres COV n'excédant pas les 30 Hz indique que celui-ci possède une bonne affinité envers l'éthanol.

Le tableau III.1 regroupe les valeurs de la sensibilité et la limite de détection (LOD) enregistrés sur des capteurs revêtus à partir de différents monomères envers différents type de COV [1].

Tableau III.1 : La sensibilité et la limite de détection des capteurs revêtus de différents monomères

	Capteur 1		Capteur 2		Capteur 3	
	<i>Sensibilité</i> (Hz/ppm)	<i>LOD</i> (ppm)	<i>Sensibilité</i> (Hz/ppm)	<i>LOD</i> (ppm)	<i>Sensibilité</i> (Hz/ppm)	<i>LOD</i> (ppm)
Ethanol	0.16	19	0.82	4	0.64	5
Benzène	0.07	43	0.09	34	0.16	19
Chloroforme	0.11	27	0.17	17	0.45	7

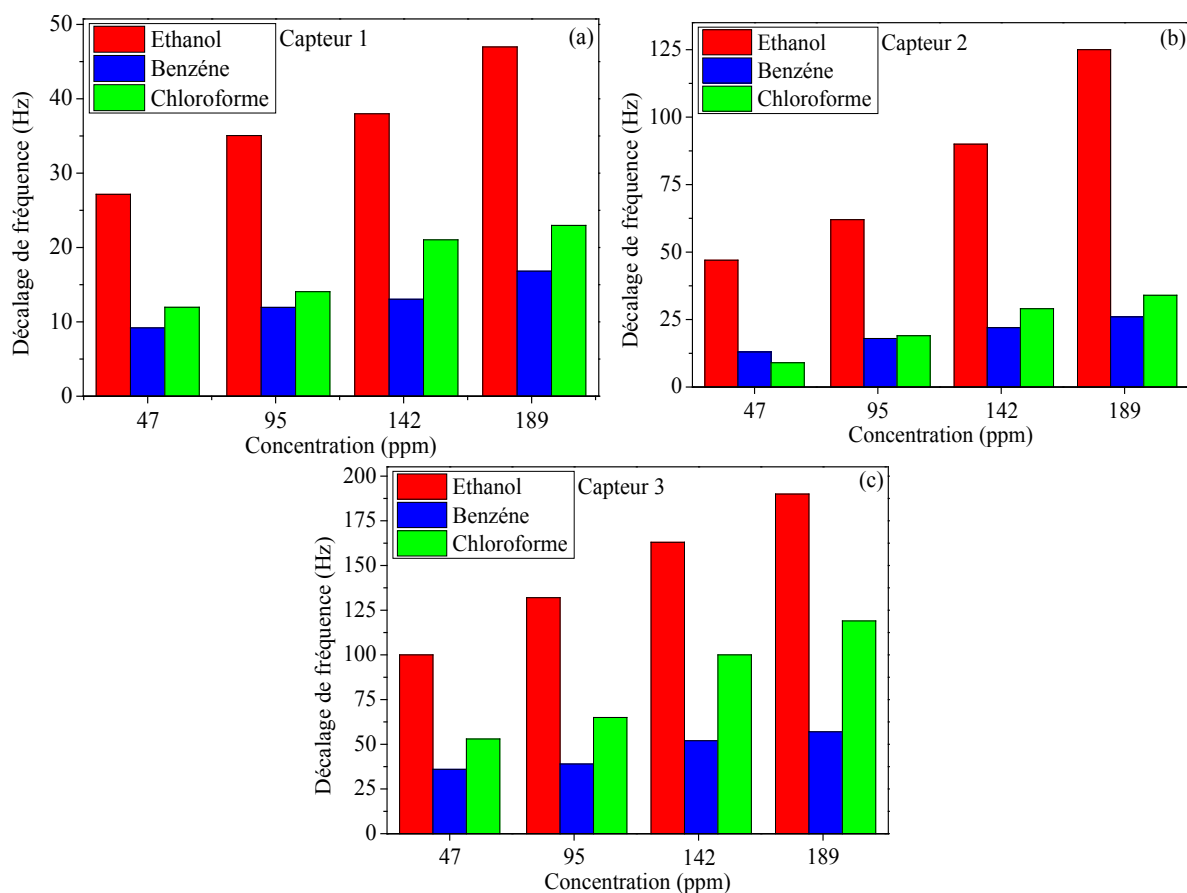


Figure III.1 : Réponse des capteurs revêtus de différent monomère (a) HMDSO, (b) HMDSN et (c) TEOS

Analyse FTIR

La figure III.2 représente les spectres FTIR relevés sur les couches sensibles élaborées à partir de différents monomères. La présence du pic Si-CH₃ correspondant au méthyle groupes situé vers 1200 cm⁻¹, indique le caractère hydrophobe de la couche sensible. Le capteur à base de QCM recouvert d'une couche hydrophobe serait sensible aux molécules organiques dues à l'interaction avec les groupements méthyles sur la surface du film. On remarque également la présence des groupements CH_x aux environs de 2950 cm⁻¹ rendant le film moins dense et plus poreux. La présence du volume libre dans la couche de détection favorise habituellement la capacité de sorption de gaz [2]. De ces observations nous pouvons suggérer que le capteur 3 (TEOS) soit plus sensible aux molécules de COV. Lorsque la polymérisation se fait à partir d'HMDSO (capteur 1) l'intensité du pic relative au groupement CH_x est moins prononcée indiquant la croissance d'une structure dense, qui présente généralement des propriétés élevées de barrière de gaz (faible sensibilité pour les COV).

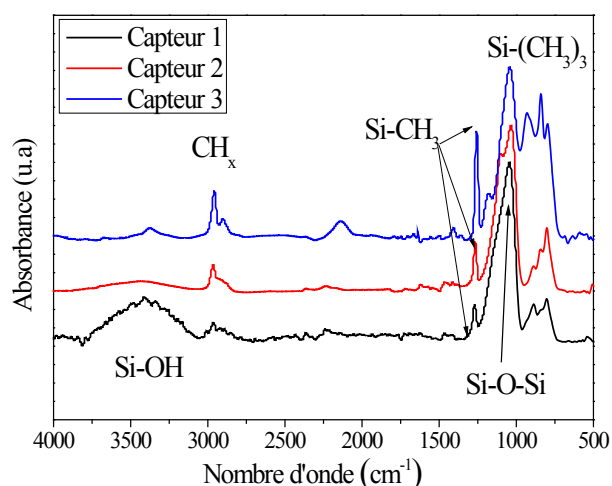


Figure III.2 : Analyse structurelle des capteurs revêtus de différents monomères [2]

Analyse AFM

La figure III.3 illustre la structure des différentes couches sensibles analysées par AFM avec une résolution de 5 μm X 5 μm . L'absence des trous indique que les films développés pendant la polymérisation plasma sont homogènes [1]. La topographie extérieure se rapproche d'une structure relativement uniforme. On remarque également que la rugosité du film élaboré à partir du TEOS est la plus élevée, qui se traduit par l'augmentation de la surface spécifique (augmentation des sites actifs) du capteur le rendant plus sensible aux COV.

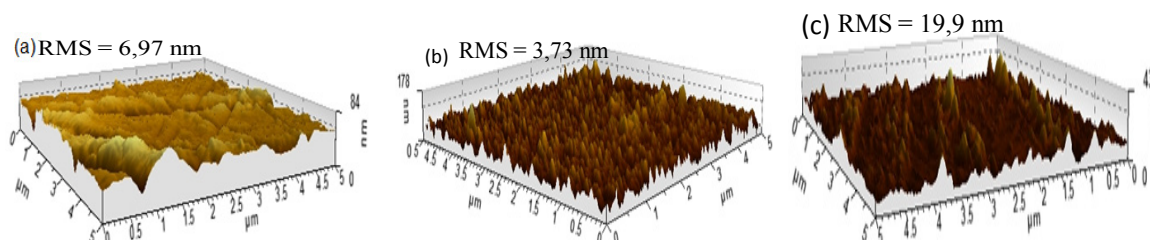


Figure III.3 : Analyse AFM pour les capteurs revêtus de différents monomères (a) HMDSO, (b) HMDSN et (c) TEOS [1]

2.1.2 Effet du mélange monomère/oxygène

La figure III.4 illustre la réponse des capteurs revêtus avec le monomère HMDSO dilué avec l' O_2 , à savoir les capteurs 4 et 5, à des proportions de 50% et 80% respectivement, on constate une affinité pour le chloroforme et le benzène, comparé au capteur 1 (revêtu d'HMDSO non dilué) qui a une affinité pour l'éthanol. Ce qui laisse penser que l'introduction d' O_2 dans la couche a inversé l'affinité du capteur. On remarque aussi qu'en augmentant les proportions d' O_2 dans le mélange, l'écart de la réponse entre l'éthanol et les deux autres COV augmente.

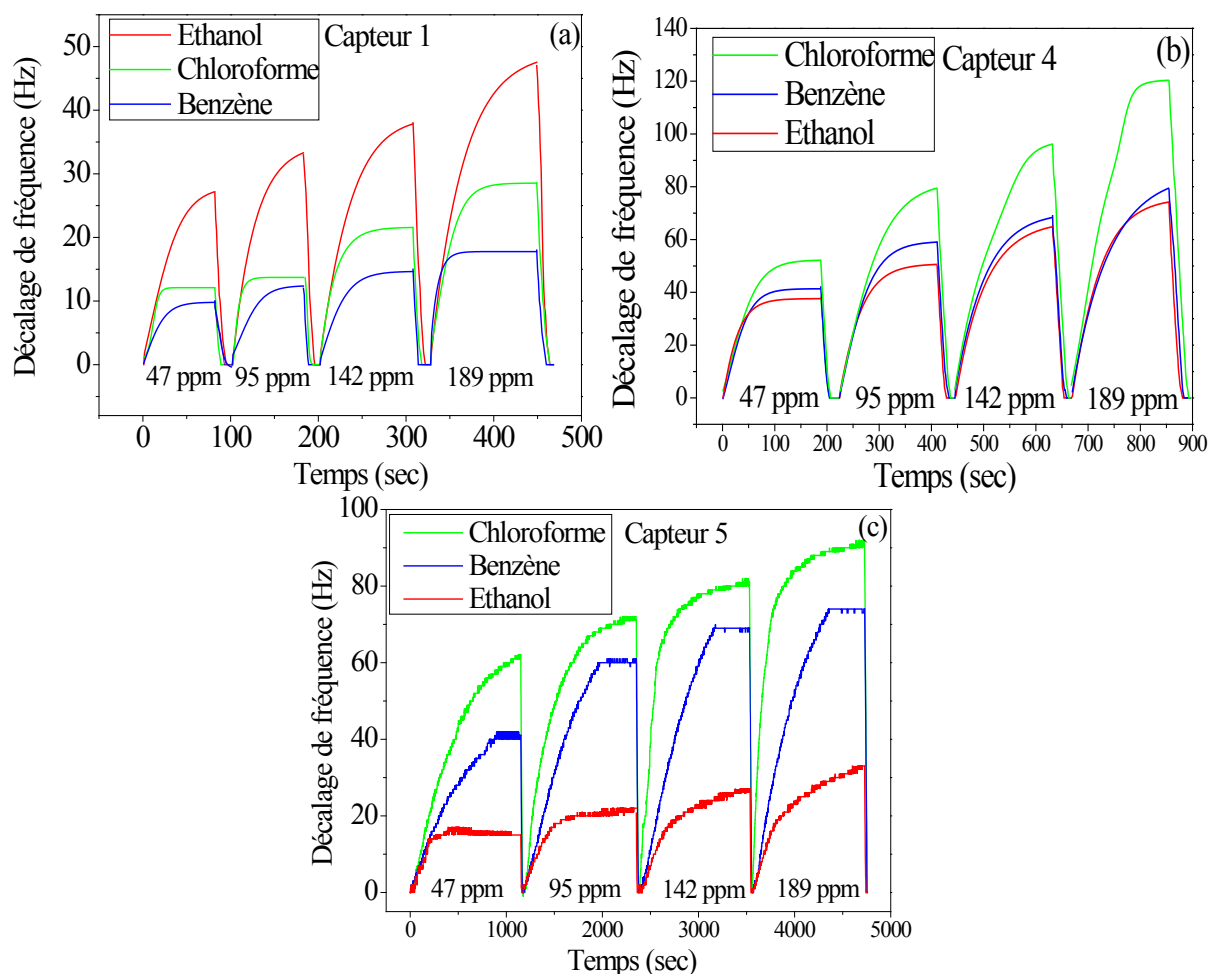


Figure III.4 : Réponse des capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O₂ à différents pourcentages (a) 0%, (b) 50% et (c) 80%

Le tableau III.2 montre la sensibilité et la limite de détection (LOD) des capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O₂ envers différents COV [1]

Tableau III.2 : La sensibilité et la limite de détection des capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O₂

	Capteur 1		Capteur 4		Capteur 5	
	Sensibilité (Hz/ppm)	LOD (ppm)	Sensibilité (Hz/ppm)	LOD (ppm)	Sensibilité (Hz/ppm)	LOD (ppm)
Ethanol	0.16	19	0.27	12	0.12	25
Benzène	0.07	43	0.25	11	0.21	14
Chloroforme	0.11	27	0.5	6	0.24	12

Analyse FTIR

La figure III.5 illustre les spectres FTIR enregistrés sur des couches sensibles élaborées à partir du mélange HMDSO/O₂. L'absorbance du pic CH₃ à 1200 cm⁻¹ est faible, ce qui se traduit par une sensibilité moyenne des capteurs. Cependant, la présence du pic Si-OH accroît

la capacité de sorption surfacique attirant ainsi les COV polaires de faible masse molaire, c'est le cas du capteur 1 qui possède une affinité pour l'éthanol. La diminution de ce pic pour les capteurs 4 et 5 indique leurs faibles affinités avec l'éthanol. L'absorbance du pic CH_x à 2960 cm^{-1} pour le capteur 4 et 5 (HMDSO/ O_2) indique la présence des pores, attirant ainsi les molécules lourdes. Ce qui change l'affinité de ces capteurs pour le chloroforme et le benzène [3]

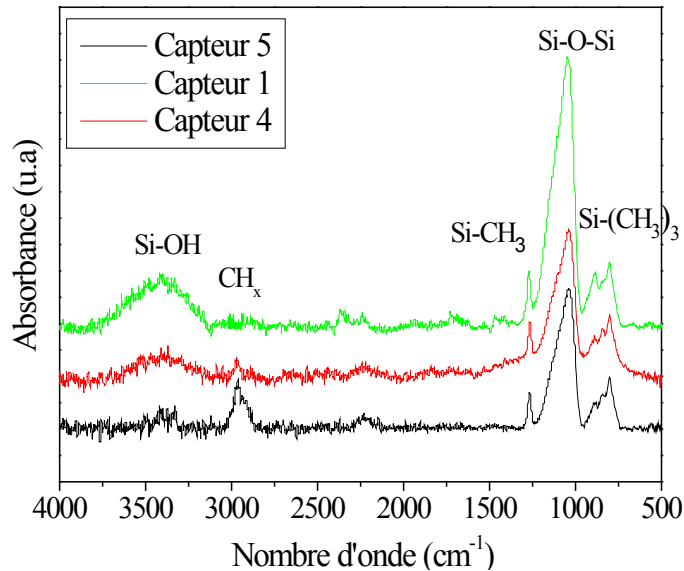


Figure III.5 : Analyse structurelle des capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec de l' O_2 à différents pourcentages [3]

Analyse AFM

La figure III.6 illustre la structure de la couche sensible analysée par AFM avec une résolution de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$. On remarque que la rugosité augmente de 6.97 nm à 8.82 nm lorsque la polymérisation se fait à partir de pure HMDSO et 50% HMDSO/50% O_2 , respectivement. L'augmentation de la rugosité est probablement due à une gravure de la surface du film assistée par des atomes d'oxygène pendant la décharge plasma. Par contre pour le capteur élaboré à partir du mélange 20% HMDSO/80% O_2 , la grande quantité d'oxygène présente dans la décharge mène vers une structure dense qui se rapproche de celle de la silice [1].

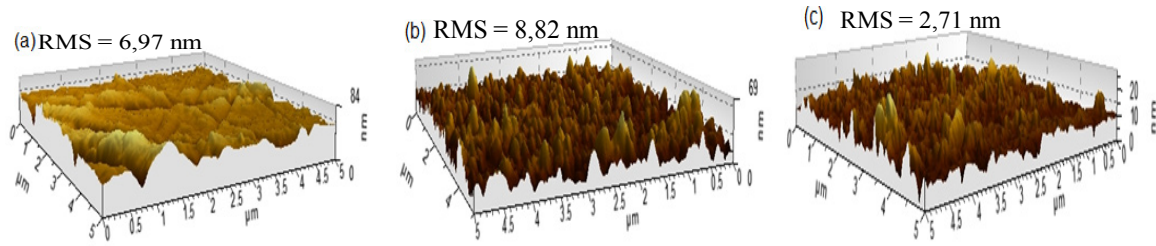


Figure III.6 : Analyse AFM pour les capteurs revêtus D'HMDSO dilué avec l'O₂ à différents pourcentages (a) 0%, (b) 50% et (c) 80% [1]

2.1.3 Effet de la pression du monomère

La figure III.7 illustre la réponse des capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt. Les capteurs les moins sensibles sont ceux qui ont été élaborés avec le monomère HMDSO à faible pression. C'est-à-dire, les capteurs 1 et 6 qui ont été élaborés à une pression de 20 et 5 Pa, respectivement. Ces deux capteurs présentent la plus faible sensibilité envers le chloroforme et le benzène, avec néanmoins une plus grande affinité pour l'éthanol. Cependant, l'augmentation de la pression de dépôt pour ce même type de monomère octroie aux capteurs une sensibilité élevée pour les COV, c'est le cas des capteurs 7 et 8 revêtus à une pression de 30 Pa et 40 Pa, respectivement. Ces derniers présentent la plus grande sensibilité envers les COV, avec cependant une affinité élevée pour le chloroforme et le benzène à l'inverse des capteurs 1 et 6.

Par conséquent, en augmentant la pression de dépôt pour le monomère HMDSO, la sensibilité du capteur augmente et son affinité pour les COV s'inverse. Ainsi, aux faibles pressions de dépôt, le capteur est sensible aux COV de faible masse molaire, mais aux pressions de dépôt élevées, le capteur devient sensible aux COV de plus grande masse molaire.

En conclusion, pour inverser l'affinité du capteur revêtu d'HMDSO vers les COV de masse molaire élevée, on peut soit augmenter la pression de dépôt du monomère HMDSO, soit diluer ce monomère avec l'O₂ pendant l'élaboration de la couche sensible.

Le tableau III.3 montre la sensibilité et la limite de détection (LOD) des capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt sous différents COV. [4]

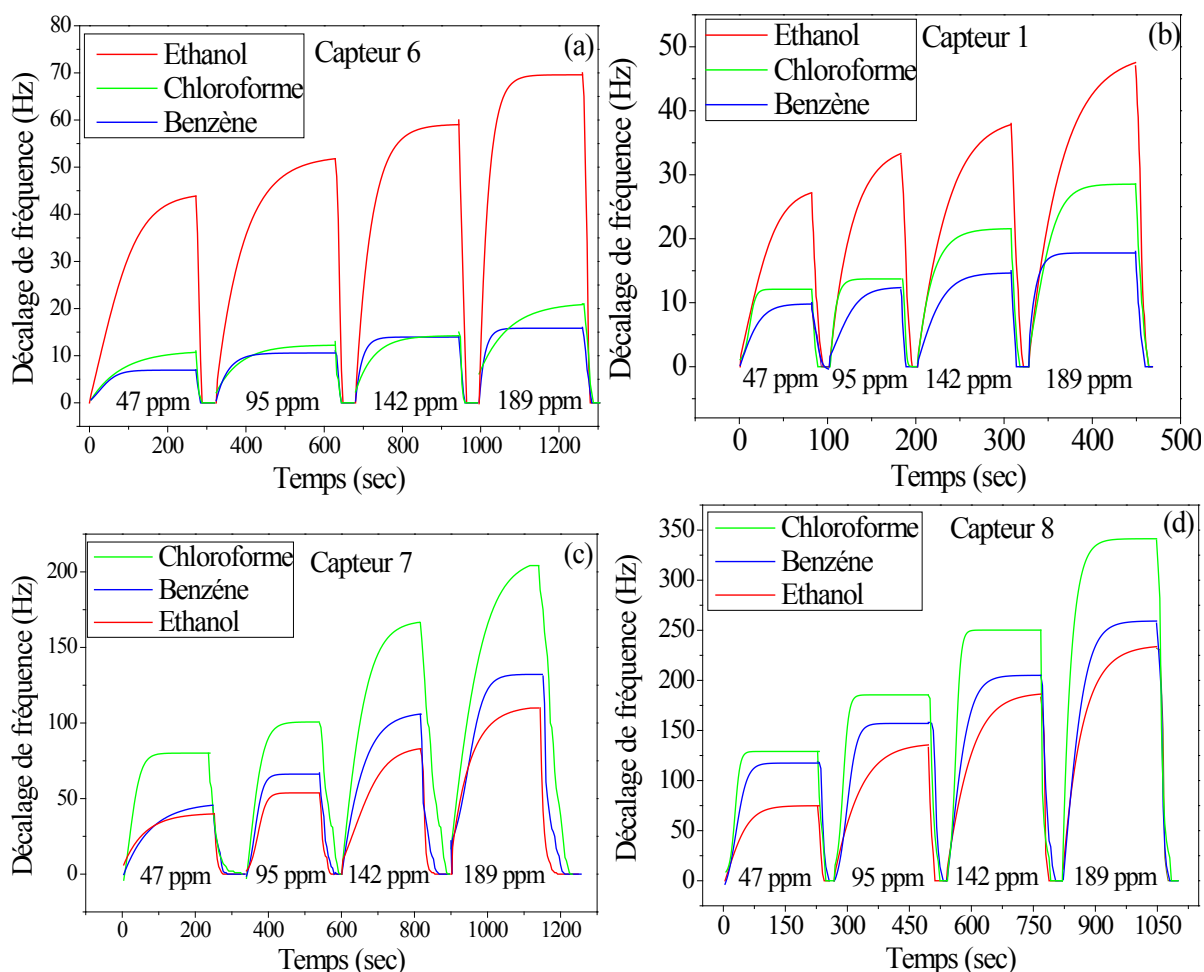


Figure III.7 : Réponse des capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt (a) 5 Pa, (b) 20 Pa, (c) 30 Pa et (d) 40 Pa

Tableau III.3 : La sensibilité et la limite de détection des capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt

	Capteur 1		Capteur 6		Capteur 7		Capteur 8	
	Sensibilité (Hz/ppm)	LOD (ppm)	Sensibilité (Hz/ppm)	LOD (ppm)	Sensibilité (Hz/ppm)	LOD (ppm)	Sensibilité (Hz/ppm)	LOD (ppm)
Ethanol	0.16	19	0.20	15	0.51	5	1.11	2
Benzène	0.07	43	0.06	50	0.60	3	1	3
Chloroforme	0.11	27	0.08	37	0.82	2	1.54	2

Analyse FTIR

La figure III.8 illustre l'enregistrement de la spectroscopie FTIR des couches sensibles représentant l'HMDSO à différentes pressions de dépôt. On observe que le pic CH_3 est élevé pour les capteurs 7 et 8 (30 Pa et 40 Pa), indiquant une sensibilité élevée aux COV. Contrairement, les capteurs 1 et 6 (5 Pa et 20 Pa) ont une faible absorbance pour ce pic, montrant que leur sensibilité aux COV est faible. Le pic Si-OH indique que la couche attire les molécules polaires de faible masse molaire tel que, l'éthanol. Le pic CH_x indique la

présence de pores pour les capteurs 7 et 8. Cette structure poreuse a tendance à attirer les molécules de masse molaire élevée tels que, le benzène et le chloroforme [4].

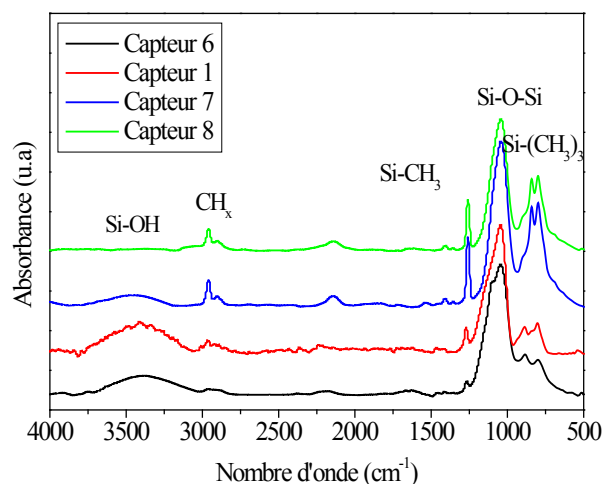


Figure III.8 : Analyse structurelle des capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt [4]

Analyse AFM

La figure III.9 illustre l'analyse de la structure des couches par AFM. Elle montre le passage d'une surface relativement lisse à une surface rugueuse lorsqu'on augmente le débit du monomère. On observe que les capteurs 7 et 8 (30 Pa et 40 Pa) possèdent la rugosité la plus élevée, indiquant une augmentation de la surface spécifique et de celle de la sensibilité [1].

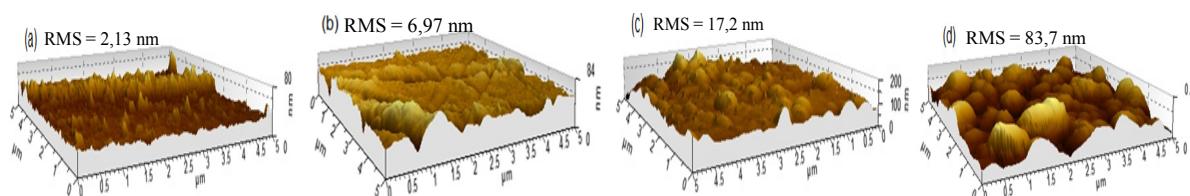


Figure III.9 : Analyse AFM pour les capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt (a) 5 Pa, (b) 20 Pa, (c) 30 Pa et (d) 40 Pa [1]

La figure III.10 montre la courbe d'étalonnage d'un capteur revêtu de TEOS pris comme exemple. Elle représente le décalage de fréquence de celui-ci en fonction de la concentration des COV. Il est clairement indiqué que ces courbes sont linéaires avec une pente constante qui représente la sensibilité du capteur, ce qui montre que la réponse des capteurs à base de MQC est une droite et s'exprime donc comme suit :

$$\Delta f = f(C_{ppm}) = S * C_{(ppm)} \quad \text{EQ.III.1}$$

Où S : est la sensibilité.

C ; est la concentration du COV

On remarque également que les pentes sont légèrement différentes. Une forte pente se traduit par une grande sensibilité aux COV. La pente de l'éthanol est plus forte que celle du chloroforme suivie par celle du benzène. On peut aussi distinguer que l'écart de décalage de fréquence entre les COV évolue proportionnellement à l'augmentation de leur concentration.

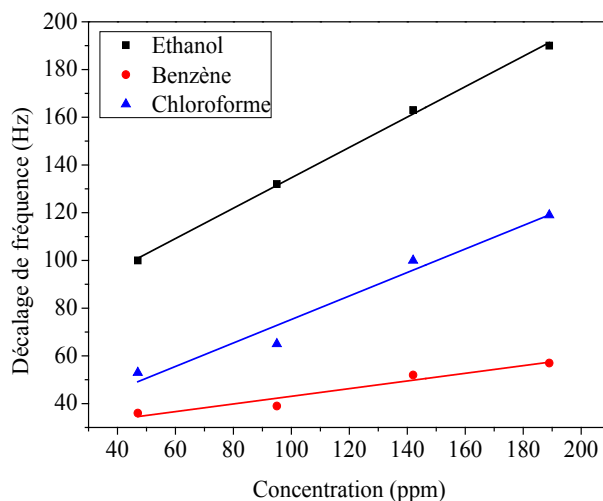


Figure III.10 : Evaluation de la réponse du capteur revêtu de TEOS en fonction de la concentration des COV

2.2. Etude de l'empreinte des COV purs par les capteurs

Dans cette partie, nous allons étudier l'empreinte de chaque COV sur les multicapteurs représentée sous forme de radar, "radar plot" (figure III.11). Les figures suivantes montrent une représentation radar où chaque pôle désigne un capteur. Ces contours représentent l'empreinte de chaque COV sur les multicapteurs.

- L'empreinte de l'éthanol à plusieurs concentrations sur les multicapteurs est illustrée dans la figure III.11 (a), où chaque contour représente une concentration. Dans cette empreinte, on remarque que les capteurs 3 et 8 ont une réponse élevée à l'éthanol. Ils ont une grande sensibilité à ce type de COV. En revanche, les capteurs 1 et 5 présentent une très faible réponse envers ce type de COV, ce qui indique une faible sensibilité à l'éthanol.

Si on fait un classement de la sensibilité des capteurs à l'éthanol selon son empreinte et par ordre croissant, il se présente comme suit : capteur 5 < capteur 1 < capteur 6 < capteur 4 < capteur 2 < capteur 7 < capteur 3 < capteur 8.

- L'empreinte du benzène pour plusieurs concentrations sur les multicapteurs est illustrée dans la figure III.11 (b). Dans cette empreinte, seuls les capteurs 7 et 8 ont une réponse élevée au benzène donc une grande sensibilité à ce COV. Par contre, les

capteurs 1 et 6 sont les moins sensibles, leur réponse à ce COV est négligeable. Si on fait un classement de la sensibilité de tous les capteurs à ce COV selon son empreinte et par ordre croissant, il se présente comme suit : capteur 6 < capteur 1 < capteur 2 < capteur 3 < capteur 5 < capteur 4 < capteur 7 < capteur 8.

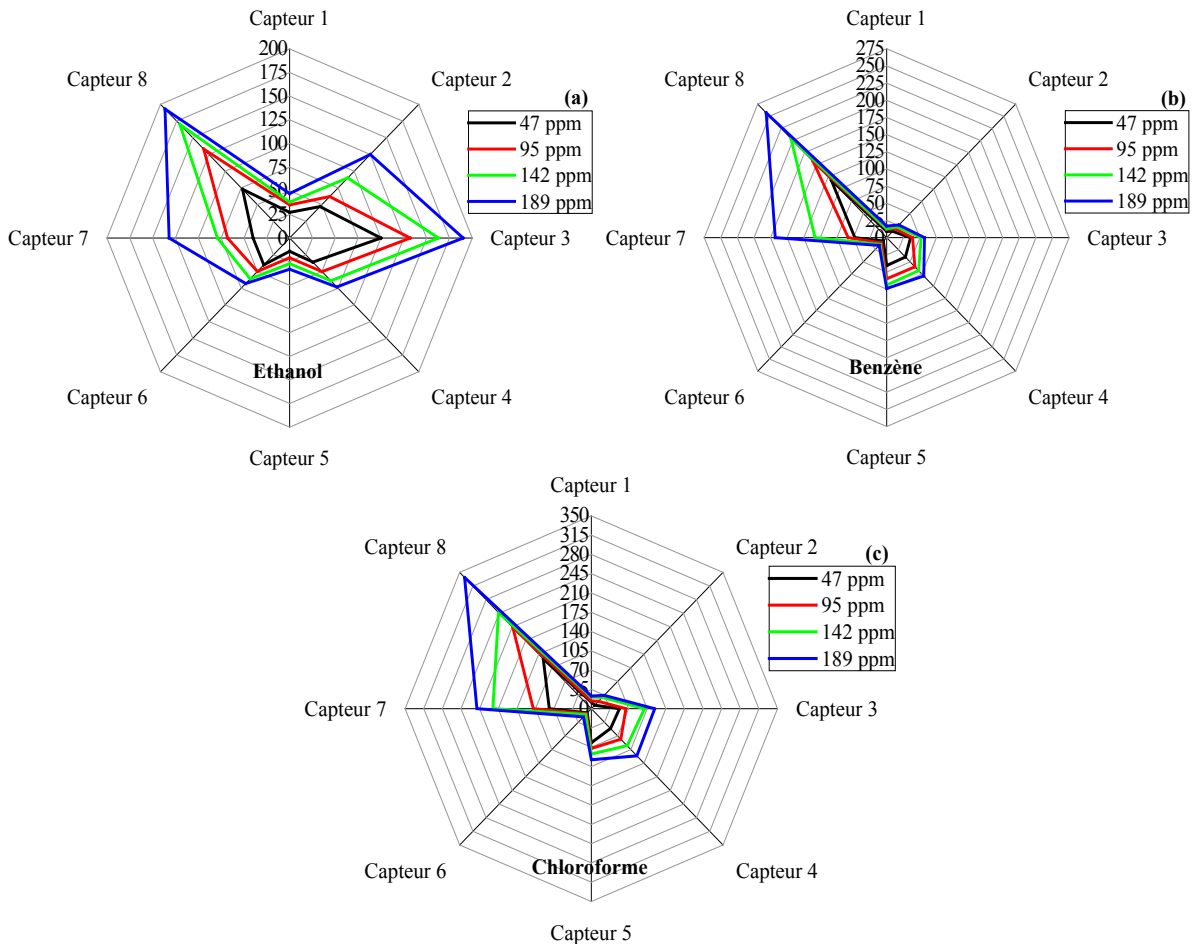


Figure III.11 : Empreintes des COV avec les multicapteurs, toutes concentrations confondues : (a) éthanol, (b) benzène et (c) chloroforme

- Enfin, concernant l'empreinte du chloroforme sur les multicapteurs, comme illustrée dans la figure III.11 (c). Nous remarquons que seuls les capteurs 7 et 8 ont une réponse élevée au chloroforme, donc une grande sensibilité à ce COV, à l'inverse des capteurs 1 et 6 qui sont les moins sensibles. Le classement de la sensibilité de tous les capteurs par ordre croissant selon l'empreinte du chloroforme, se présente comme suit : capteur 6 < capteur 1 < capteur 2 < capteur 5 < capteur 3 < capteur 4 < capteur 7 < capteur 8.

Afin de comparer les empreintes des COV, on superpose l'empreinte d'une seule concentration de chaque COV sur une même représentation radar qui est illustrée dans la figure III.12, où chaque contour représente un schéma d'empreinte d'un COV.

On observe que le schéma d'empreinte de l'éthanol diffère de ceux de l'empreinte du chloroforme et du benzène. Le contour de l'éthanol s'entrecroise avec les contours des deux autres COV, ce qui s'interprète par une sensibilité croisée des capteurs. Cependant, pour le chloroforme et le benzène les contours qui désignent leurs empreintes respectives se suivent, et sont presque parallèles. Ce qui indique que les réponses pour ces deux COV sont similaires avec une sensibilité élevée au chloroforme. Cette ressemblance des schémas de leurs empreintes est aussi illustrée dans les figures III.11 (c) et (b).

On peut remarquer aussi que les capteurs 1, 2, 3 et 6 ont une large affinité pour l'éthanol donc pour les COV de faible masse molaire, par contre les capteurs 4, 5, 7 et 8 ont une affinité pour le chloroforme et le benzène donc pour les COV de masse molaire élevée. Par ailleurs, les capteurs 3 et 8 sont les plus sensibles d'entre eux et leur affinité est portée vers l'éthanol et le chloroforme, respectivement.

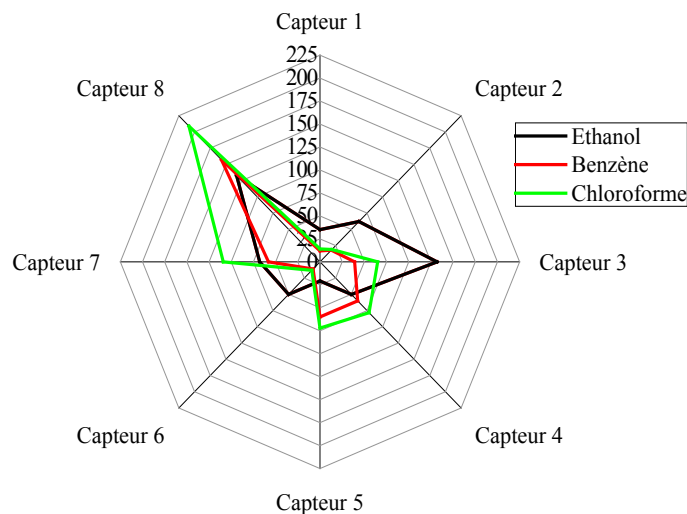


Figure III.12 : Empreintes des trois COV avec les multicapteurs à une concentration de 95 ppm

Autres études portant sur la minimisation des multicapteurs ont été accomplies afin de déceler toutes dissimilarités entre les COV avec un minimum de capteurs. La combinaison des capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec de l'O₂ est effectuée dans le but d'étudier le pouvoir discriminant de l'effet d'O₂. La combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt est effectuée dans le but d'étudier le pouvoir discriminant de pression et la combinaison de capteurs revêtus avec les différents monomères est effectuée dans le but d'étudier le pouvoir discriminant de l'effet du monomère.

Afin de déduire quelle combinaison est adaptée à l'identification et à la quantification de ces COV par leurs empreintes, tout en minimisant le nombre de capteurs, des méthodes de reconnaissance de forme sont utilisées. Ainsi pour apprécier le pouvoir discriminant de chaque combinaison de capteurs, celle-ci est évaluée avec ces méthodes, en utilisant le logiciel STATISTICA, pour atteindre de meilleures performances d'identification et de quantification.

3. Identification des COV individuels

3.1. Identification des COV par la CAH

Cette méthode permet une classification par hiérarchie des échantillons de COV en les regroupant selon leurs proximités ce qui se traduit par des similitudes [5]. La figure III.13 montre la classification hiérarchique des COV en utilisant tous les capteurs. La distance entre les échantillons se calcule par la distance euclidienne. On remarque que les échantillons se regroupent au fur et à mesure que la distance des liaisons augmente et le regroupement se fait deux à deux. On note un regroupement facile des échantillons d'éthanol, alors que les échantillons de benzène et de chloroforme s'interfèrent. Le meilleur regroupement de classes qu'on puisse obtenir se situe à une distance de liaison de 90 et à cette même distance les échantillons d'éthanol se classent dans un seul groupe. Cependant, le regroupement des échantillons de chloroforme et de benzène est aléatoire. Conduisant en une classe composée d'un seul échantillon de chloroforme et une autre classe constituée d'échantillons de benzène et de chloroforme. Avec cette classification on ne peut distinguer que les échantillons d'éthanol des deux autres COV.

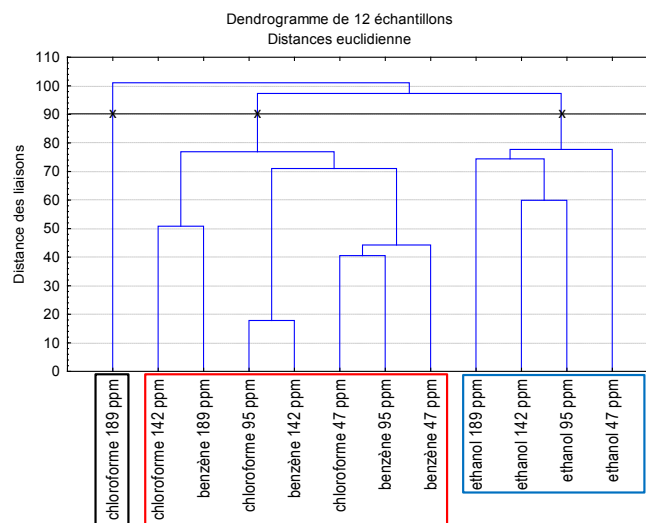


Figure III.13 : Classification des trois COV avec la CAH en utilisant la combinaison de tous les capteurs

L'identification de nouveaux échantillons, à priori inconnus, avec ces capteurs est illustrée dans la figure III.14. Dans cette classification les nouveaux échantillons sont représentés en rouge, avec la coupe de l'arborescence qui s'effectue à une distance de 70, à laquelle on constate la formation de deux classes. On voit clairement que les échantillons d'éthanol sont bien identifiés dans leur classe, en revanche les échantillons de chloroforme et de benzène sont confondus dans une même classe.

L'utilisation de tous les capteurs pour l'identification des trois classes de COV a abouti à l'identification partielle des classes.

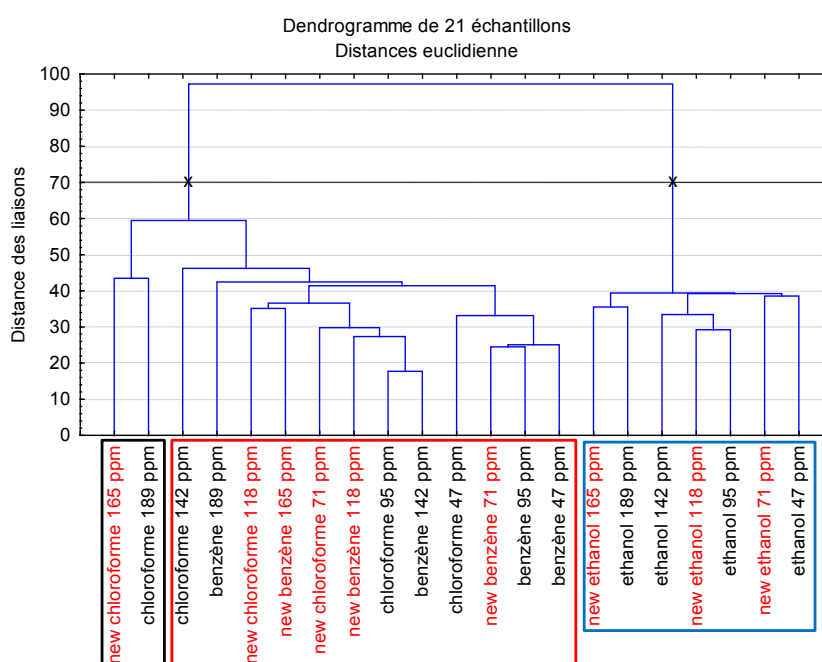


Figure III.14 : Identification des nouveaux échantillons de COV avec la CAH en utilisant la combinaison de tous les capteurs

On obtient le même résultat qu'avec les autres combinaisons de capteurs à savoir : La combinaison des capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec de l'O₂, la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt et la combinaison de capteurs revêtus.

Il s'avère que c'est le meilleur résultat de classification et d'identification qu'on puisse obtenir avec cette méthode. En effet, la classification des échantillons des COV avec la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt et la combinaison de capteurs revêtus de différents monomères, n'ont pas aboutit à la discrimination des différentes classes de COV.

En résumé la CAH a permis une classification partielle des COV à savoir ; la distinction de l'éthanol des deux autres. Comme cette méthode est peu performante il est déconseillé de l'utiliser pour la classification des mélanges binaires de COV.

3.2. Identification des COV par l'ACP

La classification et l'identification des empreintes des COV sur tous les capteurs avec l'ACP sont illustrées dans la figure III.15, dans une représentation sur deux axes de CPs. Chaque CP regroupe une partie de l'information, où la totalité des 8 CPs représente 100% de l'information [6]. La figure III.15 (a) montre les classes obtenues en utilisant tous les capteurs. Les deux premières CPs représentent 97,6 % de l'information de ces capteurs, avec 55,07 % de l'information représentée par la CP1 et 42,55 % de l'information représentée par la CP2. Le reste de l'information est contenu dans les 6 autres CPs. On remarque qu'il y a un recouvrement de la classe de chloroforme et de benzène. De ce fait, il y a deux classes distinctes, une classe qui regroupe les échantillons d'éthanol, et une autre qui regroupe les autres échantillons de benzène et de chloroforme. Donc, avec cette combinaison, il n'y a pas moyen de distinguer entre le chloroforme et le benzène.

L'identification de nouveaux échantillons, à priori inconnus, avec ces capteurs est illustrée dans la figure III.15 (b). On voit clairement que les nouveaux échantillons d'éthanol se sont regroupés dans la zone spécifique à l'éthanol, alors que ceux du benzène et du chloroforme ne peuvent être discriminés les uns des autres. La discrimination de l'éthanol des deux autres COV s'explique par la sensibilité croisée des capteurs, qui a été démontrée antérieurement dans l'étude des empreintes des COV.

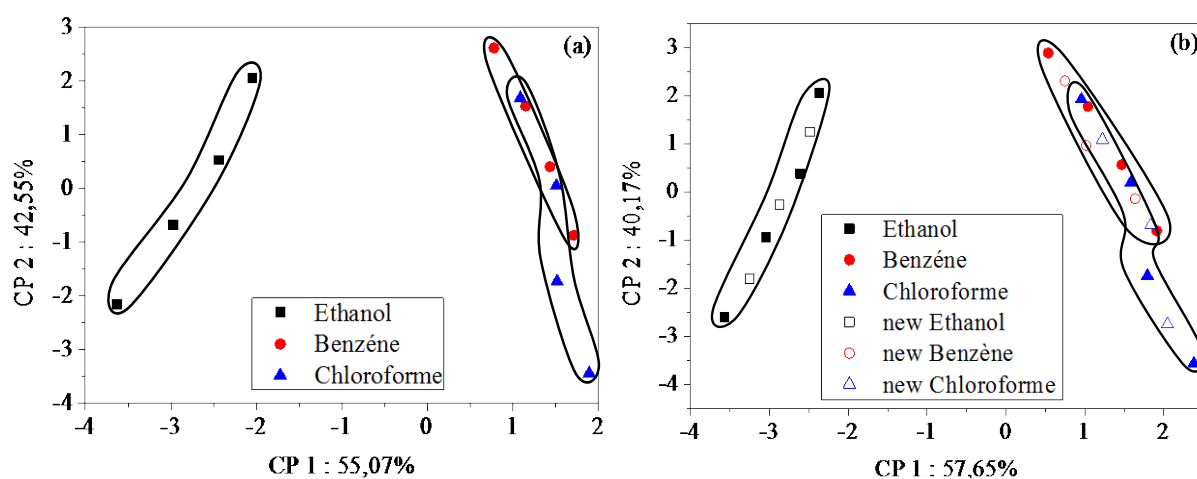


Figure III.15 : (a) Classification avec l'ACP des COV en utilisant la combinaison de tous les capteurs, (b) identification des nouveaux échantillons dans les classes définies par la base de données

La figure III.16 montre le cercle de corrélations des capteurs sur les deux premières CPs. On remarque que tous les capteurs sont représentés sur le rayon d'unité. Ce qui explique que ces deux CPs sont suffisantes et représentent bien la totalité de l'information de ces capteurs et

l'information contenue dans les autres CPs représente le bruit [7]. On relève aussi que les capteurs sont projetés entre les deux axes, donc ils sont corrélés avec les deux CPs, ce qui explique la répartition modérée du pourcentage de l'information sur ces deux CPs [8]. Les capteurs qui se trouvent à côté les uns des autres ont une contribution identique, nous pouvons dire que les capteurs 1,2 et 3 sont les plus éloignés les uns des autres. Ces trois capteurs peuvent bien discriminer les trois COV.

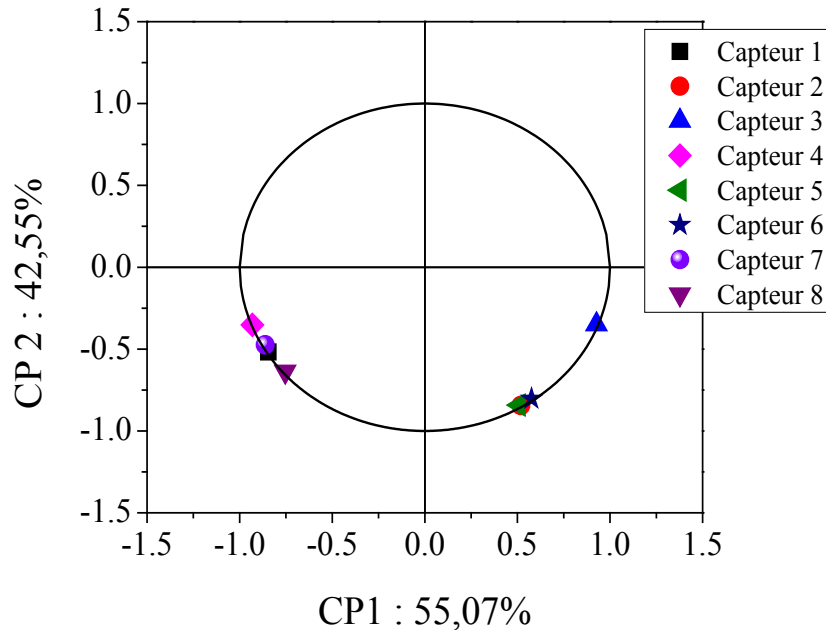


Figure III.16 : Cercle de corrélation des capteurs

La classification des échantillons des COV avec la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O₂ est illustrée dans la figure III.17 (a). On dénote un même résultat que celui de la classification qui utilise tous les capteurs, c'est à dire l'identification de la classe d'éthanol des deux autres classes. Ce qui est aussi le cas de la classification avec la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt, qui est illustrée dans la figure III.17 (b). La distinction de l'éthanol des deux autres COV par ces deux combinaisons de capteurs est aussi la conséquence à la sensibilité croisée.

L'utilisation de ces combinaisons de capteurs pour l'identification des trois classes de COV a abouti à une identification partielle des classes. Par conséquent, on ne peut identifier les empreintes des COV qu'avec celles possédant une sensibilité croisée. Comme on a un croisement entre les empreintes de l'éthanol et des deux autres COV, ce qui permet l'identification de la classe d'éthanol des deux autres classes.

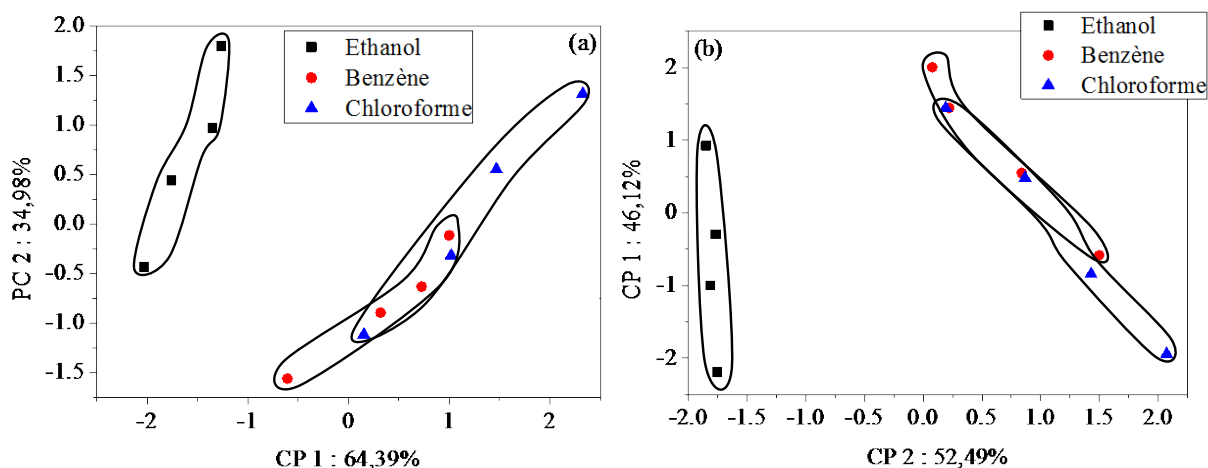


Figure III.17 : Classification avec l'ACP des COV en utilisant la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO (a) dilué avec de l'O₂, (b) à différentes pressions de dépôt

La classification des COV avec la combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères, à une pression de 20 Pa, est illustrée dans la figure III.18 (a). La projection sur les deux axes de CPs montre une bonne discrimination entre les classes des COV. On discerne trois groupes distincts ; un groupe constitué d'échantillons d'éthanol, un autre constitué d'échantillons de chloroforme et un dernier constitué d'échantillons de benzène.

L'identification de nouveaux échantillons, à priori inconnus, avec ces capteurs est illustrée dans la figure III.18 (b). On voit clairement que les nouveaux échantillons qui sont représentés par des formes creuses, se classent dans leurs groupes respectifs, avec les anciens échantillons qui ont servi à la création des différentes classes.

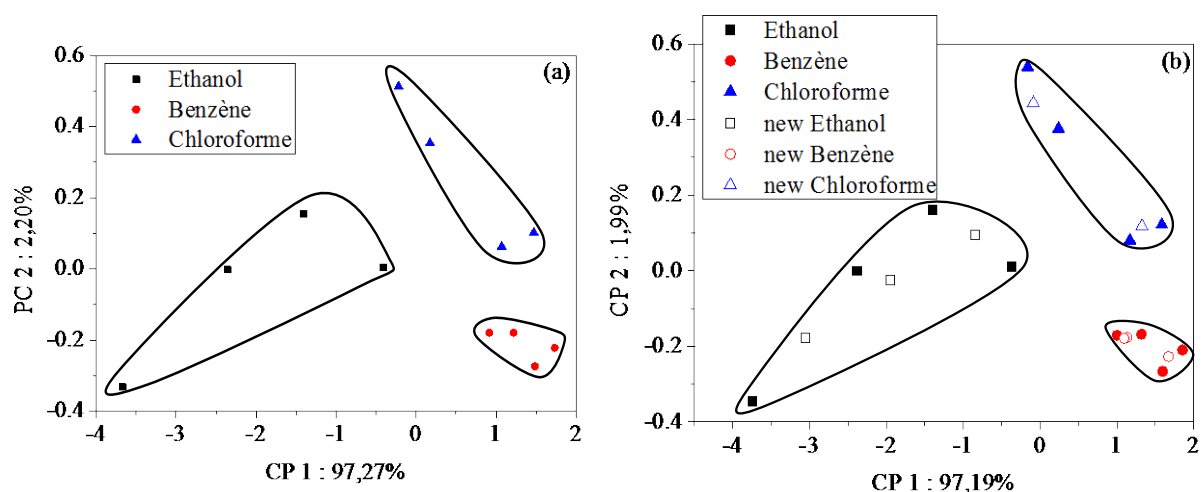


Figure III.18 : (a) Classification avec l'ACP des COV en utilisant la combinaison de capteurs élaborés avec différents monomères, (b) identification des nouveaux échantillons dans les classes définies par la base de données

En conclusion, l'utilisation de combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères, a permis une bonne classification et identification des COV avec l'ACP, alors que toutes les autres combinaisons de capteurs n'ont pas accompli une telle classification. De ce fait, cette méthode est plus performante que la CAH, vu qu'elle a abouti à une discrimination de ces trois COV.

3.3. Identification des COV par l'AFD

Après avoir analysé les données avec la méthode hiérarchique (CAH) et la méthode visuelle non supervisée (ACP), on passe à l'analyse des données par la méthode visuelle supervisée AFD. Cette méthode regroupe les échantillons en les affectant dans des classes de COV prédéfinies [8].

La classification des COV en utilisant tous les capteurs est illustrée dans la figure III.19 (a) où on constate une bonne discrimination de ces trois COV. Les échantillons du même type se sont regroupés dans la même zone et les nuages de points de concentration sont éloignés. De nouveaux échantillons sont utilisés pour l'identification et le résultat est illustré dans la figure III.19 (b). On observe que les barycentres sont éloignés, ce qui donne une identification parfaite de ces nouveaux échantillons.

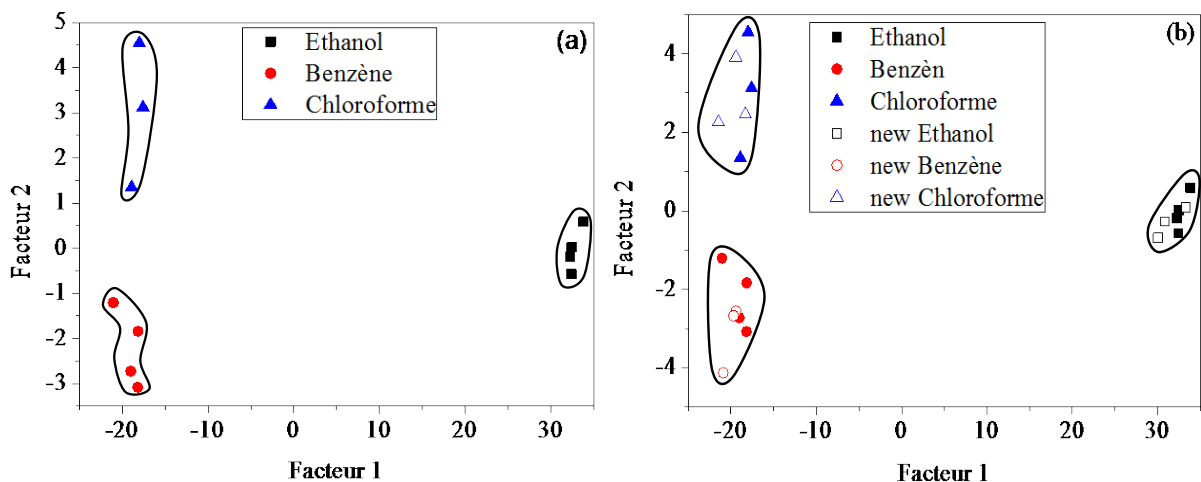


Figure III.19 : (a) Classification des COV par AFD en utilisant la combinaison de tous les capteurs, (b) identification des nouveaux échantillons dans les classes définies par la base de données

Une autre manière de présenter le résultat de l'AFD consiste à le mettre sous forme de tableau (tableau III.4). Ce dernier est constitué de trois classes de prédictions représentées par des colonnes. L'affectation de chaque échantillon à la classe qui lui correspond au mieux se fait par les méthodes prédictives Bayésien et Mahalanobis. On constate que chaque

échantillon est bien classé par ces méthodes et le niveau de correction est à 100% pour chaque groupe d'échantillons.

Tableau III.4 : Classification et identification des échantillons avec l'AFD en associant tous les capteurs

Les données	Les classes prédéfinies			Prédictions correctes %
	Ethanol	Benzène	Chloroforme	
Ethanol	7	0	0	100%
Benzène	0	7	0	100%
Chloroforme	0	0	7	100%

La classification des échantillons de COV avec la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O₂ est illustrée dans la figure III.20 (a). On décèle une discrimination partielle des classes, c'est à dire l'identification de la classe d'éthanol des deux autres classes. C'est pareil pour le cas de la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt, comme illustrée dans la figure III.20 (b). On note que ce résultat est similaire à celui obtenu précédemment par la classification avec l'ACP.

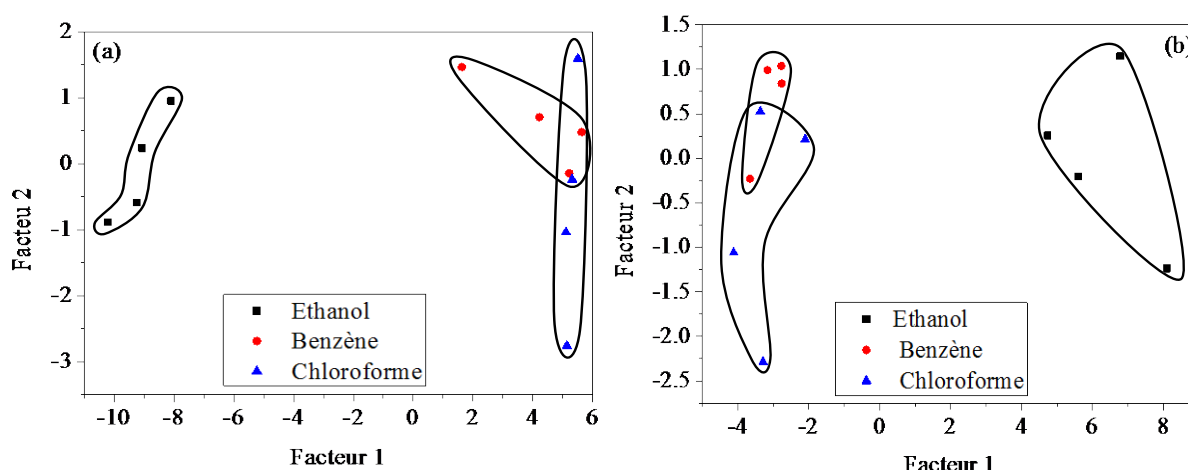


Figure III.20 : Classification des COV par AFD en utilisant la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO (a) dilué avec l'O₂, (b) à différentes pressions de dépôt

La prédiction des classes de chaque échantillon de COV par les méthodes Bayésien et Mahalanobis pour ces deux combinaisons de capteurs est montrée dans les tableaux III.5 et III.6. On remarque que les échantillons de chloroforme et de benzène ne sont pas bien classés. Parmi les 7 échantillons du chloroforme utilisés, 5 d'entre eux ont été identifiés comme chloroforme et 2 comme benzène, ce qui donne un pourcentage de correction de 71,42%. Parmi les 7 échantillons de benzène utilisés, 4 d'entre eux ont été classés comme benzène et 3 comme chloroforme, ce qui donne un pourcentage de correction de 57,14%. Cela est dû au recouvrement constaté entre ces deux classes dans les figures précédentes. Toutefois, des

classifications correctes à 71,42% et 57,14% indiquent un niveau d'erreur important. Par conséquent on ne peut se fier à ces deux combinaisons pour l'identification des COV.

Tableau III.5 : Classification et identification des échantillons avec AFD en associant les capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O₂

Les données	Les classes prédéfinies			Prédictions correctes %
	Ethanol	Benzène	Chloroforme	
Ethanol	7	0	0	100%
Benzène	0	4	3	57,14%
Chloroforme	0	2	5	71,42%

Tableau III.6 : Classification et identification des échantillons avec AFD en associant les capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt

Les données	Les classes prédéfinies			Prédictions correctes %
	Ethanol	Benzène	Chloroforme	
Ethanol	7	0	0	100%
Benzène	0	4	3	57,14%
Chloroforme	0	3	4	57,14%

La classification et l'identification des COV en utilisant la combinaison de capteurs revêtus de différents monomères, est illustrée dans la figure III.21 où on remarque une bonne discrimination de ces trois COV. Les échantillons du même type se sont regroupés dans la même zone et on remarque aussi que les échantillons de concentration de chloroforme sont les plus dispersées dans leur zone. De nouveaux échantillons de concentration sont utilisés pour l'identification et ils sont représentés avec des formes creuses dans la figure. On observe une identification parfaite de ces nouveaux échantillons, indiquant que l'association de capteurs revêtus avec différent monomères a permis une identification et une classification des trois COV.

D'autres combinaisons de capteurs ont permis une identification parfaite de ces trois COV par cette méthode. On distingue trois groupes éloignés les uns des autres. On peut mentionner quelques combinaisons de trois ou même quatre capteurs permettant la discrimination des trois COV, tels que ; les capteurs (2, 3, 6), (2, 3, 7), (2, 3, 8), (1, 2, 3, 5)...etc. Toutes ces combinaisons présentent des résultats presque similaires.

En conclusion, avec la méthode visuelle supervisée on dispose de plusieurs choix de combinaison à trois ou quatre capteurs permettant la discrimination des trois COV. Ce qui n'est pas le cas de l'ACP qui a montré qu'un seul type de combinaison à trois capteurs permet cette discrimination. Encore moins avec la CAH qui a abouti à la discrimination de l'éthanol seulement. Ainsi l'efficacité des méthodes supervisées est confirmée.

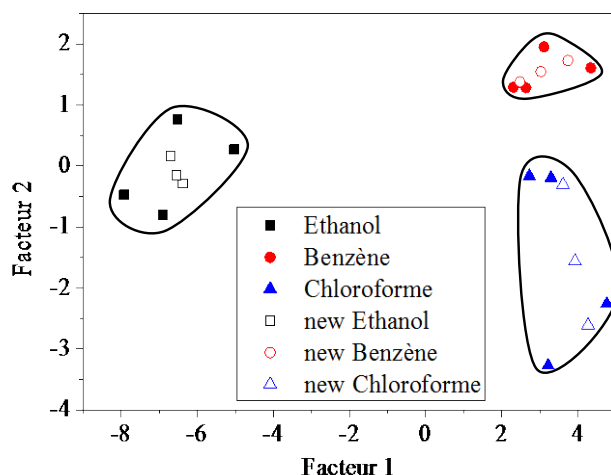


Figure III.21 : Classification et identification des COV par AFD en utilisant la combinaison de capteurs revêtus de différents monomères

3.4. Identification des COV par les MVS

3.4.1 Identification par les données brutes des capteurs

L'application des MVS afin de discriminer les différents COV par l'association de tous les capteurs est présentée dans le tableau III.7. On observe que tous les échantillons de concentrations sont bien classés et cette précision de la classification est obtenue avec le noyau sigmoïdal. Les échantillons sont divisés en deux parties. Une partie permet la construction du modèle et celle restante est utilisée pour être identifiée et classée. D'après les résultats de classification obtenus en utilisant les données des huit capteurs et le noyau sigmoïdal, Le modèle construit est apte à discriminer entre les trois COV.

Tableau III.7 : Classification et identification des échantillons avec MVS en associant tous les capteurs

Les données	Les classes prédéfinies			correctes %	incorrectes %
	Ethanol	Benzène	Chloroforme		
Ethanol	7	0	0	100%	0%
Benzène	0	7	0	100%	0%
Chloroforme	0	0	7	100%	0%

L'identification des COV avec la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O₂ est présentée dans le tableau III.8. On remarque un manque de précision dans l'identification des échantillons de benzène et de chloroforme et on constate que l'incorrection du benzène est élevée par rapport à celle du chloroforme. Cependant, l'identification des échantillons d'éthanol est de 100%. Cette classification est obtenue avec le noyau RBF, après avoir testé les différents noyaux.

Tableau III.8 : Classification et identification des échantillons avec MVS en associant les capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O₂

Les données	Les classes prédéfinies			correctes %	incorrectes %
	Ethanol	Benzène	Chloroforme		
Ethanol	7	0	0	100%	0%
Benzène	0	4	3	57,14%	42,85%
Chloroforme	0	1	6	85,71%	14,28%

L'identification des COV avec la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt est présentée dans le tableau III. 9. Ici également le manque de précision dans l'identification des échantillons de benzène et de chloroforme est décelé avec une légère amélioration pour le chloroforme. Cette classification est obtenue aussi avec le noyau RBF, après un test des différents noyaux.

Tableau III.9 : Classification et identification des échantillons avec MVS en associant les capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt

Les données	Les classes prédéfinies			correctes %	incorrectes %
	Ethanol	Benzène	Chloroforme		
Ethanol	7	0	0	100%	0%
Benzène	0	5	2	71,42%	28,58%
Chloroforme	0	1	6	85,71%	14,28%

Toutefois, le niveau d'incorrection reste élevé dans ces deux combinaisons. Ne permettant pas de faire une classification avec ces deux dernières. L'utilisation des MVS dans ces deux combinaisons a donné une classification partielle des COV. Néanmoins, on aperçoit une augmentation de précision comparée à celle de l'AFD.

L'identification des COV avec la combinaison de capteurs revêtus de différents monomères est présentée dans le tableau III.10. On constate une identification parfaite des données de concentration pour chaque type de COV. Celle-ci est obtenue avec le noyau sigmoïdal, la aussi cette méthode a montré ces performances en discriminant tous les échantillons.

Tableau III.10 : Classification et identification des échantillons avec MVS en associant les capteurs revêtus de différents monomères

Les données	Les classes prédéfinies			correctes %	incorrectes %
	Ethanol	Benzène	Chloroforme		
Ethanol	7	0	0	100%	0%
Benzène	0	7	0	100%	0%
Chloroforme	0	0	7	100%	0%

D'autres combinaisons de capteurs ont permis une identification parfaite de ces trois COV avec cette méthode, où chaque échantillon de COV est bien classé avec un niveau de précision de 100%. On peut mentionner quelques combinaisons de trois capteurs permettant la classification des trois COV, telle que l'association des capteurs (2, 3, 4), (2, 5, 6), (2, 3, 7)...etc. Toutes ces combinaisons présentent des résultats similaires. Le noyau utilisé pour toutes les combinaisons est soit l'RBF soit sigmoïdal, ces noyaux sont les plus performants. Ils permettent d'aboutir à une classification parfaite [9].

Cette méthode est équivalente à l'AFD, vu qu'elle donne des résultats similaires. Elles sont toutes des méthodes supervisées, sauf pour l'AFD, le résultat est présenté dans une projection à deux dimensions qui facilite sa lecture et son interprétation. Néanmoins, avec les MVS les données brutes peuvent être prétraitées avec l'une des méthodes factorielles l'ACP ou l'AFD, L'ensemble des données brutes des capteurs est résumé en deux facteurs et diminuant ainsi la quantité de données à traiter avant d'appliquer les MVS [10-11]. Dans certains, cas ce prétraitement permet d'améliorer la classification et d'augmenter la précision.

3.4.2 Identification par prétraitement des données avec l'ACP et l'AFD

D'après les résultats obtenus précédemment, on peut constater que l'association de capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec différents pourcentage d'O₂ et des capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt, n'a pas permis une classification des trois COV quelque soit la méthode d'analyse utilisée.

Un moyen d'améliorer cette classification consiste à appliquer un prétraitement des données par l'ACP et l'AFD avant de les analyser par les MVS.

Identification par prétraitement des données avec l'ACP

La classification des échantillons avec les MVS prétraités avec l'ACP en utilisant l'association des capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O₂ est présentée dans le tableau III.11.

Tableau III.11 : Classification et identification avec MVS des échantillons prétraités par l'ACP en associant les capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O₂

Les données	Les classes prédéfinies			correctes %	incorrectes %
	Ethanol	Benzène	Chloroforme		
Ethanol	7	0	0	100%	0%
Benzène	0	3	4	42,85%	57,14%
Chloroforme	0	0	7	100%	0%

On peut constater qu'avec cette alliance des deux méthodes permet une amélioration dans la classification des échantillons de chloroforme. Donc cette association de méthodes a permis une bonne classification de l'éthanol et de chloroforme avec un simple hyper plan linéaire.

L'application de cette association de méthodes sur la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt, est présentée dans le tableau III.12. On observe une légère amélioration de précision dans la classification des échantillons de benzène, ce qui est à l'inverse pour la combinaison précédente dont la précision de classification a été pour le chloroforme. Cette classification est réalisée avec le noyau RBF.

Tableau III.12 : Classification et identification avec MVS des échantillons prétraités par l'ACP en associant les capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt

Les données	Les classes prédéfinies			correctes %	incorrectes %
	Ethanol	Benzène	Chloroforme		
Ethanol	7	0	0	100%	0%
Benzène	0	6	1	85,71%	14,28%
Chloroforme	0	5	2	28,57%	71,42%

Le prétraitement des données avec l'ACP, en utilisant les deux combinaisons de capteurs, n'a pas montré une bonne classification des COV. On a toujours une classification partielle des COV avec une légère amélioration dans la précision.

Identification par prétraitement des données avec l'AFD

Dans cette partie les données des capteurs sont prétraitées avec l'AFD avant l'application des MVS. La classification des échantillons de COV en utilisant la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O₂ est présentée dans le tableau III.13.

Tableau III.13 : Classification et identification avec MVS des échantillons prétraités par l'AFD en associant les capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O₂

Les données	Les classes prédéfinies			correctes %	incorrectes %
	Ethanol	Benzène	Chloroforme		
Ethanol	7	0	0	100%	0%
Benzène	0	6	1	85,71%	14,28%
Chloroforme	0	1	6	85,71%	14,28%

On observe une meilleure classification des échantillons de benzène et de chloroforme, avec une amélioration du pourcentage de précision. L'aboutissement de cette classification est accompli par le noyau RBF.

La classification des échantillons de COV en utilisant la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt, est présentée dans le tableau III.14. On observe une amélioration dans la classification des échantillons de chloroforme par l'augmentation du pourcentage de correction de ce dernier. L'aboutissement de cette classification est accompli par le noyau RBF. Les résultats sont nettement améliorés en utilisant le prétraitement avec l'AFD.

Tableau III.14 : Classification et identification avec MVS des échantillons prétraités par l'AFD en associant les capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt

Les données	Les classes prédéfinies			correctes %	incorrectes %
	Ethanol	Benzène	Chloroforme		
Ethanol	7	0	0	100%	0%
Benzène	0	6	1	85,71%	14,28%
Chloroforme	0	3	4	57,14%	42,85%

3.5. Identification des COV par les RNA

Après avoir étudié les performances des méthodes statistiques, on passe aux méthodes neuronales RNA. Plusieurs types de structure existent, la plus répandue est la structure à multicouche qui est utilisée dans notre cas.

3.5.1 Identification par les données brutes des capteurs

La couche d'entrée est constituée d'un nombre de neurones égal au nombre de capteurs utilisés. La couche de sortie est composée d'un nombre de neurones égal au nombre de COV étudiés. Dans cette méthode les échantillons sont aussi divisés en deux parties. Une partie permet la construction du modèle par apprentissage et celle restante est utilisée pour tester le modèle. Pour chaque identification, plusieurs structures sont testées afin d'obtenir celle qui donne une plus grande précision, c'est-à-dire que le nombre de neurones de la couche cachée a été modifié jusqu'à l'obtention d'une bonne identification.

L'identification des COV en associant tous les capteurs nous donne une couche d'entrée à huit neurones. Chaque neurone correspond à un capteur. Les paramètres de configuration du réseau utilisé sont présentés dans le tableau III.15, avec une couche cachée de quatre neurones. La fonction d'activation tangente hyperbolique "Tanh" est appliquée à la couche cachée, la fonction sigmoïdale "Sig" est appliquée à la couche de sortie. Le Broyden Fletcher Goldfarb Shanno (BFGS) Quasi Newton (QN) est utilisé comme algorithme d'apprentissage.

Tableau III.15 : Paramètre de configuration d'un réseau de neurones

Type du réseau	MLP
Algorithme d'apprentissage	BFGS QN
Fonction d'erreur	RMSEP
Fonction d'activation	Tanh, Sig
Nombre de neurones de la couche cachée	10
Nombre de couches cachées	1

Le résultat de l'identification avec cette association de capteurs est présenté dans le tableau III.16. On remarque que tous les échantillons sont bien identifiés et le résultat obtenu est similaire à ceux des précédentes méthodes statistiques supervisées.

Tableau III.16 : Identification des échantillons avec RNA en associant tous les capteurs

Les données	La couche de sortie		
	Ethanol (N1)	Chloroforme (N2)	Benzène (N3)
Ethanol	7	0	0
Chloroforme	0	7	0
Benzène	0	0	7

Afin d'aboutir à une bonne classification avec la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O₂ et la combinaison de capteurs revêtues d'HMDSO à différentes pressions de dépôt, le nombre de neurones dans la couche cachée est augmenté à 10 et 12 neurones respectivement. Les échantillons de COV sont bien classés avec cette méthode (RNA) ce qui n'a pas été le cas avec les méthodes statistiques pour ces deux combinaisons. La puissance des réseaux de neurones dans la classification et l'identification des trois COV est ainsi prouvée. Les fonctions d'activation de la couche cachée et de la couche de sortie sont les mêmes que celles utilisées dans la structure précédente, ainsi que l'algorithme d'apprentissage.

La combinaison de capteurs revêtus de différents monomères montre elle aussi une bonne classification des COV en appliquant les RNA, avec une couche cachée constituée de quatre neurones et les mêmes paramètres utilisés dans les configurations précédentes.

En conclusion, l'utilisation des RNA pour l'identification des COV a montré ses performances en identifiant chaque échantillon et la réponse des RNA à multicouche est illustrée dans la figure III.22. On remarque que seul le neurone correspondant au COV détecté délivre une réponse et l'exemple de la figure illustre l'identification d'un échantillon d'éthanol. Dans l'identification des COV avec les RNA le résultat est 1 pour le neurone correspondant au COV détecté et 0 pour les autres neurones. La fonction d'activation de la couche de sortie joue le rôle d'une fonction seuil. On remarque que les paramètres de chaque structure sont standards. La fonction d'activation tangente hyperbolique est appliquée pour la couche

cachée. La fonction d'activation sigmoïdal est appliquée pour la couche de sortie et l'algorithme d'apprentissage BFGS QN est appliqué pour chaque structure [12-13].

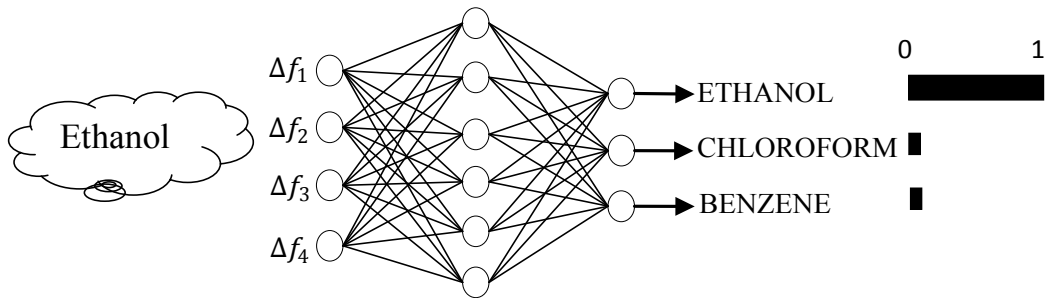


Figure III.22 : Identification des COV par les RNA

On peut parfois améliorer la précision de la classification avec les RNA, en faisant un prétraitement des données brutes des capteurs avec l'ACP ou l'AFD [14,15] comme ce qui a été fait pour les MVS.

3.5.2 Identification par prétraitement des données avec l'ACP et l'AFD

Le prétraitement des données de capteurs avec l'ACP avant d'appliquer les RNA, consiste à projeter ces dernières sur les deux CPs en résumant la totalité de l'information. On obtient pour chaque échantillon des coordonnées sur la première et la deuxième CPs. ainsi, au lieu d'avoir un nombre de neurones de la couche d'entrée égale au nombre de capteurs utilisé, le nombre de neurones sera égale au nombre de CPs utilisés, soit deux CPs. La figure III.23 illustre la structure utilisée.

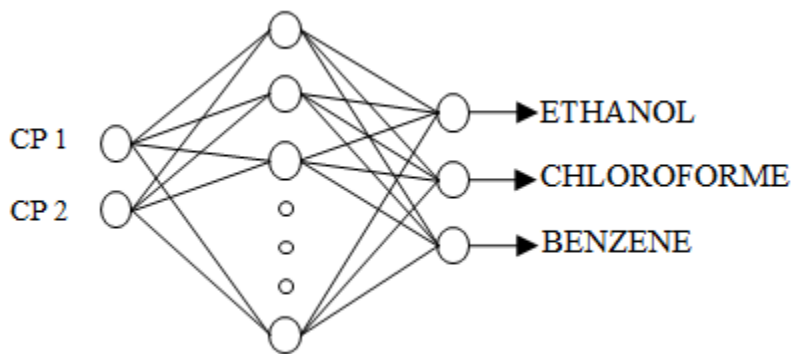


Figure III.23 : Identification des COV en utilisant les CPs

Le prétraitement des données de capteurs avec l'AFD avant d'appliquer les RNA consiste à les projeter ces dernières sur les deux facteurs discriminant, on obtient pour chaque échantillon des coordonnées sur le premier et le deuxième facteur. Le nombre de neurones sera égale au nombre de facteurs utilisés, soit deux facteurs. La figure III.24 illustre la structure utilisée.

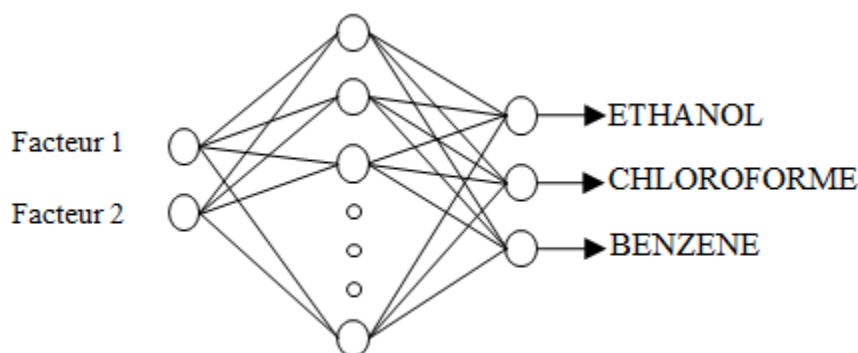


Figure III.24 : Identification des COV en utilisant les facteurs

Ces deux méthodes de prétraitement donnent une précision d'identification à 100%, leur utilisation permet la simplification du modèle.

4. Quantification des COV individuels

4.1. Quantification des COV par les RNA

Les méthodes statistiques sont appliquées pour effectuer une classification et une identification des COV, par contre la méthode neuronale est plus performante permettant ainsi de faire une étude quantitative. A cet effet, les RNA sont utilisées pour quantifier les différents COV. L'étude quantitative est effectuée avec les données brutes des capteurs ainsi que les données prétraitées avec l'ACP et l'AFD pour comparer le degré de précision.

4.1.1 Quantification par les données brutes des capteurs

Cette étude quantitative consiste à introduire les données brutes des capteurs dans la couche d'entrée du réseau. Le nombre de neurones de cette couche est égale au nombre de capteurs utilisé, la couche de sortie est constituée d'un nombre de neurones égale au nombre de COV à quantifier, c'est à dire chaque neurone contient la concentration d'un COV. Si par exemple, l'éthanol est détecté il n'y a que son neurone correspondant qui affiche sa concentration. Pour les autres neurones qui correspondent à la concentration du chloroforme et du benzène respectivement, affichent une valeur presque nulle, selon l'erreur de quantification. Dans cette étude quantitative, les fonctions d'activation et l'algorithme d'apprentissage sont les mêmes que ceux utilisés pour l'identification.

L'identification quantitative des COV en utilisant la combinaison de tous les capteurs par les RNA est présentée dans le tableau III.17. Ce résultat est obtenu avec sept neurones dans la couche cachée, après avoir testé plusieurs structures à différents neurones dans cette couche. Les résultats pour les quelques échantillons d'apprentissage ou de test exposés dans ce tableau présentent une bonne prédiction des concentrations, c'est à dire qu'il y a une légère différence

entre les concentrations cibles et la sortie du réseau. Toutefois, l'erreur de quantification avec cette combinaison est de $1,78 \cdot 10^{-4}$ (pour obtenir une quantification parfaite l'erreur doit être de l'ordre de 10^{-5}). On observe aussi que les neurones des COV qui devraient afficher une valeur 0, affichent une faible concentration due à l'erreur de quantification. Comme il n'y a qu'un seul COV présent, les valeurs des deux autres neurones sont négligeables.

Tableau III.17 : Quantification des COV en utilisant la combinaison de tous les capteurs

échantillons	Concentrations cible (ppm)			Sortie du réseau de neurones (ppm)		
	Ethanol	Chloroforme	Benzène	Ethanol (N1)	Chloroforme (N2)	Benzène (N3)
Echantillons d'apprentissage	189	0	0	185,73	0	0
	0	47	0	0	46,86	0,13
	0	0	95	0	2,02	95,86
Echantillons de test	71	0	0	73,04	0	0
	0	118	0	0,01	119,64	0,03
	0	0	165	0	0	170,34

Les performances d'apprentissage et de prédiction des trois COV avec cette structure sont montrées dans la figure III.25. Elle illustre la différence entre la valeur cible de la concentration et celle estimée par le réseau. Quand ces deux valeurs se rapprochent, l'erreur diminue et les points les plus correctes se projettent sur la diagonale ou $x=y$ (la concentration cible égale à la concentration estimée par le réseau). On remarque que la plupart des échantillons sont bien quantifiés. Quelques échantillons ne se trouvent pas sur la diagonale. Ceci est dû à l'erreur d'estimation de la concentration. Les échantillons de chloroforme se trouvent tous sur cette diagonale, indiquant ainsi leur bonne quantification.

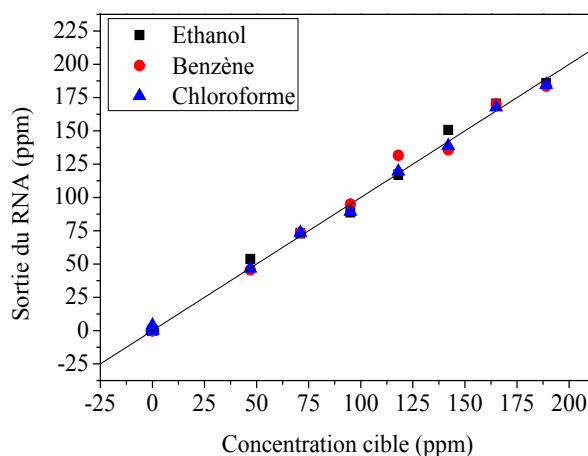


Figure III.25 : Performance de quantification de la combinaison de tous les capteurs

La quantification par les RNA des COV, en utilisant la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l' O_2 est illustrée dans le tableau III.18. Ce résultat est obtenu avec 12 neurones dans la couche cachée. On remarque que pour les quelques échantillons

d'apprentissage ou de test présentés dans ce tableau, révèlent une grande différence entre les concentrations cibles et la sortie du réseau. L'erreur de quantification avec cette combinaison est de $23,68 \cdot 10^{-4}$. Ici également on peut observer que les neurones des COV qui devraient afficher une valeur de 0, affichent une valeur de concentration plus grande due à l'erreur de quantification.

Tableau III.18 : Quantification des COV en utilisant la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O₂

échantillons	Concentrations cible (ppm)			Sortie du réseau de neurones (ppm)		
	Ethanol	Chloroforme	Benzène	Ethanol (N1)	Chloroforme (N2)	Benzène (N3)
Echantillons d'apprentissage	189	0	0	180,02	3,5	1,65
	0	47	0	0,2	59	5,65
	0	0	95	0	7,98	90,5
Echantillons de test	71	0	0	67,36	2,5	3,74
	0	118	0	0,01	129,64	6,45
	0	0	165	0,05	10,58	189,49

La figure III.26 illustre le résultat de quantification avec cette erreur élevée. On observe que les échantillons dévient de la diagonale et ceux de l'éthanol et de chloroforme sont les plus divergeant de la diagonale. Par contre, pour le benzène un seul échantillon diverge, ce qui signifie une bonne quantification pour celui-ci.

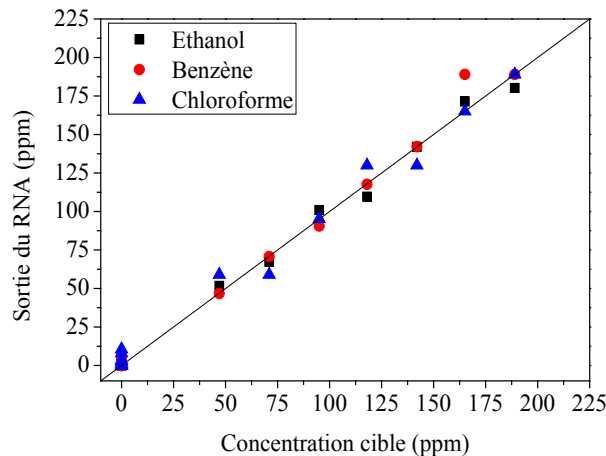


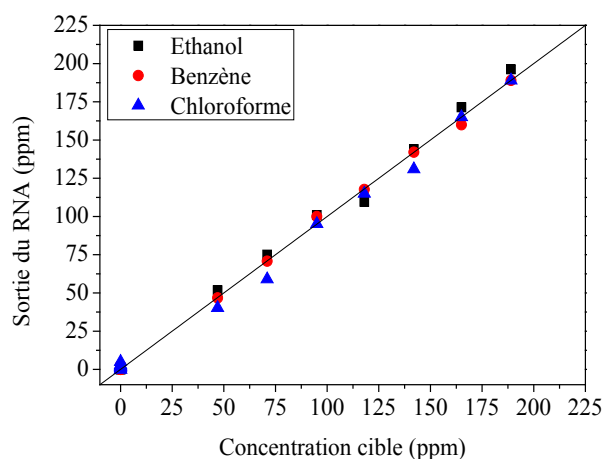
Figure III.26 : Performance de quantification de la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O₂

La quantification par les RNA des COV en utilisant la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt est présentée dans le tableau III.19. Ce résultat est obtenu avec 8 neurones dans la couche cachée et l'erreur est moins importante que celle de la combinaison précédente, elle est de $15,76 \cdot 10^{-4}$. Avec ces deux dernières combinaisons, le résultat est moins fiable vu que l'erreur a augmenté.

Tableau III.19 : Quantification des COV en utilisant la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt

échantillons	Concentrations cible (ppm)			Sortie du réseau de neurones (ppm)		
	Ethanol	Chloroforme	Benzène	Ethanol (N1)	Chloroforme (N2)	Benzène (N3)
Echantillons d'apprentissage	189	0	0	196,21	2,54	0,25
	0	47	0	0,05	40,25	6,28
	0	0	95	0	5,51	100,54
Enchantions de test	71	0	0	75,56	1,6	2,48
	0	118	0	0	115,68	2,58
	0	0	165	0,6	2,97	160,59

La figure III. 27 illustre le résultat de quantification avec cette erreur. On remarque que tous les échantillons de benzène se projettent sur la diagonale avec une légère déviation des échantillons d'éthanol et de chloroforme. Ainsi, la déviation est moins importante conformément à la diminution de l'erreur.


Figure III.27 : Performance de quantification de la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt

La quantification par les RNA des COV en utilisant la combinaison de capteurs revêtus de différents monomères est illustrée dans le tableau III.20.

Tableau III.20 : Quantification des COV en utilisant la combinaison de capteurs revêtus de différents monomères

échantillons	Concentrations cible (ppm)			Sortie du réseau de neurones (ppm)		
	Ethanol	Chloroforme	Benzène	Ethanol (N1)	Chloroforme (N2)	Benzène (N3)
Echantillons d'apprentissage	189	0	0	196,21	2,54	0,25
	0	47	0	0,05	40,25	3,28
	0	0	95	0	5,51	100,54
Enchantions de test	71	0	0	75,56	1,6	2,48
	0	118	0	0	115,68	2,58
	0	0	165	0,6	2,97	160,59

Ce résultat est obtenu avec 10 neurones dans la couche cachée et l'erreur de quantification est très faible, elle est de l'ordre de $0,86 \cdot 10^{-4}$. Avec cette combinaison on obtient le résultat le plus fiable.

La figure III.28 montre que tous les points sont projetés sur la diagonale conformément à la diminution de l'erreur de quantification. On remarque une légère déviation de quelques échantillons, néanmoins celle-ci n'est pas importante.

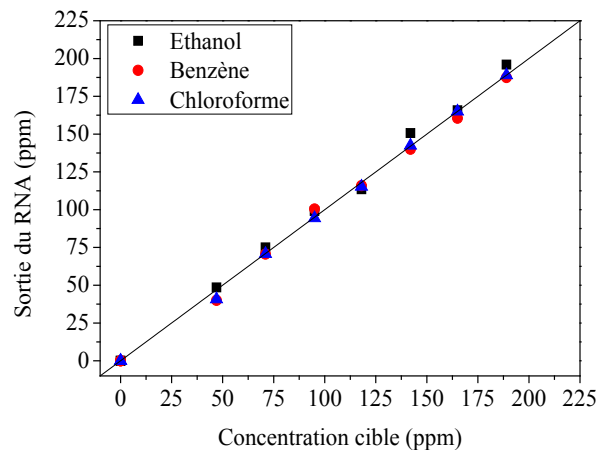


Figure III.28 : Performance de quantification de la combinaison de capteurs revêtus des différents monomères

4.1.2 Quantification par prétraitement des données avec l'ACP et l'AFD

Les données recueillies par les capteurs peuvent subir un prétraitement avec les méthodes factorielles non supervisées l'ACP et supervisées l'AFD afin de diminuer l'erreur de prédiction.

Le résultat obtenu, sur les données recueillies à partir des différentes combinaisons de capteurs, est illustrée dans la figure III. 29. La combinaison 1 représente l'association de tous les capteurs, la combinaison 2 représente l'association des capteurs revêtus d'HMDSO dilué avec l'O₂, la combinaison 3 représente l'association des capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt et la combinaison 4 représente l'association des capteurs revêtus des différents monomères.

On observe que le prétraitement avec l'ACP présente une erreur de quantification élevée par rapport à celle du prétraitement avec l'AFD, cela est dû à la perte d'informations avec l'ACP en résumant les données sur deux CPs. On remarque aussi que l'erreur de quantification des combinaisons 2 et 3 est très élevée à celle des combinaisons 1 et 4. Toutefois, le prétraitement avec l'AFD a permis de diminuer l'erreur comparée à l'erreur engendrée par les

données brutes des capteurs. Le prétraitement supervisé a nettement amélioré la quantification.

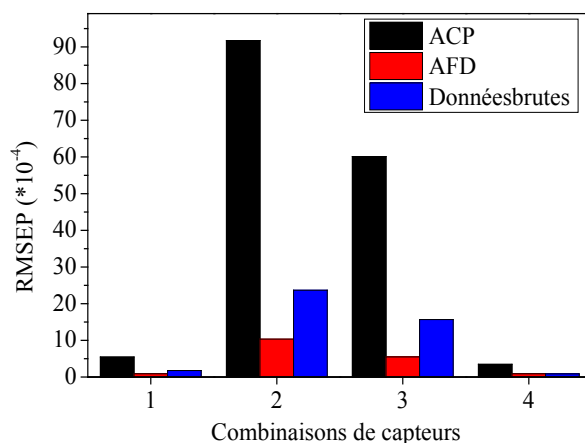


Figure III.29 : RMSEP de quantification des différentes combinaisons

5. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons abordé l'identification et la quantification des COV purs. Après avoir appliqué les différentes méthodes d'analyse sur plusieurs combinaisons de capteurs pour l'identification et la quantification des COV individuellement, on a vu qu'on obtient une identification parfaite des trois classes par les RNA. Cependant, avec les méthodes statistiques l'utilisation des combinaisons de capteurs revêtus avec l'HMDSO, dilué avec l'O₂ ou à différentes pressions de dépôt, donne une identification partielle des groupes de COV, c'est à dire l'identification du groupe d'éthanol des deux autres groupes. Concernant la quantification, ces deux combinaisons ont montré une erreur élevée à celle des autres combinaisons. Par conséquent, dans l'étude qui suit, on ne gardera que la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude qualitative et quantitative des mélanges binaires.

6. Référence bibliographique

- [1]. M. Boutamine, "Etude et caractérisation d'un capteur chimique à base de couches minces", Thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri, Constantine (2014).
- [2]. Omar C. Lezzar, A. Bellel, M. Boutamine, S. Sahli, Y. Segui et P. Raynaud, "Improvement in Gas Selectivity of Plasma Coated Quartz Crystal Microbalance Sensors", *Sensor Letters* 13 (3) (2015), pp.259-266.
- [3]. M. Boutamine, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, "Hexamethyldisiloxane thin films as sensitive coating for quartz crystal microbalance based volatile organic compounds sensors", *Thin Solid Films* 552, (2014), pp.196-203.
- [4]. M. Boutamine, Omar C. Lezzar, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, "Plasma polymerized highly hydrophobic Hexamethyldisiloxane layers: Investigation on the effect of monomer flow rate related to the film gas sensing properties", *Key Engineering Materials, Materials and Applications for Sensors and Transducers III* 605, (2014), pp.275-278.
- [5]. Danqun Huo, Yu Wu, Mei Yang, Huanbao Fa, Xiaogang Luo, Changjun Hou, "Discrimination of Chinese green tea according to varieties and grade levels using artificial nose and tongue based on colorimetric sensor Arrays", *food chemistry* 145, (2014), pp.639-645.
- [6]. Zhe Xu, Xiajing Shi, Susan Lu, "Integrated sensor array optimization with statistical evaluation", *sensors and actuator B* 149, (2010), pp.239-244.
- [7]. Harpreet Singh, V. Bhasker Raj, Jitender Kumar, Upendra Mittal, Meena Mishra, A.T. Nimal, M.U. Sharma, Vinay Gupta, "Metal oxide SAW E-nose employing PCA and ANN for the identification of binary mixture of DMMP and methanol", *sensor and actuator B* 200, (2014), pp.147-156.
- [8]. Yulia B. Monakhova, Rolf Godelmann, Thomas Kuballa, Svetlana P. Mushtakova, Douglas N. Rutledge, "Independent components analysis to increase efficiency of discriminate analysis methods (FDA and LDA): Application to NMR fingerprinting of wine", *talanta* 141, (2015), pp.60-65.
- [9]. Eui-Cheol Shin, Brian D. Craft, Ronald B. Pegg, R. Dixon Phillips, Ronald R. Eitenmiller, "Chemometric approach to fatty acid profiles in Runner-type peanut cultivars by principal component analysis (PCA)", *food chemistry* 119, (2010), pp.1262-1270.

-
- [10]. Bernd Ehreta, Konstantin Safenreitera, Frank Lorenzb, Joachim Biermann, "A new feature extraction method for odour classification", *sensors and actuator B* 158, (2011), pp.75-88.
- [11]. Huanhuan Yu, Rongda Chen, Guoping Zhang, " A SVM Stock Selection Model within PCA", *Procedia Computer Science* 31, (2014), pp.406-412
- [12]. M.M. Krell, D. Feess, S. Straube, "Balanced Relative Margin Machine — the missing piece between FDA and SVM classification", *pattern recognition letters* 41, (2014), pp.43-52.
- [13]. Ali Gulbag, Fevzullah Temurtas, " A study on transient and steady state sensor data for identification of individual gas concentrations in their gas mixtures", *Sensors and Actuators B* 121, (2007), pp.590-599.
- [14]. Ali Gulbag, Fevzullah Temurtas, Cihat Tasaltin, Zafer Ziya Ozturk, " A study on radial basis function neural network size reduction for quantitative identification of individual gas concentrations in their gas mixtures", *Sensors and Actuators B* 124, (2007), pp.383-392.
- [15]. T. Alizadeh, S. Zeynali, "Electronic nose based on the polymer coated SAW sensors array for the warfare agent simulants classification", *Sensors and Actuators B* 129, (2008), pp.412–423.

Chapitre IV

EVALUATION DES COV
DANS LES MELANGES

1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons la détection des mélanges binaires par les différents capteurs afin d'évaluer leurs sensibilités sous différentes combinaisons de concentration, ainsi que les différentes empreintes de ces mélanges sur ces capteurs. Ensuite, Nous exposons l'étude de l'identification des différents mélanges binaires de COV établie par l'analyse de leurs empreintes avec les méthodes de reconnaissance de forme. De ce fait, nous pouvons discriminer entre les COV individuels et les mélanges binaires. Enfin, nous discuterons l'étude quantitative des mélanges par les réseaux de neurones afin d'évaluer la concentration d'un composé dans un mélange gazeux.

2. Détection des mélanges binaires de COV par les capteurs

Les mélanges binaires de COV utilisés sont : éthanol/chloroforme, éthanol/benzène et chloroforme/benzène.

La détection de ces mélanges par les multicapteurs consiste à évaluer leurs sensibilités sous ces COV et étudier leurs empreintes sur ces multicapteurs.

2.1. Etude de la sensibilité des capteurs aux mélanges binaires

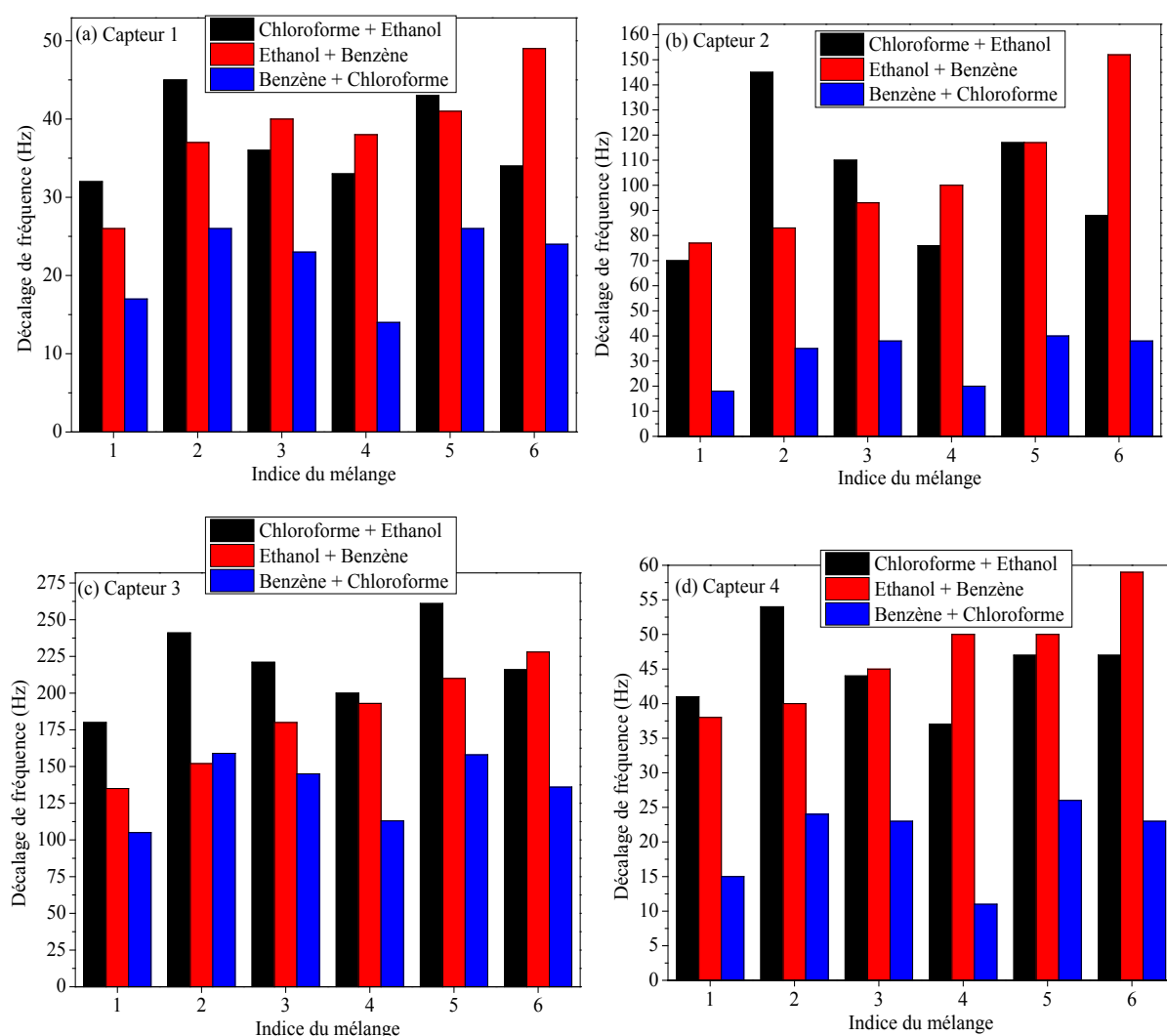
Les figures IV.1 montrent le résultat de la sensibilité des différents capteurs sous ces différents mélanges binaires. Cette représentation, sous forme d'histogramme, illustre la réponse de chaque capteur définie par le décalage de fréquence aux différents mélanges binaires dans une gamme de concentration variant de 40 ppm à 200 ppm. On indique que les indices des mélanges sont les suivants :

- L'indice du mélange 1 représente 47 ppm du COV1 + 95 ppm du COV2
- L'indice du mélange 2 représente 47 ppm du COV1 + 189 ppm du COV2
- L'indice du mélange 3 représente 95 ppm du COV1 + 142 ppm du COV2
- L'indice du mélange 4 représente 142 ppm du COV1 + 47 ppm du COV2
- L'indice du mélange 5 représente 142 ppm du COV1 + 142 ppm du COV2
- L'indice du mélange 6 représente 189 ppm du COV1 + 95 ppm du COV2

Le manque de sélectivité des capteurs est clairement visible. On remarque que chaque capteur délivre une réponse plus ou moins importante pour chaque mélange. Aucun capteur ne montre une sélectivité spécifique à un mélange, c'est la sensibilité qui varie d'un mélange à un autre.

On remarque, que les capteurs revêtus d'HMDSO à une pression de dépôt de 40 Pa et de TEOS sont les plus sensibles aux mélanges, par contre les capteurs revêtus d'HMDSO à faible pressions de dépôt (5 et 20 Pa) sont les moins sensibles.

On observe également que les capteurs revêtus d'HMDSO à pressions de dépôt élevées (30 et 40 Pa) présentent des sensibilités proches pour les différents mélanges. Alors que pour les capteurs revêtus d'HMDSN, de TEOS et d'HMDSO à faibles pressions de dépôt présentent une sensibilité élevée aux mélanges éthanol/benzène et éthanol/chloroforme, et une faible sensibilité au mélange benzène/chloroforme.



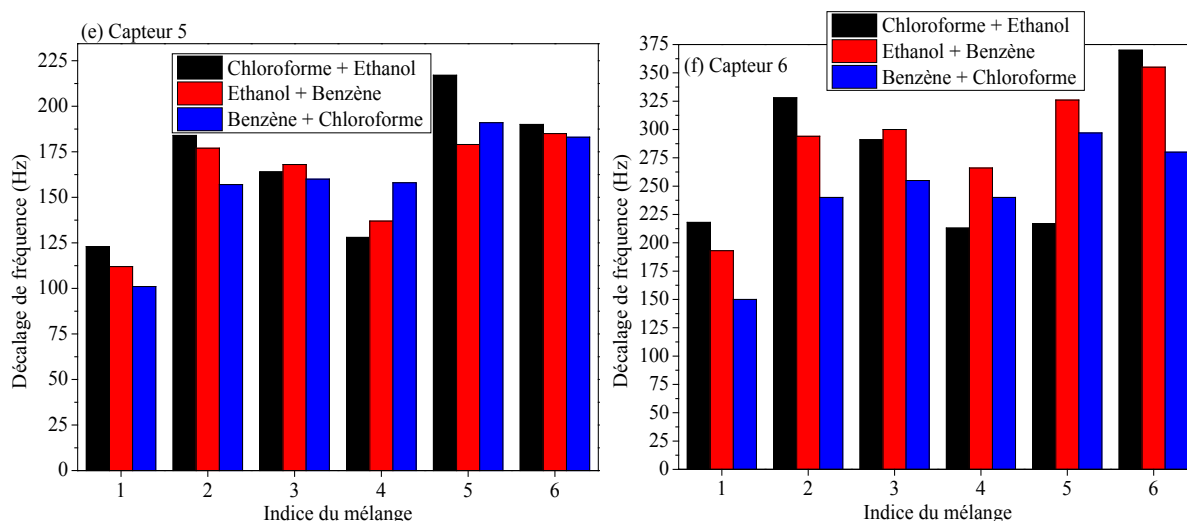


Figure IV.1 : La réponse aux différents mélanges binaires des capteurs revêtus de (a) HMDSO, (b) HMDSN, (c) TEOS, (d) HMDSO à 5Pa, (e) HMDSO à 30Pa et (f) HMDSO à 40Pa

2.2. Etude de l'empreinte des mélanges binaires par les capteurs

L'empreinte de chaque mélange sur les multicapteurs est représentée sous forme de radar, le "radar plot". Les figures IV.2 suivantes montrent une représentation radar où chaque pôle désigne un capteur. Celle-ci est sous forme de contours représentant l'empreinte de chaque mélange binaire sur les multicapteurs [1].

- L'empreinte du mélange chloroforme/éthanol et éthanol/benzène à plusieurs indices de mélange sur les multicapteurs est illustrée dans les figures IV.2 (a) et (b) respectivement, où chaque contour indique une combinaison de concentration. On remarque que les capteurs 6 et 3 sont les plus sensibles à ces mélanges, par contre les capteurs 1 et 4 sont les moins sensibles à ces mélanges.

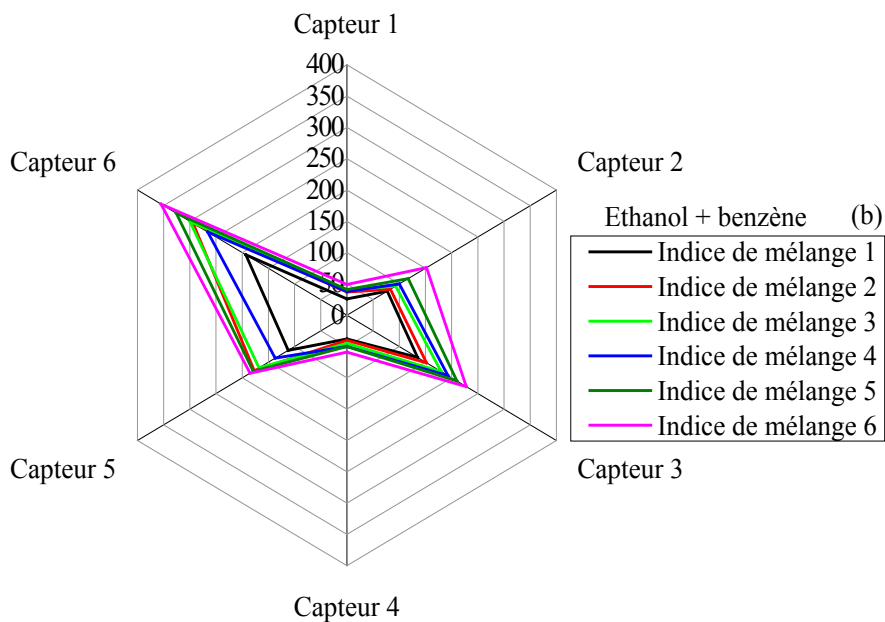
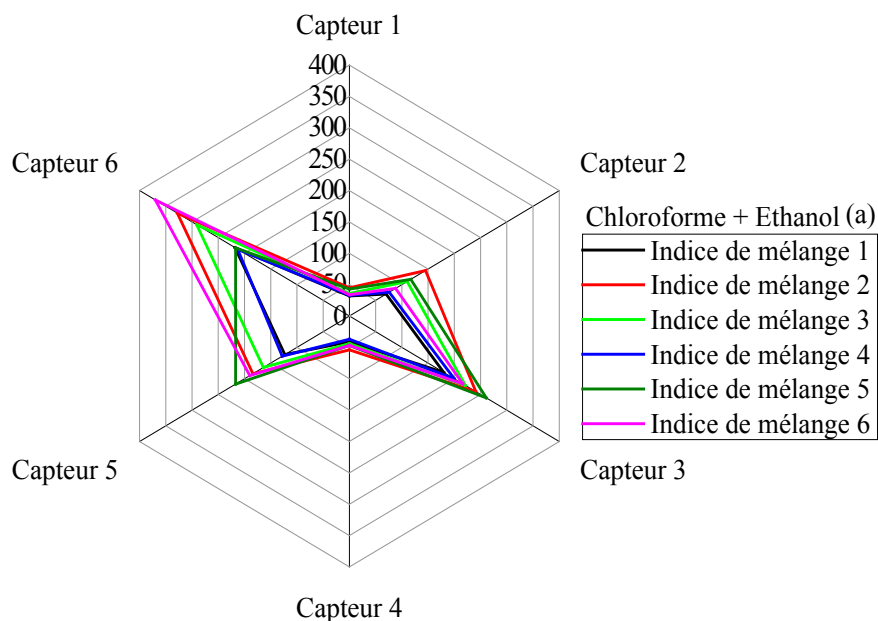
Si on fait un classement de la sensibilité des capteurs au mélange éthanol/chloroforme selon son empreinte et par ordre croissant, il se présente comme suit : le capteur 1 < le capteur 4 < le capteur 2 < le capteur 5 < le capteur 3 < le capteur 6.

Donc les empreintes de ces deux mélanges sont quasiment similaires, ils présentent le même classement de sensibilité. Cela est dû à la sensibilité croisée entre l'éthanol avec les deux autres COV.

- L'empreinte du mélange chloroforme/benzène à plusieurs indices du mélange sur les multicapteurs est illustrée dans la figure IV.2 (c). On remarque que les capteurs 5 et 6 sont les plus sensibles à ce mélange, par contre les capteurs 1 et 4 sont les moins sensibles à ce mélange.

Si on fait un classement de la sensibilité des capteurs au mélange éthanol/chloroforme selon son empreinte et par ordre croissant, il se présente comme suit : le capteur 1 < le capteur 4 < le capteur 2 < le capteur 3 < le capteur 5 < le capteur 6.

On remarque que l'empreinte de ce mélange diffère légèrement des deux autres empreintes, cela est dû à l'absence de la sensibilité croisée entre ces deux COV.



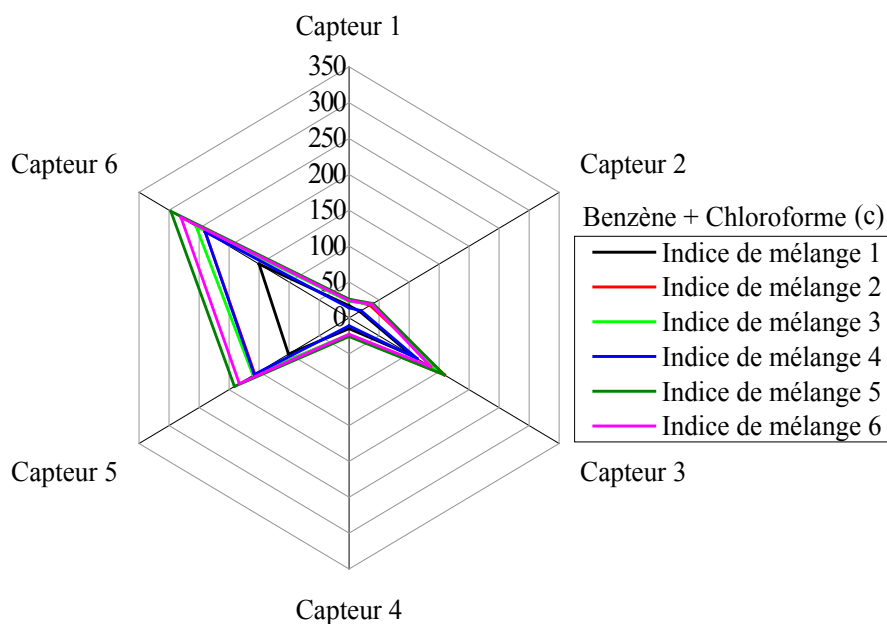


Figure IV.2 : Empreintes des différents mélanges binaires de COV avec les multicateurs :
 (a) chloroforme + éthanol, (b) éthanol + benzène et (c) benzène + chloroforme

Les figures IV.3 suivantes montrent une représentation radar de l'empreinte de chaque coupe de COV avec leurs mélanges sur les multicateurs [2].

- L'empreinte de l'éthanol, du chloroforme et de leur mélange chloroforme/éthanol avec une combinaison de mélange 47 ppm éthanol, 47 ppm chloroforme sur les multicateurs est illustrée dans la figure IV.3 (a). On remarque que les trois empreintes sont différentes, ce qui signifie, que ces gaz vont être classés distinctivement les uns des autres par les méthodes d'analyse multivariées.
- L'empreinte de l'éthanol, du benzène et de leur mélange éthanol/benzène avec une combinaison de mélange 47 ppm éthanol, 47 ppm benzène sur les multicateurs est illustrée dans la figure IV.3 (b). On remarque aussi que les trois empreintes sont distinctes, ce qui signifie, que ces gaz vont être identifiés différemment les uns des autres en appliquant les méthodes d'analyse multivariées.
- Enfin, pour l'empreinte du chloroforme, du benzène et de leur mélange Chloroforme/benzène avec une combinaison de mélange 47 ppm chloroforme, 47 ppm benzène sur les multicateurs est illustrée dans la figure IV.3 (c). On remarque que la forme des contours des trois empreintes se ressemblent et se rapprochent légèrement les uns des autres. Par ailleurs elles montrent une légère diversification dans la sensibilité.

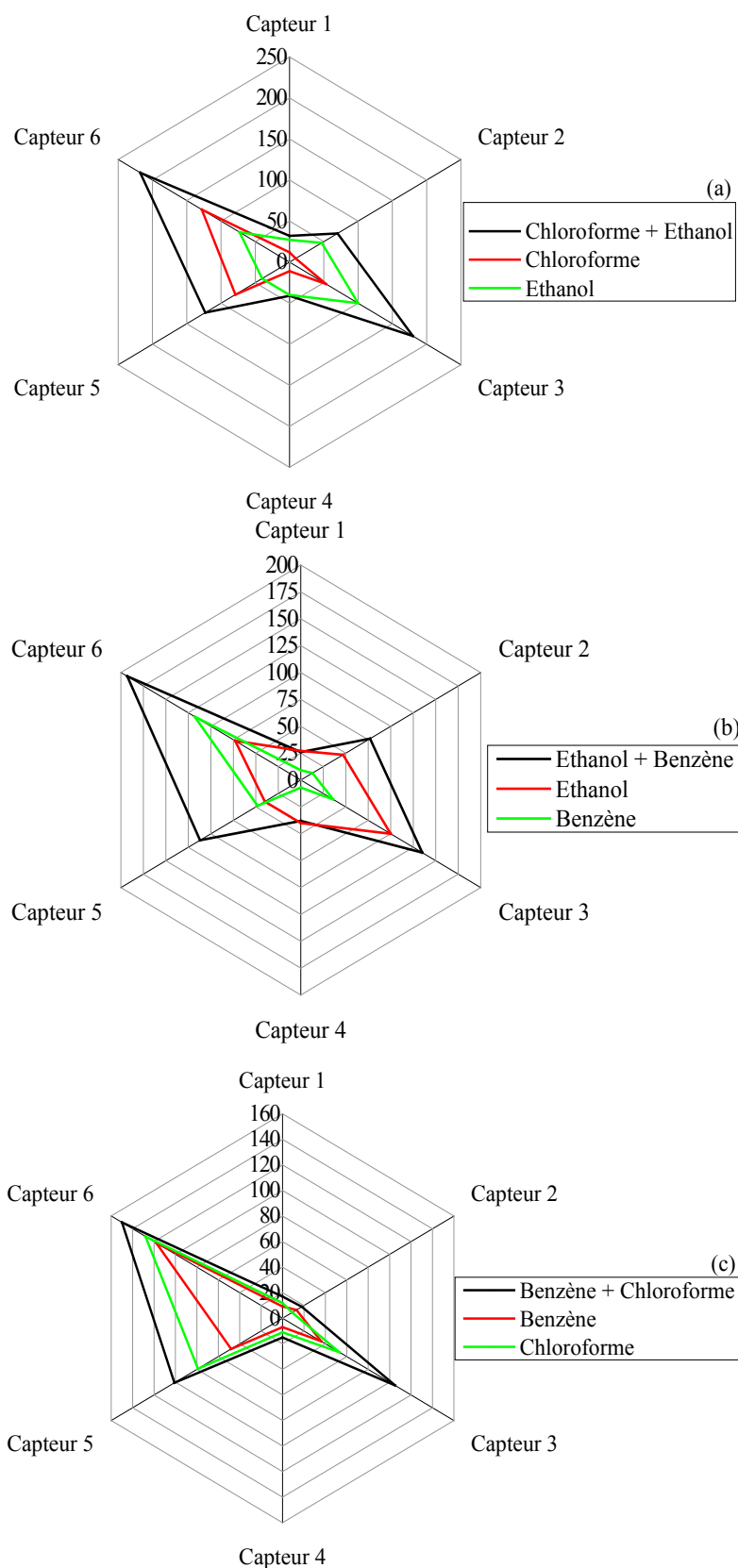


Figure IV.3 : Empreintes des COV et leurs mélanges avec les multicapteurs (a) chloroforme / éthanol, (b) éthanol / benzène et (c) benzène / chloroforme

La figure IV.4 représente l'empreinte de chaque mélange binaire sur les multicapteurs sous l'indice de mélange 1. On remarque que l'empreinte du mélange benzène/chloroforme se distingue des empreintes des deux autres mélanges.

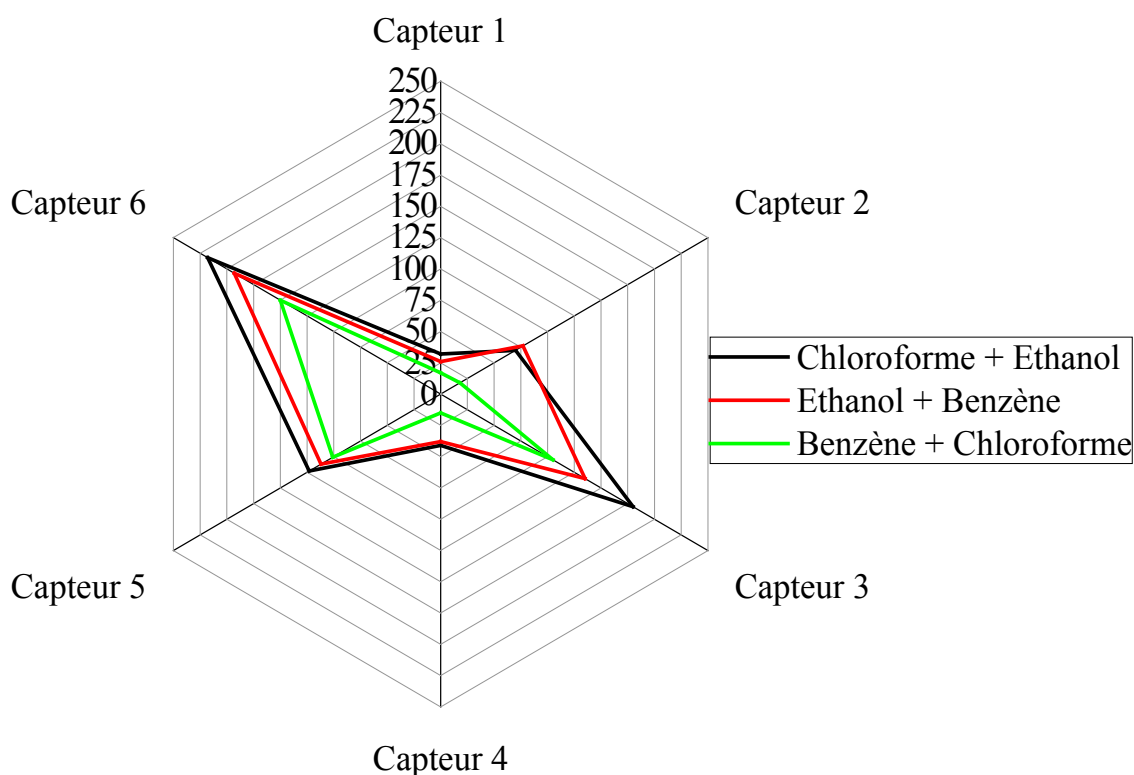


Figure IV.4 : Empreintes des trois mélanges binaires de COV avec les multicapteurs à l'indice de mélange 1

3. Identification des mélanges

3.1. Identification par l'ACP

3.1.1 Classification de deux COV et leur mélange

La figure IV.5 illustre la classification et l'identification entre le chloroforme, l'éthanol et leur mélange avec les différentes associations de capteurs. On obtient une bonne classification ainsi qu'une bonne identification des nouveaux échantillons avec toutes les associations de capteurs. On remarque dans les figures IV.5 (a) et (c) que l'éthanol et le chloroforme se retrouvent séparés chacun dans un côté (similaire à l'analyse des COV purs), et le mélange de ces deux COV se retrouve entre les deux du à leurs sensibilité croisée. On peut noter aussi, que dans la classification avec l'association de tous les capteurs (voir figure IV.5 (a)), ce sont les capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt (voir figure IV.5 (c)) qui prennent le dessus, vu que la répartition des classes est presque similaire.

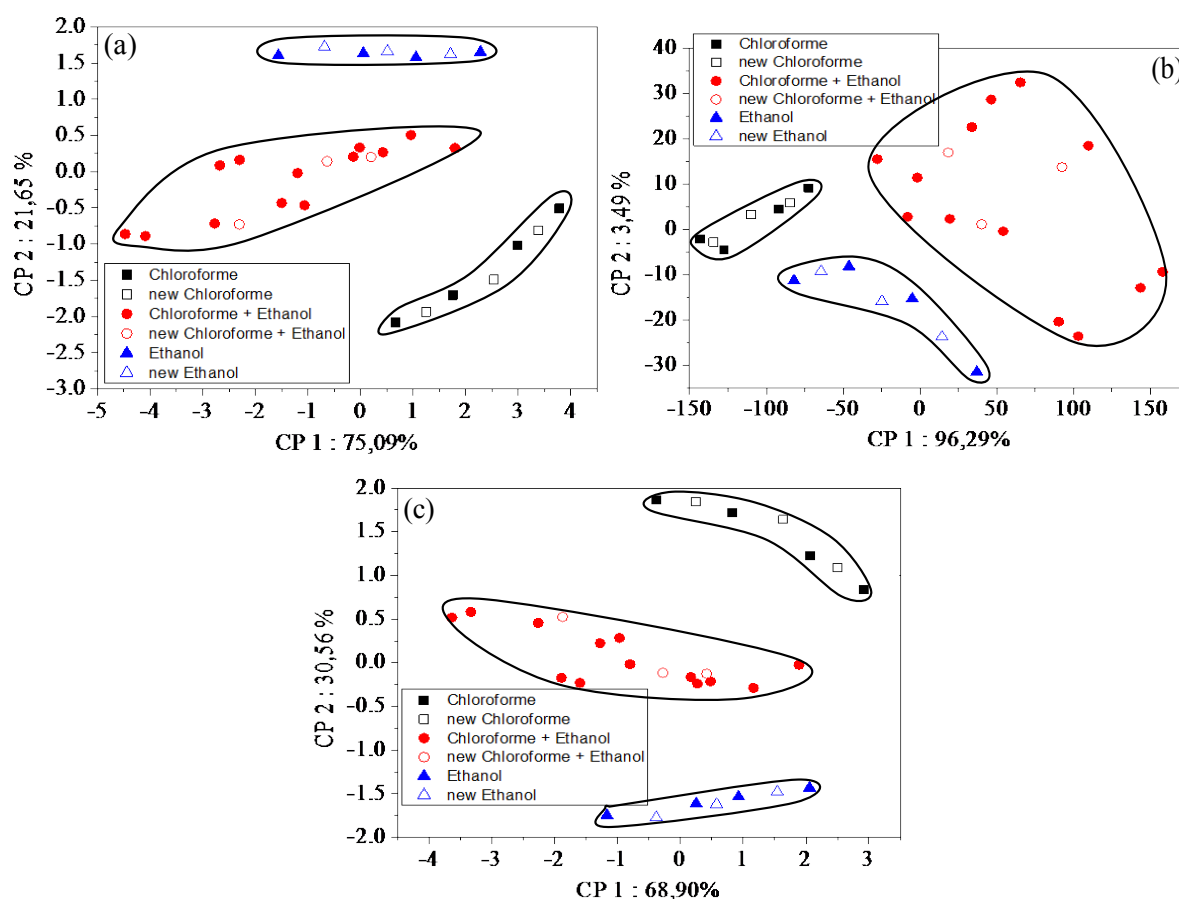


Figure IV.5 : Discrimination entre le chloroforme, l'éthanol et leur mélange avec l'ACP en utilisant (a) l'association de tous les capteurs, (b) la combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères et (c) la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt

La figure IV.6 illustre la classification et l'identification entre l'éthanol, le benzène et leur mélange avec les différentes associations de capteurs. On obtient une bonne classification ainsi qu'une bonne identification des nouveaux échantillons pour l'association de tous les capteurs et l'association de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt illustrées dans les figures IV.6 (a) et (c), respectivement. On remarque aussi que l'éthanol et le benzène se retrouvent séparés chacun dans un côté, et le mélange de ces deux COV se retrouve entre les deux du à leurs sensibilités croisées. On peut noter aussi que dans la classification avec l'association de tous les capteurs, ce sont les capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt qui prennent le dessus, vu que la répartition des classes est presque semblable.

Cependant, avec l'association de capteurs revêtus de différents monomères illustrée dans la figure IV.6 (b), on distingue d'une part une classe composée d'échantillons de benzène bien

regroupés, et d'autre part les échantillons d'éthanol et du mélange dispersés qui s'interfèrent. Ce qui indique que cette association ou cette combinaison de capteurs n'a pas abouti à une classification entre les COV et leur mélange.

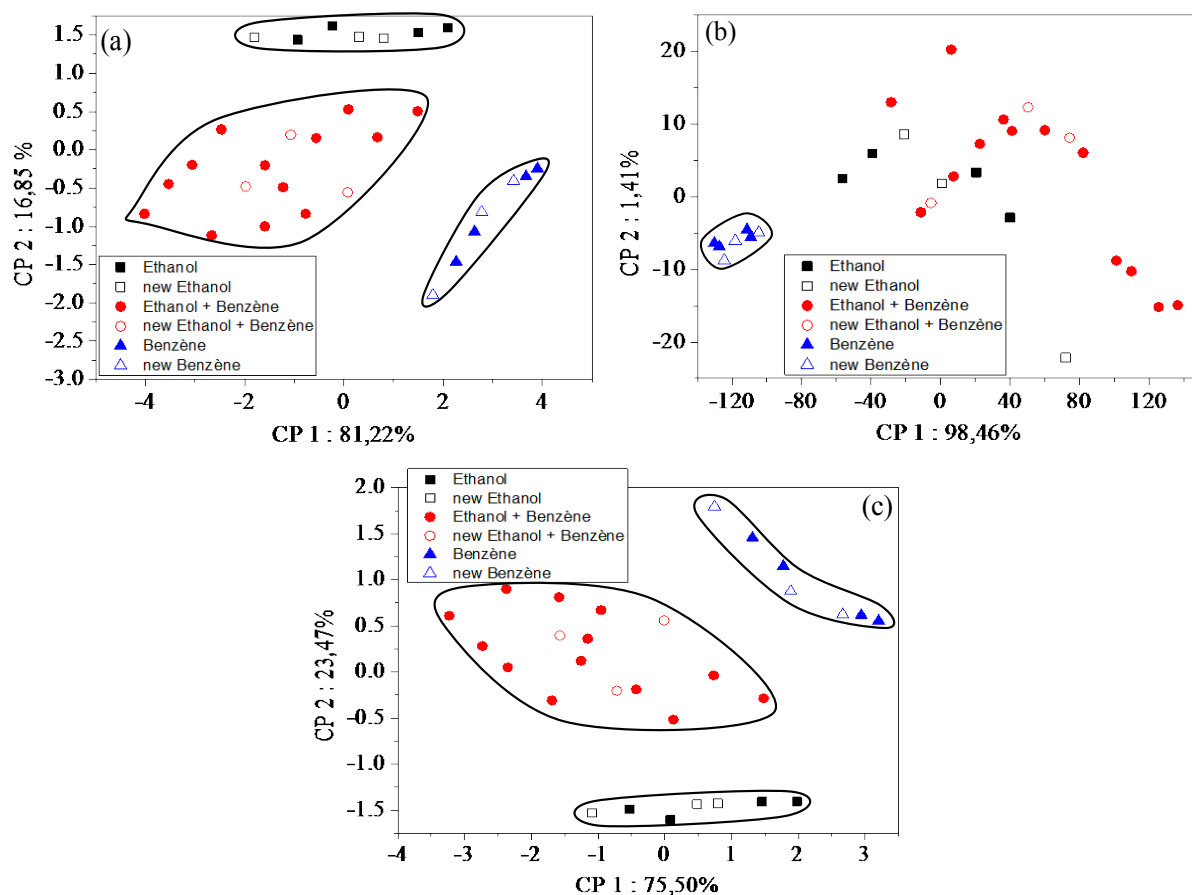


Figure IV.6 : Discrimination entre l'éthanol, le benzène et leur mélange avec l'ACP en utilisant (a) l'association de tous les capteurs, (b) la combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères et (c) la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt

La figure IV.7 illustre la classification et l'identification entre le benzène, le chloroforme et leur mélange avec les différentes associations de capteurs. On observe une bonne classification ainsi qu'une bonne identification des nouveaux échantillons avec l'association de tous les capteurs et l'association de capteurs revêtus de différents monomères dans les figures IV.7 (a) et (b), respectivement. On remarque également que les classes sont projetées dans un ordre croissant selon leur sensibilité aux capteurs. On peut aussi observer que dans la classification avec l'association de tous les capteurs, ce sont ceux revêtus de différents monomères qui prennent le dessus, vu que la répartition des classes est presque semblable.

Cependant, avec l'association de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt illustrée dans la figure IV.7 (c), on observe d'une part une classe composée d'échantillons de benzène et de chloroforme qui s'interfèrent, et d'autre part une autre classe composée d'échantillons du mélange de ces deux derniers. Ce qui indique que la classification avec cette association de capteurs est partielle.

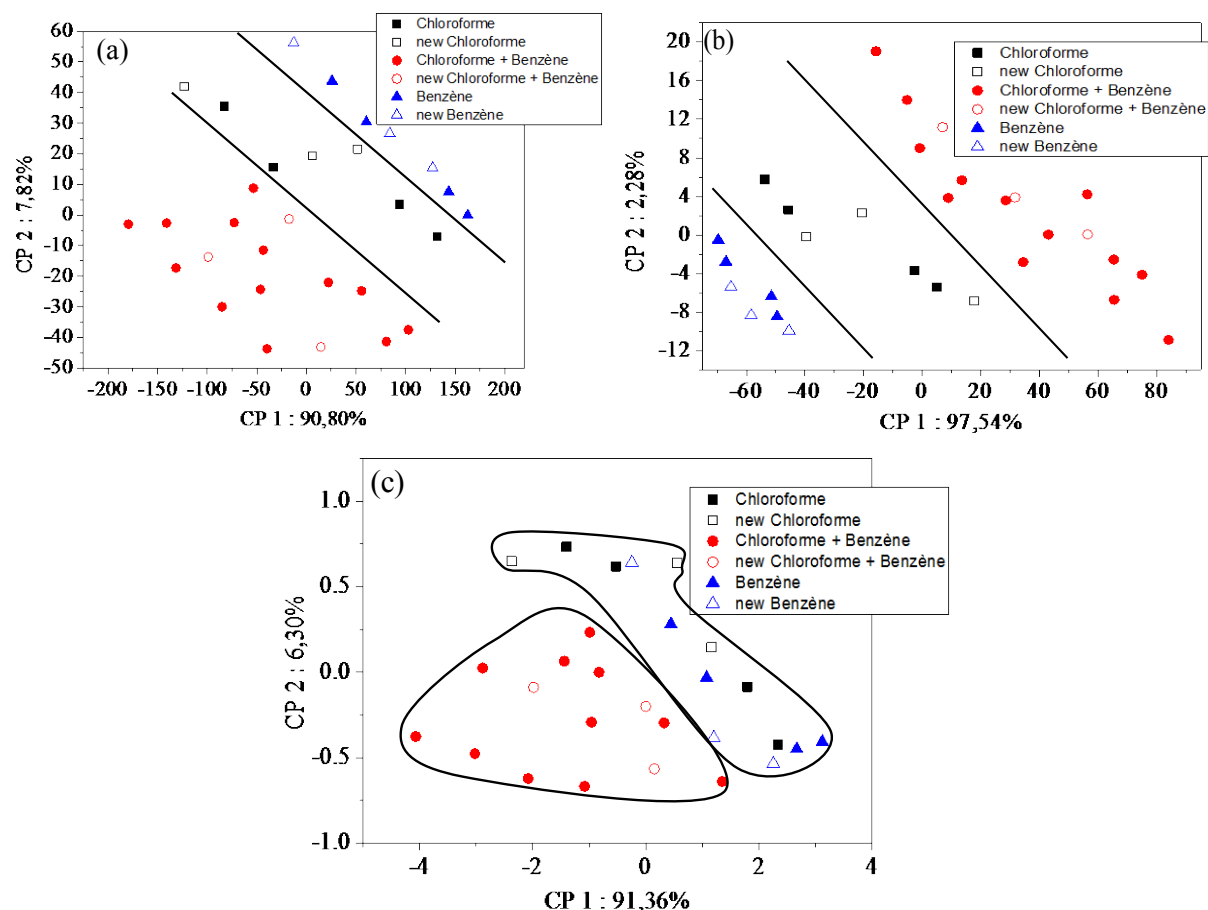


Figure IV.7 : Discrimination entre le chloroforme, le benzène et leur mélange avec l'ACP en utilisant (a) l'association de tous les capteurs, (b) la combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères et (c) la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt

3.1.2 Classification des mélanges binaires

La classification et l'identification des mélanges binaires par l'ACP, en utilisant les différentes combinaisons de capteurs, est illustrée dans la figure IV.8. On observe une bonne distinction entre les groupes avec les capteurs revêtus de différents monomères dans la figure IV.8 (b). Néanmoins on constate un rapprochement entre les différentes classes. Les figures IV.8 (a) et (c) qui représentent la classification avec la combinaison de tous les capteurs et la combinaison des capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt respectivement,

illustrent la même classification. C'est-à-dire, on distingue deux zones ; une zone composée de mélange benzène/chloroforme et une autre zone composée des mélanges éthanol/benzène et éthanol/chloroforme. Ceci donne une classification partielle des mélanges binaires. On peut donc affirmer que dans la classification avec l'association de tous les capteurs, ce sont les capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt qui prennent l'avantage.

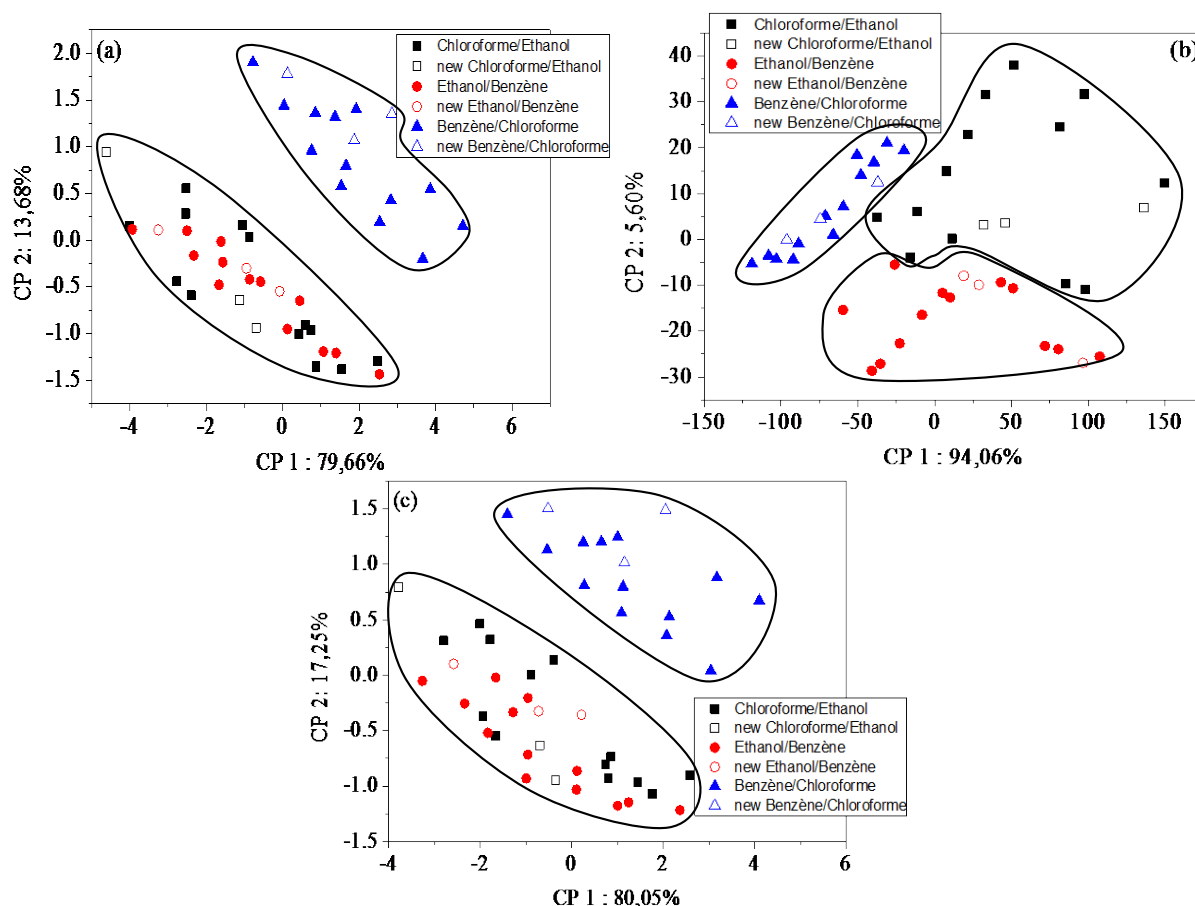


Figure IV.8 : Discrimination entre les mélanges binaires chloroforme/éthanol, éthanol/benzène et benzène/chloroforme avec l'ACP en utilisant (a) l'association de tous les capteurs, (b) la combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères et (c) la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt.

3.1.3 Classification des COV et des mélanges binaires

La classification des différents COV et des mélanges binaires par l'ACP en utilisant les différentes associations de capteurs est illustrée dans la figure IV.9. La discrimination la plus claire entre les différentes classes est obtenue avec l'association de capteurs revêtus avec différents monomères qui est présentée dans la figure IV.9 (b). Néanmoins, dans cette classification on a seulement deux classes qui s'interfèrent entre elles, la classe d'éthanol et la classe du mélange binaire éthanol/benzène, et toutes les autres classes sont bien distinctes.

Dans les autres classifications avec l'association de tous les capteurs et l'association de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt présentée dans les figures IV.9 (a) et (c) respectivement, on observe une distinction de la classe d'éthanol seulement.

Dans ces classifications on remarque une superposition de la classification des COV individuels sur la classification des mélanges binaires.

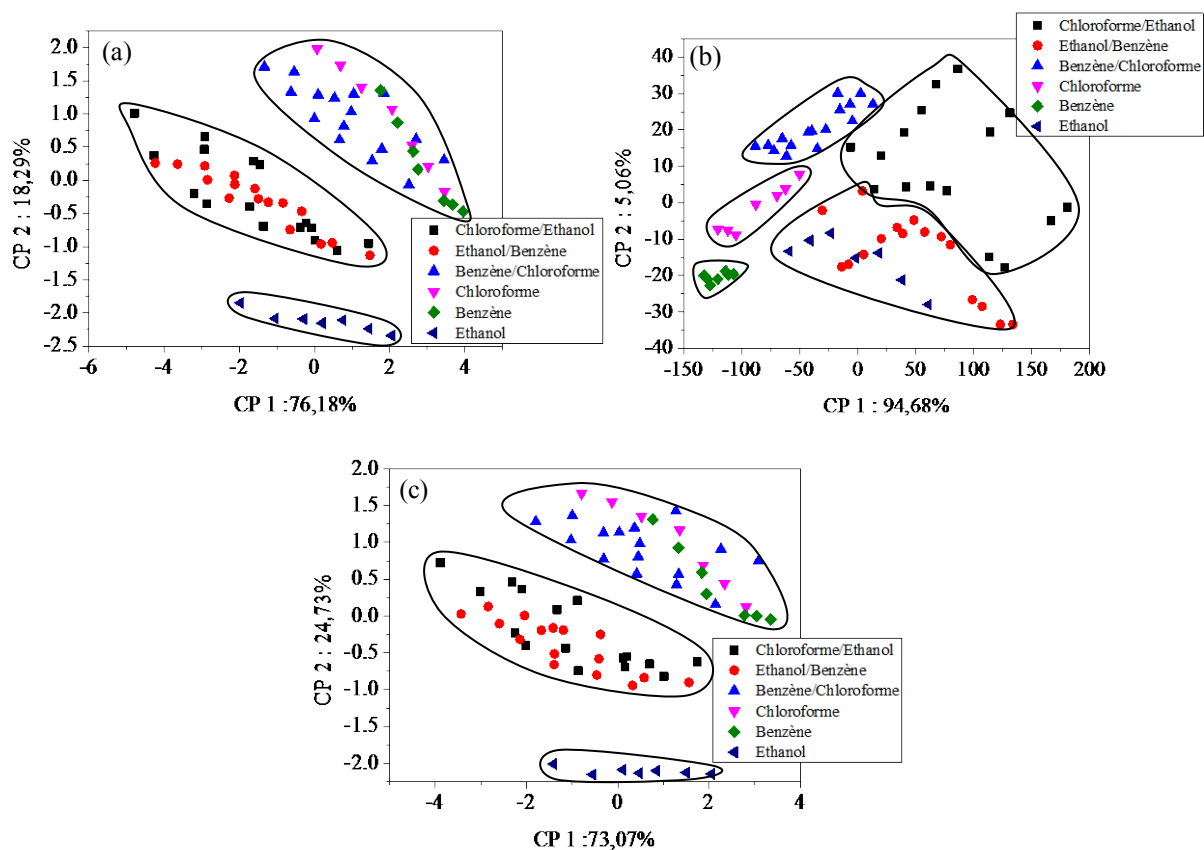


Figure IV.9 : Discrimination entre les COV et leurs mélanges binaires avec l'ACP en utilisant (a) l'association de tous les capteurs, (b) la combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères et (c) la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt

En conclusion, le résultat de la classification avec l'association de tous les capteurs est du soit ;

- à la combinaison de capteurs revêtus de différents monomères qui prend l'avantage ; cas de la classification du mélange chloroforme/benzène.
- à la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt qui prend l'avantage ; cas de la classification du mélange éthanol/ benzène et éthanol/chloroforme ou la classification des différents mélanges binaires.

3.2. Identification par l'AFD

3.2.1 Classification de deux COV et leur mélange

La figure IV.10 illustre la classification et l'identification entre le chloroforme, l'éthanol et leur mélange avec les différentes associations de capteurs. On observe une bonne classification ainsi qu'une bonne identification des nouveaux échantillons avec toutes les associations de capteurs. On remarque dans les figures IV.10 (a) et (c) que l'éthanol et le chloroforme se retrouvent séparés et éloignés. Cependant, avec l'association de capteurs revêtus de différents monomères illustrée dans la figure IV.10 (b), on observe un léger rapprochement entre l'éthanol et le chloroforme.

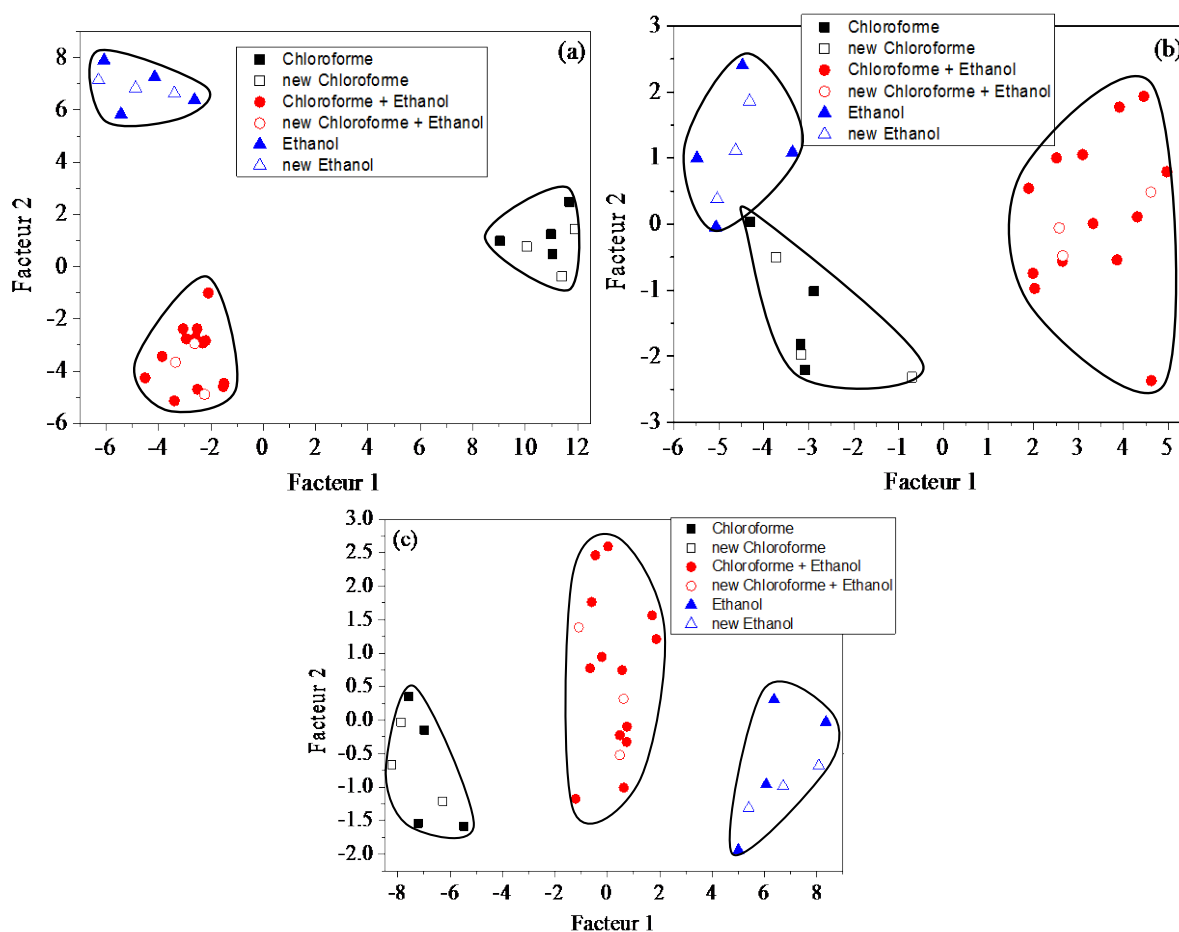


Figure IV.10 : Discrimination entre le chloroforme, l'éthanol et leur mélange avec l'AFD en utilisant (a) l'association de tous les capteurs, (b) la combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères et (c) la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt

La figure IV.11 illustre la classification et l'identification entre l'éthanol, le benzène et leur mélange avec les différentes associations de capteurs. On observe une bonne classification en utilisant l'association de tous les capteurs ainsi que l'association de capteurs revêtus

d'HMDSO à différentes pressions de dépôt dans les figures IV.11 (a) et (c), respectivement. On remarque également que l'éthanol et le benzène se retrouvent séparés chacun dans un coté. Cependant, avec l'association de capteurs revêtus de différents monomères illustrée dans la figure IV.11 (b), on observe une petite erreur de classification entre l'éthanol et le mélange. Néanmoins, l'AFD a apporté une amélioration par rapport à la classification avec l'ACP. On peut remarquer également que dans le cas de la classification qui utilise l'association de tous les capteurs, ce sont les capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt qui prennent l'avantage, vu que la répartition des classes est presque semblable.

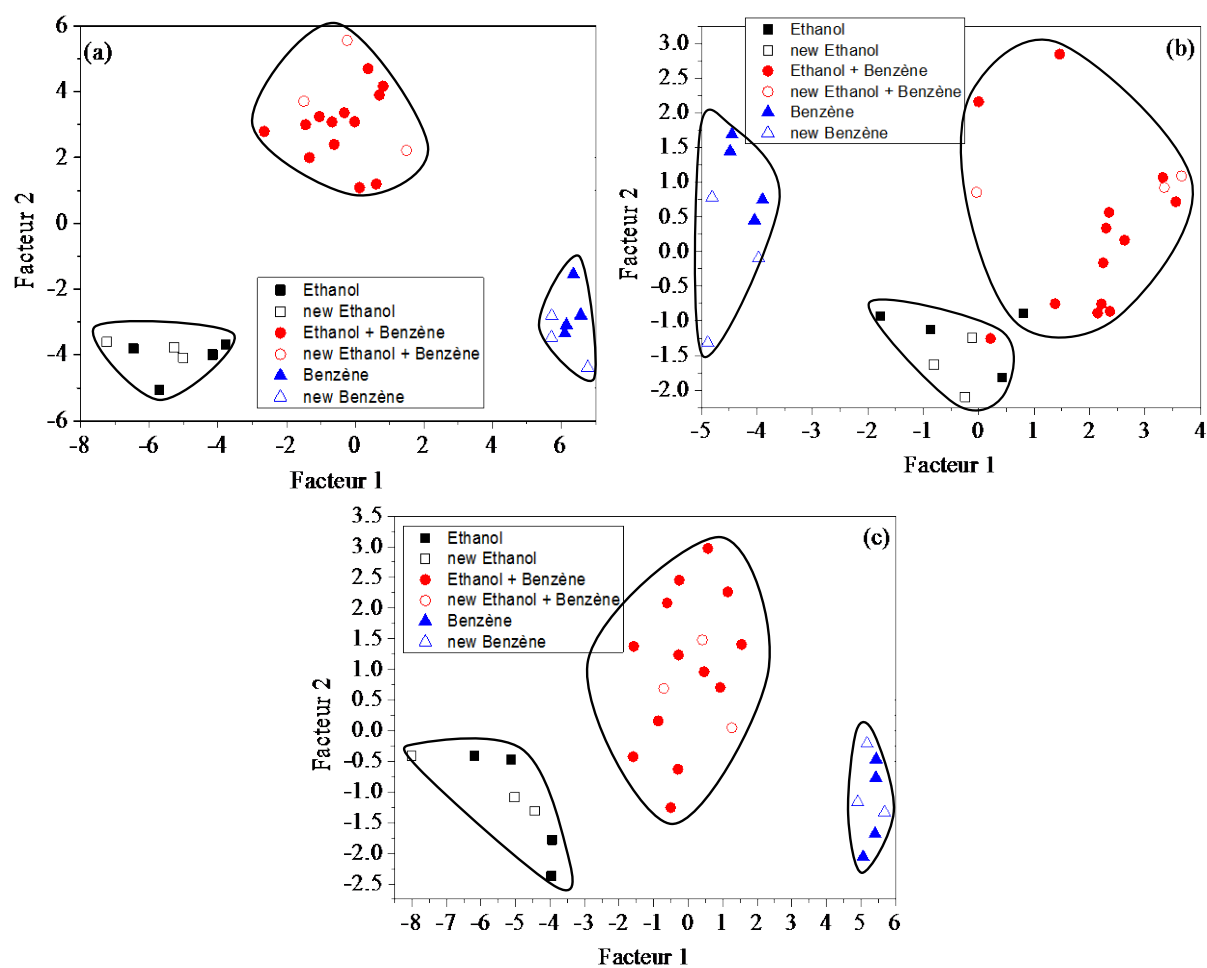


Figure IV.11 : Discrimination entre l'éthanol le benzène et leur mélange avec l'AFD en utilisant (a) l'association de tous les capteurs, (b) la combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères et (c) la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt

La figure IV.12 illustre la classification et l'identification entre le chloroforme, le benzène et leur mélange avec les différentes associations de capteurs. On observe une bonne classification en utilisant l'association de tous les capteurs ainsi que l'association de capteurs

revêtus de différents monomères dans les figures IV.12 (a) et (b), respectivement. Cependant, avec l'association de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt illustrée dans la figure IV.12 (c), on ne peut discriminer entre les COV. Néanmoins, le mélange se distingue dans une classe à part. La confusion entre les zones du chloroforme et du benzène est due à l'incapacité de cette combinaison de capteurs à distinguer entre les COV de masse molaire élevée. On remarque que dans la classification qui utilise l'association de tous les capteurs, ce sont les capteurs revêtus de différents monomères qui prennent l'avantage, vu que leurs classifications sont presque semblables.

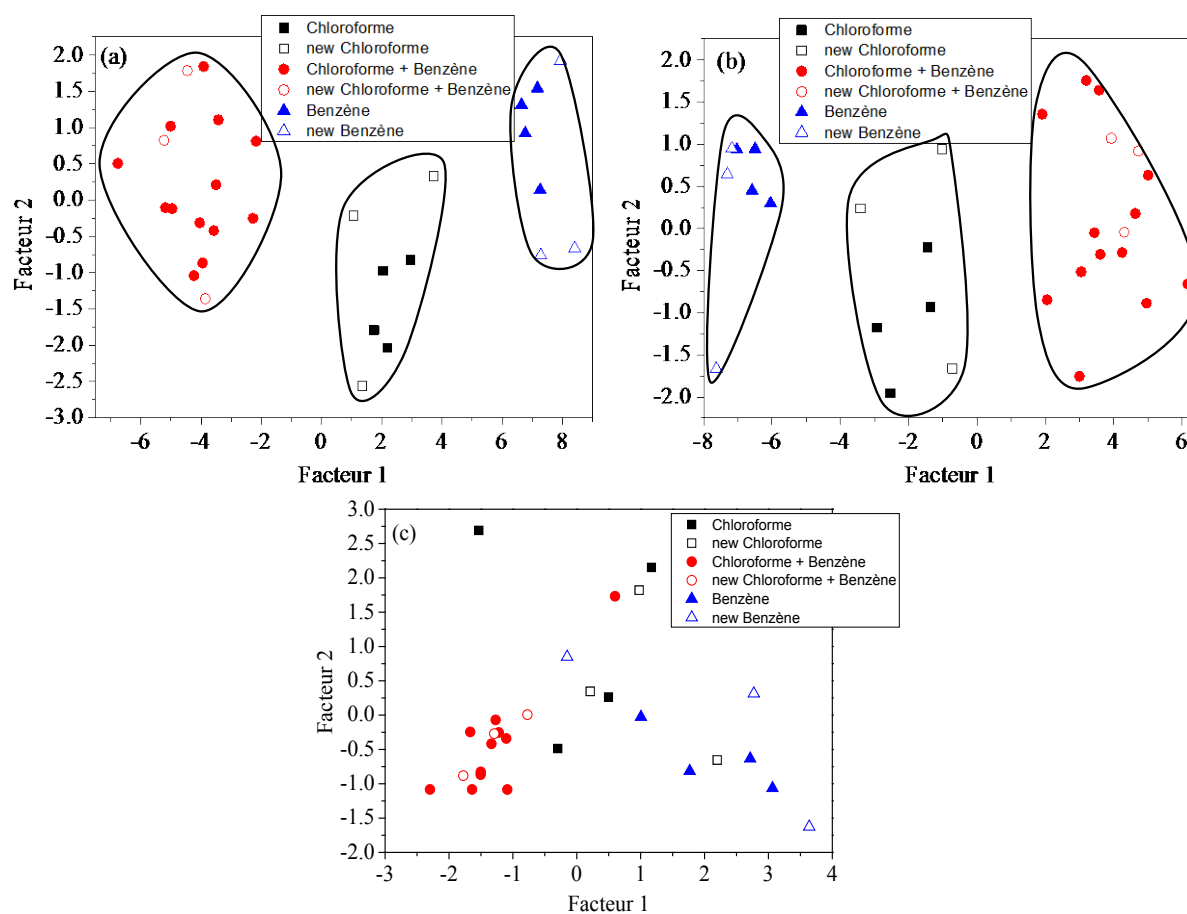


Figure IV.12 : Discrimination entre le chloroforme, le benzène et leur mélange avec l'AFD en utilisant (a) l'association de tous les capteurs, (b) la combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères et (c) la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt

3.2.2 Classification des mélanges binaires

La classification et l'identification des mélanges binaires par l'AFD, en utilisant les différentes combinaisons de capteurs est illustrée dans la figure IV.13. On observe qu'avec la combinaison de tous les capteurs et la combinaison des capteurs revêtus de différents

monomères, les différents mélanges binaires se distinguent nettement entre eux. Les barycentres sont éloignés pour la classification de la combinaison de tous les capteurs dans la figure IV.13 (a). Ils se rapprochent un peu pour la classification de la combinaison de capteurs revêtus des différents monomères dans la figure IV.13 (b).

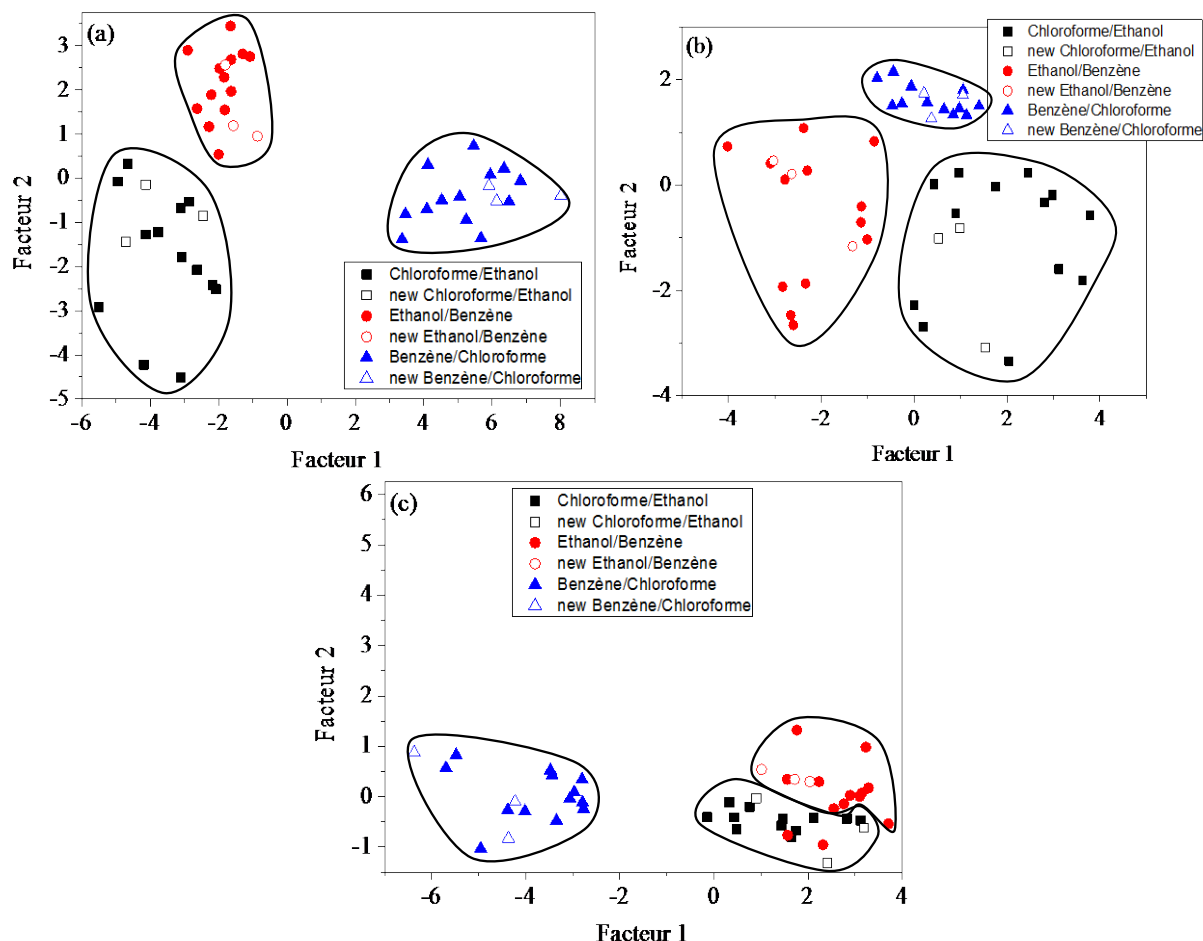


Figure IV.13 : Discrimination entre les mélanges binaires chloroforme/éthanol, éthanol/benzène et benzène/chloroforme avec l'AFD en utilisant (a) l'association de tous les capteurs, (b) la combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères et (c) la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt.

Cependant, dans la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt dans la figure IV.13 (c), la classe du mélange éthanol/chloroforme se colle à celle du mélange benzène/éthanol. On distingue un léger recouvrement des deux classes, du à la sensibilité croisée entre l'éthanol et les deux autres COV.

Le tableau IV.1 présente la classification qui utilise l'association de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt, analysée par les méthodes bayésien et mahalanobis. Cette classification montre l'affectation de chaque échantillon du mélange à une

classe, vu que la projection sur les deux facteurs a montré un rapprochement et même un léger recouvrement entre le chloroforme/éthanol et éthanol/benzène. On remarque ici que seuls quelques échantillons du mélange éthanol/benzène subissent un mauvais classement, comme le montre la figure IV.13 (c).

Tableau IV.1 : Classification des différents mélanges binaires chloroforme/éthanol, éthanol/benzène et benzène/chloroforme avec l'AFD en utilisant la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt

Les données	Les classes prédéfinies			Prédictions correctes %
	Chloroforme/ Ethanol	Ethanol/ Benzène	Benzène/ Chloroforme	
Chloroforme/Ethanol	16	0	0	100%
Ethanol/Benzène	2	14	0	87,5%
Benzène/Chloroforme	0	0	16	100%

La classification avec l'AFD s'est bien améliorée en utilisant les différentes associations de capteurs, contrairement à l'ACP qui a montré quelques difficultés à discriminer entre les différents mélanges binaires.

3.2.3 Classification des COV et des mélanges binaires

La classification des différents COV et de leurs mélanges binaires par l'AFD en utilisant les différentes associations de capteurs est illustrée dans la figure IV.14. La discrimination la plus claire entre les différentes classes est obtenue avec l'association de tous les capteurs qui est représentée dans la figure IV.14 (a). La méthode supervisée a abouti à une séparation entre les différentes classes de COV et leurs mélanges binaires. Cependant, dans la classification avec l'association de capteurs revêtus avec différents monomères figure IV.14 (b), on remarque un rapprochement entre les classes, ce qui donne un léger recouvrement entre la classe d'éthanol et la classe éthanol/benzène. Dans la classification avec l'association de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt figure IV.14 (c), on observe une distinction de la classe d'éthanol seulement.

Dans ces classifications, on remarque une superposition de la classification des COV individuels sur la classification des mélanges binaires.

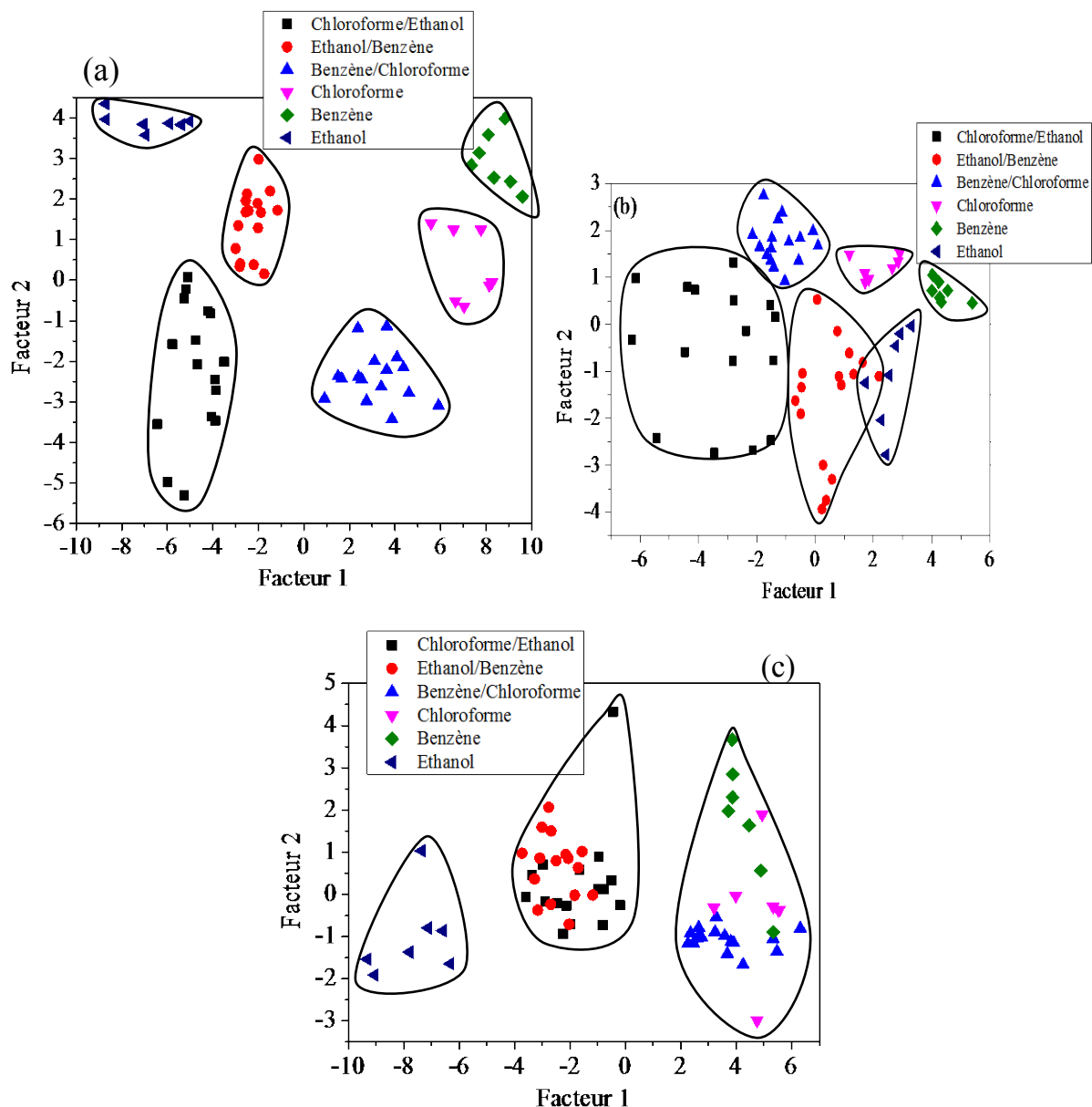


Figure IV.14 : Discrimination entre les COV et leurs mélanges binaires avec l'AFD en utilisant (a) l'association de tous les capteurs, (b) la combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères et (c) la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt

3.3. Identification par les MVS

3.3.1 Classification de deux COV et leur mélange

L'application des MVS afin de discriminer l'éthanol, le chloroforme et leur mélange par l'utilisation des différentes associations de capteurs est présentée dans le tableau IV.2. On observe que tous les échantillons sont bien identifiés et classés comme l'ont montré précédemment l'AFD et l'ACP. En se référant à ces deux analyses visuelles, on remarque que dans la projection sur deux axes, un simple hyperplan séparateur peut partager entre les

différentes zones. Donc, la majorité des classifications avec les MVS peut être séparée par un simple plan.

Tableau IV.2 : Discrimination entre l'éthanol, le chloroforme et leur mélange avec les MVS

Les données	Les classes prédéfinies			correcte %	incorrecte %	Noyau
	Ethanol	Chloroforme/ Ethanol	Chloroforme			
Ethanol	7	0	0	100%	0%	Linéaire
Chloroforme/Ethanol	0	16	0	100%	0%	
Chloroforme	0	0	7	100%	0%	

La discrimination entre l'éthanol, le benzène et leur mélange par l'utilisation de la combinaison de tous les capteurs ainsi que la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt est présentée dans le tableau IV.3. On observe que tous les échantillons sont bien identifiés et classés avec un hyperplan linéaire, qui sépare linéairement les différentes zones. Concernant la classification avec la combinaison de capteurs revêtus de différents monomères, les échantillons des deux COV individuels sont parfaitement classés, cependant, le mélange éthanol/benzène montre une incorrection de 6,25%. Cette incorrection est prévisible, vu qu'avec l'AFD on a remarqué un léger recouvrement entre la zone du mélange et celle de l'éthanol.

Tableau IV.3 : Discrimination entre l'éthanol, le benzène et leur mélange avec les MVS en utilisant l'association de tous les capteurs et l'association de capteurs revêtus avec l'HMDSO à différentes pressions de dépôt

Les données	Les classes prédéfinies			correctes %	incorrectes %	Noyau
	Ethanol	Ethanol/Benzène	Benzène			
Ethanol	7	0	0	100%	0%	Linéaire
Ethanol/Benzène	0	16	0	100%	0%	
Benzène	0	0	7	100%	0%	

La discrimination entre le benzène, le chloroforme et leur mélange par l'utilisation de la combinaison de tous les capteurs ainsi que la combinaison de capteurs revêtus avec différents monomères est présentée dans le tableau IV.4. On observe que tous les échantillons sont bien identifiés et classés avec un hyperplan linéaire, ce résultat se reflète dans l'AFD et l'ACP.

Cependant, avec la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt présentée dans le tableau IV.5, on observe une incorrection dans la classification entre les COV, néanmoins c'est une amélioration comparée avec l'AFD et l'ACP. L'aboutissement de cette classification est achevé par un noyau RBF qui est plus performant qu'un noyau linéaire.

Tableau IV.4 : Discrimination entre le benzène, le chloroforme et leur mélange avec les MVS en utilisant l'association de tous les capteurs et l'association de capteurs revêtus avec différents monomères

Les données	Les classes prédéfinies			correctes %	incorrectes %	Noyau
	Benzène	Chloroforme/ Benzène	Chloroforme			
Benzène	7	0	0	100%	0%	Linéaire
Chloroforme/Benzène	0	16	0	100%	0%	
Chloroforme	0	0	7	100%	0%	

Tableau IV.5 : Discrimination entre le benzène, le chloroforme et leur mélange avec les MVS en utilisant l'association de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt

Les données	Les classes prédéfinies			correctes %	incorrectes %	Noyau
	Benzène	Chloroforme/ Benzène	Chloroforme			
Benzène	6	1	0	85,71%	14,28%	RBF
Chloroforme/Benzène	0	16	0	100%	0%	
Chloroforme	1	0	6	85,71%	14,28%	

3.3.2 Classification des mélanges binaires

La discrimination des différents mélanges binaires est présentée dans le tableau IV.6. On remarque une bonne classification de tous les échantillons du mélange avec l'association de tous les capteurs ainsi qu'avec l'association de capteurs revêtus de différents monomères, par l'utilisation d'un simple hyperplan linéaire. Effectivement, la projection de l'AFD montre qu'un plan linéaire permet la séparation des trois zones.

Cependant, avec la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt, le tableau IV.7 présente une légère incorrection dans la classification du mélange binaire éthanol/benzène. Celle-ci est due au léger recouvrement observé avec l'AFD. Cette classification est achevée avec un noyau RBF.

Tableau IV.6 : Discrimination entre les mélanges binaires éthanol/chloroforme, éthanol/benzène et benzène/chloroforme avec les MVS en utilisant l'association de tous les capteurs et l'association de capteurs revêtus avec différents monomères

Les données	Les classes prédéfinies			correctes %	incorrectes %	Noyau
	Ethanol/ Chloroforme	Ethanol/ Benzène	Benzène/ Chloroforme			
Ethanol/ Chloroforme	16	0	0	100%	0%	Linéaire
Ethanol/ Benzène	0	16	0	100%	0%	
Benzène/ Chloroforme	0	0	16	100%	0%	

Tableau IV.7 : Discrimination entre les mélanges binaires éthanol/chloroforme, éthanol/benzène et benzène/chloroforme avec les MVS en utilisant l'association de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt

Les données	Les classes prédéfinies			correctes %	incorrectes %	Noyau
	Ethanol/ Chloroforme	Ethanol/ Benzène	Benzène/ Chloroforme			
Ethanol/ Chloroforme	16	0	0	100%	0%	RBF
Ethanol/ Benzène	1	15	0	93,75%	6,25%	
Benzène/ Chloroforme	0	0	16	100%	0%	

3.3.3 Classification des COV et des mélanges binaires

La classification des différents COV et mélanges binaires par les MVS, en utilisant l'association de tous les capteurs et l'association de capteurs revêtus de différents monomères, sont représentés dans le tableau IV.8. Ce sont les classifications les plus correctes obtenues avec un noyau linéaire, tous les échantillons sont bien classés. On déduit que l'application des MVS sur l'association de capteurs revêtus de différents monomères a permis de supprimer le recouvrement rencontré dans les classifications précédentes.

Tableau IV.8 : Discrimination entre les COV et leurs mélanges binaires avec les MVS en utilisant l'association de tous les capteurs et l'association de capteurs revêtus avec différents monomères

Les données	Les classes prédéfinies						correctes %
	Ethanol/ Chloroforme	Ethanol/ Benzène	Benzène/ Chloroforme	Ethanol	Benzène	Chloroforme	
Ethanol/ Chloroforme	16	0	0	0	0	0	100%
Ethanol/ Benzène	0	16	0	0	0	0	100%
Benzène/ Chloroforme	0	0	16	0	0	0	100%
Ethanol	0	0	0	7	0	0	100%
Benzène	0	0	0	0	7	0	100%
Chloroforme	0	0	0	0	0	7	100%

Pour la classification avec l'association de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt représentée dans le tableau IV.9, on remarque un faible pourcentage de correction indiquant que cette association n'a pas abouti à une identification des différents échantillons.

Tableau IV.9 : Discrimination entre les COV et leurs mélanges binaires avec les MVS en utilisant l'association de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt

Les données	Les classes prédéfinies						correctes %
	Ethanol/ Chloroforme	Ethanol/ Benzène	Benzène/ Chloroforme	Ethanol	Benzène	Chloroforme	
Ethanol/ Chloroforme	2	14	0	0	0	0	12,05%
Ethanol/ Benzène	7	9	0	0	0	0	52,25%
Benzène/ Chloroforme	0	0	14	0	0	2	87,50%
Ethanol	0	0	0	7	0	0	100%
Benzène	0	0	0	0	4	3	57,14%
Chloroforme	0	0	2	0	1	4	57,14%

En conclusion, les méthodes supervisées présentent des résultats presque similaires. Cependant, là où l'AFD a échoué, les MVS ont pu améliorer la classification dans certains cas, parfois avec un noyau linéaire simple, ou un noyau RBF pour des classifications complexes.

3.4. Identification par les RNA

3.4.1 Classification de deux COV et leur mélange

L'identification des COV et de leur mélange binaire avec les RNA donne une structure avec une couche d'entrée à plusieurs neurones, où chaque neurone correspond à un capteur, selon les différentes combinaisons. La couche cachée est constituée d'un nombre de neurones variant selon les performances de la combinaison utilisée et la couche de sortie est constituée de trois neurones ; deux neurones pour chaque COV et un neurone pour leur mélange. La fonction d'activation tangente hyperbolique "Tanh" est appliquée à la couche cachée, la fonction sigmoïdale "Sig" est appliquée à la couche de sortie et l'algorithme d'apprentissage est le BFGS QN [3].

La figure IV.15 illustre la structure utilisée par la combinaison de tous les capteurs où le neurone de sortie correspondant au type de COV détecté délivre une réponse indiquant sa présence.

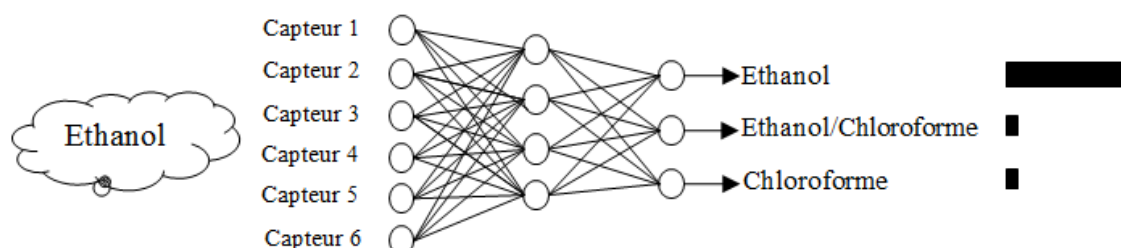


Figure IV.15 : Structure utilisée pour l'identification des COV et leurs mélanges

Le résultat de l'identification avec l'association de tous les capteurs est présenté dans le tableau IV.10. On observe que tous les échantillons sont nettement classés donc bien identifiés.

Tableau IV.10 : Identification des COV et leur mélange avec les RNA

Les données	La couche de sortie		
	Ethanol (N1)	Ethanol/Chloroforme (N2)	Chloroforme (N3)
Ethanol	7	0	0
Ethanol/Chloroforme	0	16	0
Chloroforme	0	0	7

Afin de parvenir à une bonne classification avec la combinaison de capteurs revêtus de différents monomères et la combinaison de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt, le nombre de neurones dans la couche cachée est augmenté à 6. Les échantillons de COV sont bien classés avec cette méthode (RNA). Ce qui prouve la puissance des réseaux de neurones dans la classification et l'identification des COV et de leur mélange. Avec les mêmes structures utilisées précédemment pour chaque combinaison, on obtient une bonne discrimination entre l'éthanol, le benzène et leur mélange ainsi que le benzène, le chloroforme et leur mélange. C'est-à-dire les RNA peuvent identifier les différents COV de leurs mélanges.

3.4.2 Classification des mélanges binaires

Les RNA ont montré leurs performances en discriminant tous les types de mélanges binaires qui existent. En utilisant les mêmes structures précédentes pour chaque combinaison de capteurs, où la couche cachée de la structure de l'association de tous les capteurs est composée de quatre neurones et la couche cachée de la structure de l'association de capteurs revêtus de différents monomères ainsi que la structure de l'association de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt sont composées de six neurones.

La structure utilisée pour l'identification des trois types de mélanges binaires est illustrée dans la figure IV.16, où la couche de sortie est constituée de trois neurones. Chaque neurone correspond à un mélange binaire. Le neurone de sortie correspondant au type de mélange binaire détecté délivre une réponse indiquant la présence de ce dernier.

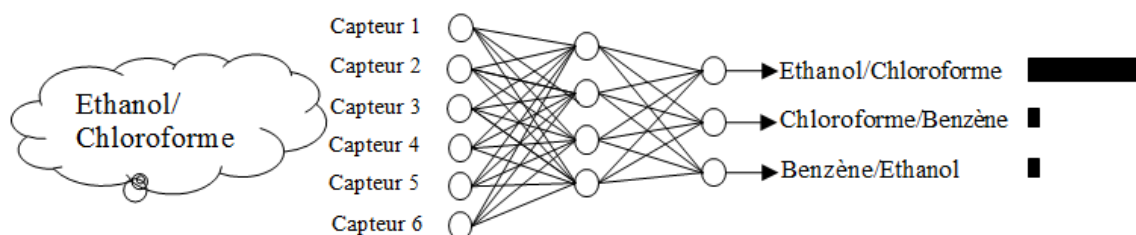


Figure IV.16 : Structure utilisée pour l'identification des différents mélanges binaires

Le tableau IV.11 montre le résultat de l'identification des trois mélanges binaires, on observe que tous les échantillons sont bien classés quelque soit la combinaison de capteurs utilisée.

Tableau IV.11 : Identification des différents mélanges binaires avec les RNA

Les données	La couche de sortie		
	Ethanol/Chloroforme (N1)	Chloroforme/Benzène (N2)	Benzène/Ethanol (N3)
Ethanol/Chloroforme	16	0	0
Chloroforme/Benzène	0	16	0
Benzène/Ethanol	0	0	16

On peut parfois, réaliser un prétraitement avec l'ACP et l'AFD afin d'améliorer les performances ou diminuer la quantité de données d'entrée, comme cela a été expliqué dans le chapitre précédant [4].

3.4.3 Classification des COV et des mélanges binaires

La figure IV.17 illustre la structure utilisée par la combinaison de tous les capteurs pour classer et identifier les différents COV et les mélanges binaires. La couche de sortie est constituée de six neurones, chaque neurone correspond à un mélange binaire ou à un COV, où le neurone de sortie correspondant au type de composé détecté délivre une réponse indiquant la présence de ce dernier.

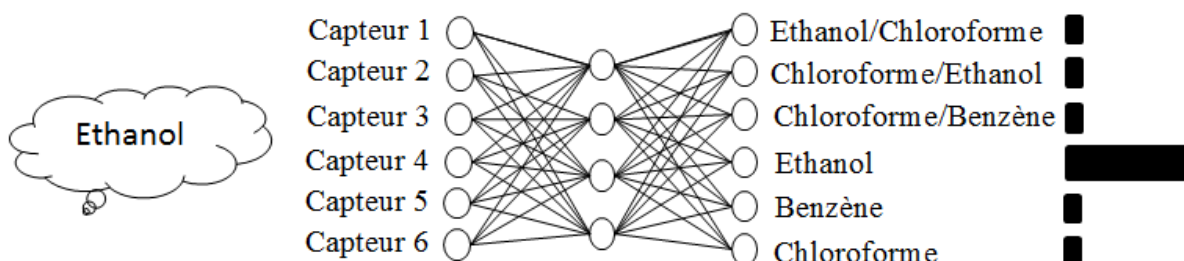


Figure IV.17 : Structure utilisée pour l'identification des COV et leurs mélanges binaires

Le résultat de l'identification avec les différentes associations est présenté dans le tableau IV.12. On observe que tous les échantillons sont bien classés, donc bien identifiés avec les différentes associations de capteurs utilisées.

Tableau IV.12 : Identification des COV et leurs mélanges binaires avec les RNA

Les données	La couche de sortie					
	Ethanol/ Chloroforme (N1)	Chloroforme/ Benzène (N2)	Benzène/ Ethanol (N3)	Ethanol (N4)	Chloroforme (N5)	Benzène (N6)
Ethanol/Chloroforme	16	0	0	0	0	0
Chloroforme/Benzène	0	16	0	0	0	0
Benzène/Ethanol	0	0	16	0	0	0
Ethanol	0	0	0	7	0	0
Chloroforme	0	0	0	0	7	0
Benzène	0	0	0	0	0	7

4. Etude Quantitative des mélanges binaires

4.1. Quantification des mélanges binaires par les RNA

4.1.1 Utilisation des données brutes des capteurs

La structure utilisée pour quantifier les COV dans le mélange est représentée dans la figure IV.18. Cette structure dispose d'une couche d'entrée constituée de six neurones, une couche cachée de huit neurones et une couche de sortie de trois neurones ou chacune d'elles représente un COV à quantifier dans le mélange.

Pour la quantification avec les autres associations de capteurs le nombre de neurones d'entrée est égale au nombre de capteurs de l'association utilisée.

Pour les neurones de sortie, chaque neurone affiche la concentration du COV dans le mélange binaire. Comme ce sont des mélanges binaires, on aura deux neurones qui vont réagir à chaque fois selon le mélange détecté et le troisième neurone affiche une valeur de concentration nulle ou presque égale à zéro selon l'erreur de quantification RMSEP.

Les paramètres utilisés dans ces structures sont les mêmes que celles des structures précédentes concernant les fonctions d'activation et l'algorithme d'apprentissage.

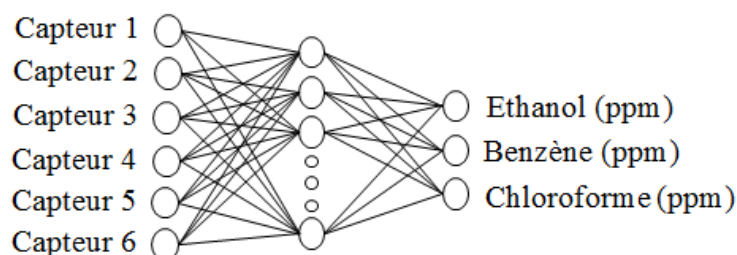


Figure IV.18 : Structure utilisée pour la quantification des COV dans les mélanges binaires

L'évaluation de la concentration des COV dans les mélanges binaires, par les associations de tous les capteurs, est représentée dans le tableau IV.13. L'erreur de quantification de cette association (RMSEP) est de $3,65 \cdot 10^{-4}$ (pour obtenir une quantification parfaite l'erreur doit être de l'ordre de 10^{-5}). On remarque que le neurone du COV qui n'est pas présent dans le mélange affiche une valeur zéro. Pour la quantification des COV dans le mélange, la valeur des neurones concernés atteint la concentration cible.

Tableau IV.13 : Quantification des COV dans le mélange par l'association de tous les capteurs

	N° de l'échantillon	Échantillons d'apprentissage			Echantillons de test		
		1	2	3	4	5	6
Concentration cible dans le mélange (ppm)	Ethanol	0	95	189	189	0	189
	Benzène	47	0	47	0	95	95
	Chloroforme	95	142	0	47	95	0
Sortie du RNA (ppm)	Ethanol (N1)	0	97,42	187,83	188,81	0	188,03
	Benzène (N2)	48,65	0	47,15	0	97,25	94,76
	Chloroforme (N3)	94,58	140,94	0,59	45,14	96,49	0,8

L'évaluation de la concentration des COV dans les mélanges binaires, par l'association de capteurs revêtus de différents monomères, est représentée dans le tableau IV.14. Cette quantification est obtenue avec 10 neurones dans la couche cachée et l'erreur de quantification (RMSEP) est de $8,64 \cdot 10^{-4}$. On remarque qu'en diminuant le nombre de capteurs, l'erreur a augmenté d'une part et le nombre de neurone d'autre part. L'estimation de la concentration dans le mélange s'écarte un peu de celle ciblée comparée avec l'association précédente, cela est dû à l'augmentation de l'erreur.

Tableau IV.14 : Quantification des COV dans le mélange par l'association de capteurs revêtus de différents monomères

	N° de l'échantillon	Échantillons d'apprentissage			Echantillons de test		
		1	2	3	4	5	6
Concentration cible dans le mélange (ppm)	Ethanol	0	95	189	189	0	189
	Benzène	47	0	47	0	95	95
	Chloroforme	95	142	0	47	95	0
Sortie du RNA (ppm)	Ethanol (N1)	0	94,62	190,20	189,81	0,48	190,03
	Benzène (N2)	46,58	0	46,58	0,25	96,35	96,74
	Chloroforme (N3)	95,64	140,42	0,28	47,14	95,68	0,35

L'évaluation de la concentration des COV dans les mélanges binaires, par l'association de capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt, est représentée dans le tableau IV.15. Cette quantification est obtenue avec 12 neurones dans la couche cachée et l'erreur de quantification (RMSEP) est de $12,54 \cdot 10^{-4}$. On remarque qu'avec cette association, l'erreur a augmenté considérablement ainsi que le nombre de neurones de la couche cachés. On observe que le neurone au lieu d'afficher une valeur de zéro, affiche une valeur proche de celle-ci et l'estimation de la concentration dans le mélange s'écarte de celle ciblée, cela est du à l'augmentation de l'RMSEP.

Tableau IV.15 : Quantification des COV dans le mélange par l'association de capteurs revêtus d'HMDSO a différentes pressions de dépôt

	N° de l'échantillon	Échantillons d'apprentissage			Echantillons de test		
		1	2	3	4	5	6
Concentration cible dans le mélange (ppm)	Ethanol	0	95	189	189	0	189
	Benzène	47	0	47	0	95	95
	Chloroforme	95	142	0	47	95	0
Sortie du RNA (ppm)	Ethanol (N1)	0,5	93,62	192,62	185,81	0,28	181,03
	Benzène (N2)	45,65	1,42	40,15	2,65	100,25	94,76
	Chloroforme (N3)	96,77	138,25	1,59	49,14	90,49	0,5

En conclusion, l'association de tous les capteurs a présenté l'erreur la plus faible de toutes les associations.

4.1.2 Utilisation des données prétraitées par l'ACP et l'AFD

L'erreur de prédiction, en appliquant un prétraitement avec l'ACP et l'AFD sur les données recueillies à partir des différentes combinaisons de capteurs, est illustrée dans la figure IV.19. La combinaison 1 représente l'association de tous les capteurs, la combinaison 2 représente l'association des capteurs revêtus des différents monomères et La combinaison 3 représente l'association des capteurs revêtus d'HMDSO à différentes pressions de dépôt.

On observe que le prétraitement avec l'ACP présente une erreur de quantification élevée à celle du prétraitement avec l'AFD, cela est dû à la perte d'informations avec l'ACP en résumant les données sur deux CPs. On remarque aussi que l'erreur de quantification de l'association deux est faible devant les autres associations. Toutefois, la quantification avec les données brutes des capteurs est plus précise confronter au prétraitement. Donc, le prétraitement n'a pas apporté d'amélioration dans la quantification.

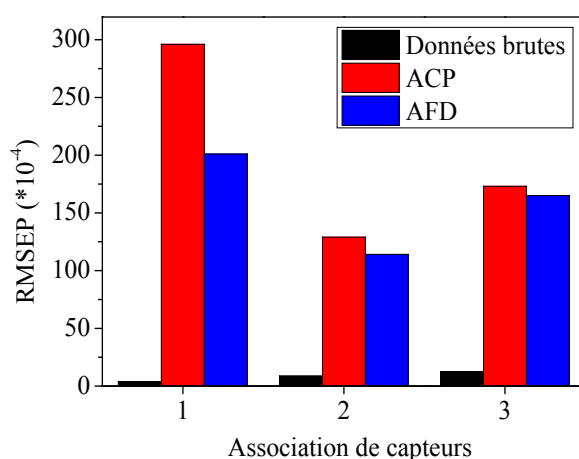


Figure IV.19 : RMSEP de quantification des différentes associations

5. CONCLUSION

Nous avons montré que chaque association de capteurs possède des aptitudes de classification, permettant une identification des mélanges binaires. Cela est semblable pour la quantification, on a vu que l'association de tous les capteurs permettait d'obtenir une quantification des COV dans le mélange à un taux d'erreur faible.

Nous avons également montré que chaque méthode possède des limites dans l'identification des mélanges binaires, qu'on retrouve dans les performances des méthodes supervisées et les méthodes non supervisées, statistiques, neuronales et visuelles. La visualisation des résultats est différente pour chaque méthode. Le choix d'une méthode

dépend de l'utilisation visée. Cependant, l'identification avec la méthode neuronale permet d'obtenir toujours de meilleurs résultats que celle des méthodes statistiques.

6. Référence bibliographiques

- [1]. S. Capone, P. Siciliano, N. Barsan, U. Weimar, L. Vasanelli, "Analysis of CO and CH₄ gas mixtures by using a micromachined sensor array", sensors and actuators B 78, (2001), pp.40-48.
- [2]. Sunil K. Jha, Chuanjun Liu, Kenshi Hayashi, "Molecular imprinted polyacrylic acids based QCM sensor array for recognition of organic acids in body odor", sensors and actuators B 204, (2014), pp.74-87.
- [3]. Ali Gulbag, Fevzullah Temurtas, Cihat Tasaltin, Zafer Ziya Ozturk, "study on radial basis function neural network size reduction for quantitative identification of individual gas concentrations in their gas mixtures", sensors and actuators B 124, (2007), pp.383-392.
- [4]. M. Penza, G. Cassano, "Application of principal component analysis and artificial neural networks to recognize the individual VOCs of methanol/2-propanol in binary mixture by SAW multi-sensor array", sensors and actuators B 89, (2003), pp.269-284.



Conclusion Générale

CONCLUSION Générale

Ce travail de thèse avait pour objectif l'étude d'un dispositif multicapteurs utilisant des capteurs de gaz à base de microbalance à cristaux de quartz (MCQ), par le dépôt d'une couche sensible sur ce dernier dans un réacteur plasma basse fréquence par la technique PECVD. Nous avons élaboré plusieurs types de couches sensibles sur différent MCQ.

Le but visait est l'identification et la quantification des COV ; éthanol, benzène et chloroforme, présents dans différents secteurs résidentiel ou industriel ayant un impact sur l'environnement et la santé. Le travail expérimental comportait deux procédures distinctes, l'étude sur les COV individuels et leurs mélanges binaires. Dans les deux cas, les données ont été analysées successivement par plusieurs méthodes d'analyse multivariable à savoir ; la classification ascendante hiérarchique (CAH), l'analyse en composantes principales (PCA), l'analyse factorielle discriminante (AFD) les machines à vecteur de supports (MVS) et les réseaux de neurones artificiels (RNA).

La première procédure, consistait à identifier et quantifier les COV individuels dont quatre combinaisons de capteurs ont été testées. La première combinaison regroupe tous les capteurs, la deuxième regroupe les capteurs élaborés avec la couche d'HMDSO diluée avec différents pourcentages d'O₂ (0%, 50%, 80%), la troisième regroupe les capteurs élaborés avec la couche d'HMDSO à différentes pressions de dépôt et la quatrième regroupe les capteurs élaborés avec différents monomères. Plusieurs méthodes d'analyse multivariées ont permis de tester les performances de ces combinaisons, ainsi que de comparer le degré de réussite de chaque méthode. Il s'est avéré que la CAH est la méthode la moins précise, elle a permis la classification et l'identification de l'éthanol seulement. Ainsi que la deuxième et la troisième combinaison qui font intervenir l'HMDSO comme couche sensible, n'ont pas pu distinguer entre le chloroforme et le benzène par l'application des méthodes statistiques. Seule la méthode neuronale a abouti à une distinction totale des trois COV avec ces combinaisons. Il a été constaté également qu'avec la méthode non supervisée qui est l'ACP, seule la quatrième combinaison a permis la classification et l'identification des trois COV. Pour les méthodes statistiques supervisées, la première et la quatrième combinaison ont abouti à ce même résultat. Concernant la quantification des COV, elle a été accomplie avec la méthode neuronale et seules la première et la quatrième combinaison ont montré la plus faible erreur de quantification.

La deuxième procédure, consistait à identifier les mélanges binaires de COV et évaluer leur concentration dans les mélanges. Trois combinaisons de capteurs ont été testées, du fait que la deuxième et la troisième combinaison ont donné des résultats similaires dans la

CONCLUSION Générale

première procédure. Alors, on a gardé une de ces deux combinaisons, à savoir la troisième combinaison. Il a été constaté que les méthodes non supervisées ont été performantes en utilisant la combinaison des capteurs revêtus de différents monomères. Cependant, les méthodes supervisées ont montré des performances aussi bien avec cette même combinaison qu'avec la combinaison de tous les capteurs réunis sauf ceux à base d'HMDSO dilué avec l'O₂.

Il a été relevé que la combinaison de capteurs qui fait intervenir l'HMDSO comme couche sensible n'a pas été performante dans cette étude. Concernant l'évaluation de la concentration d'un composé dans un mélange, elle a été accomplie avec la méthode neuronale et c'est la combinaison de tous les capteurs qui a donné la plus faible erreur de quantification.

En ce qui concerne les méthodes, il ressort de notre étude que les méthodes statistiques supervisées qui sont l'AFD et les MVS sont plus performantes que celles non supervisées et qui sont la CAH et l'ACP. Cependant, la méthode neuronale est adéquate pour toutes les combinaisons de capteurs, aussi bien dans l'identification que dans la quantification. Néanmoins, pour des applications légères, les méthodes visuelles telles que l'ACP ou l'AFD sont suffisantes et facilitent l'interprétation des résultats.

Il est important de noter que les méthodes d'analyses multivariées sont un outil d'exploitation des données fournies par plusieurs capteurs, elles ne font que transformer l'information initialement présente. C'est les performances des capteurs qui conditionnent les systèmes multicapteurs.

En conclusion, nous avons montré que l'amélioration de la sélectivité des capteurs MCQ par une approche multicapteurs est possible. En effet, l'association de capteurs de sélectivité médiocre avec les méthodes de traitement de données appropriées a permis de classer et identifier les différents COV.

Comme perspectives, nous pouvons augmenter la précision dans l'identification des COV par l'exploitation de la réponse synectique des capteurs. C'est-à-dire, lors du traitement des données, c'est le temps de réponse de la partie transitoire qui est à analyser par les méthodes d'analyse multivariée.

Abstract

The identification and monitoring of volatile organic compounds (VOCs) have gained an increasing concern in recent years because of their harmful effects on humans and the environment. This has greatly promoted the development of chemical sensors to discern these matters. The selective detection of volatile organic compounds by means of chemical sensors is one of the open challenges in chemical sensing. In practice, most chemical sensors suffer from cross-sensitivity problem. To overcome this drawback, the identification and quantification of volatile organic compounds (VOC) by using a non-selective sensor requires a combination of sensors, followed by pattern recognition methods. In this context, a device widely studied is the quartz crystal microbalance (QCM)

Based on this concept, the QCM-based sensors coated with different monomers were deposited by the technique of plasma enhanced chemical vapor deposition. A brief summary on physico-chemical and morphological analysis of sensitive layers, with infrared spectroscopy (FTIR) and atomic force microscopy (AFM) is also presented. The sensor sensitivity was evaluated by recording the frequency shift of the quartz (Δf) when exposed to different concentrations of VOCs, such as; ethanol, benzene and chloroform and their binary mixture. This has allowed the creation of a database consisting of different fingerprints of VOCs and their mixtures with different combinations of QCM to evaluate the performance of each sensor combination by a qualitative and quantitative study using different methods of multivariate analysis, namely; hierarchical ascendant clustering (HAC), principal component analysis (PCA), factorial discriminate analysis (FDA), support vector machines (SVM) and artificial neural networks (ANN).

The results obtained showed that the combination of all the sensors as well as the combination of sensors coated with different monomers are the most effective for the identification and quantification of individual VOCs as well as the evaluation of a VOC in the mixtures, with different methods of multivariate analysis.

Keywords: Multi sensors; multivariate analysis; Identification of COV; Quantification of mixtures; PECVD; Gas sensors.

ملخص

تحديد ورصد المركبات العضوية المتطايرة اكتسبت مصدر قلق متزايد في السنوات الأخيرة بسبب آثارها الضارة على البشر والبيئة. هذه لقد شجعت بشكل كبير في تطوير أجهزة الاستشعار الكيميائية لكشفها. الكشف الانتقائي للمركبات العضوية المتطايرة عن طريق أجهزة الاستشعار الكيميائية هي واحدة من التحديات المفتوحة في مجال الاستشعار الكيميائية. في الواقع، فإن معظم أجهزة استشعار كيميائية تعاني من مشكلة عبر حساسية. تحقيقا لهذه الغاية، تحديد وتقدير من المركبات العضوية المتطايرة باستخدام جهاز استشعار غير انتقائي يتطلب مجموعة من أجهزة الاستشعار، تليها أساليب التعرف على الأنماط. في هذا السياق، الجهاز المدروس واسع هو الكوارتز الكريستال بناء على هذا المفهوم، أجهزة استشعار المغلفة مع مونومرات مختلفة بواسطة تقنية ترسيب البخار بمساعدة البلازما . يقدم أيضا ملخص صغير على التكوين الكيميائي و البنيوي لطبقة الحساسة بمطياف الأشعة تحت الحمراء وقوة المجهر الذري. تم تقييم حساسية الاستشعار عن طريق تسجيل تردد الكوارتز عند تعرضه لتركيزات مختلفة من المركبات العضوية المتطايرة، مثل: الإيثانول والبنزين والكلوروفورم، وخليط ثنائي منهما. وقد خلق هذا قاعدة بيانات تتكون من انطباعات مختلفة من المركبات العضوية المتطايرة والخلائط، مع مجموعات مختلفة من أجهزة الاستشعار لتقييم أداء كل مجموعة . لدراسة النوعية والكمية باستخدام أساليب مختلفة من التحليل متعدد المتغيرات، وهي: تجمع صاعد الهرمي , تحليل المكون الرئيسي، تحليل التمايز مضروب، آلات الدعم الموجه و الشبكات العصبية الاصطناعية. أظهرت النتائج أن مزيج من كل أجهزة الاستشعار وكذلك مجموعة من أجهزة الاستشعار المغلفة ب مونومرات مختلفة هي الأكثر فعالية لتحديد وتقدير المركبات العضوية المتطايرة الفردية وكذلك تقييم المركبات العضوية المتطايرة في الخليط، مع أساليب مختلفة من التحليل متعدد المتغيرات.

كلمات مفتاحية: مجسات متعددة؛ التحليل متعدد المتغيرات؛ تحديد المركبات العضوية المتطايرة؛ تحديد الكمي من أخلاط

منها؛ ترسب البلازما؛ أجهزة الاستشعار الغاز

Résumé

L'identification et le contrôle des composés organiques volatils (COV) ont gagné une préoccupation croissante au cours de ces dernières années à cause de leurs effets néfastes sur l'être humain et l'environnement. Ceci a grandement favorisé le développement de capteurs chimiques pour discerner ces derniers. La détection sélective de composés organiques volatils à l'aide de capteurs chimiques est l'un des défis ouverts dans la détection chimique. Pratiquement, la plupart des capteurs chimiques souffrent du problème de sensibilité croisée. A cet effet, l'identification et la quantification de composés organiques volatils (COV) à l'aide d'un capteur non sélectif requiert une combinaison de capteurs, suivie par des procédés de reconnaissance de formes. Dans ce contexte, un dispositif largement étudié est la microbalance à quartz (MCQ)

Basé sur ce concept, des capteurs à base de MCQ ont été revêtus de différents monomères déposés par la technique de dépôt en phase vapeur assisté par plasma. Un petit résumé sur l'analyse physico-chimique et morphologique des couches sensibles, avec la spectroscopie infra rouge (FTIR) et la microscopie à force atomique (AFM) est également présenté. La sensibilité des capteurs a été évaluée par l'enregistrement du décalage de fréquence des quartz (Δf) lorsqu'ils sont exposés à différentes concentrations de COV, telles que ; l'éthanol, le benzène et le chloroforme ainsi qu'à leur mélange binaire. Celle-ci a permis de créer une base de données constituée des différents empreintes de COV et de leurs mélanges avec différentes associations de MCQ, afin d'évaluer les performances de chaque association de capteurs. Par une étude qualitative et quantitative en utilisant les différentes méthodes d'analyse multivariées, à savoir ; la classification ascendante hiérarchique (CAH), l'analyse en composante principale (ACP), l'analyse factorielle discriminante (AFD), les machines à vecteurs de supports, (MVS) et les réseaux de neurones artificiel.

Les résultats obtenus ont montré que l'association de tous les capteurs ainsi que l'association de capteurs revêtus de différents monomères sont les plus performants pour l'identification et la quantification des COV individuels, ainsi que pour l'évaluation d'un COV dans les mélanges, avec les différentes méthodes d'analyse multivariées.

Mots clés : Multicapteurs ; Analyse multivariée ; Identification des COV ; Quantification des mélanges ; PECVD ; Capteurs de gaz.