



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

VEILLE TECHNOLOGIQUE

CAPTEURS DE GAZ

I. ZDANEVITCH

*Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air
(LCSQA)*

Convention 18/99

VEILLE TECHNOLOGIQUE

CAPTEURS DE GAZ

DECEMBRE 2000

ISABELLE ZDANEVITCH

Ce document comporte 34 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Isabelle ZDANEVITCH	Michel NOMINE	Martine RAMEL
Qualité	Ingénieur à l'unité Qualité de l'Air	Délégué scientifique de la Direction des Risques Chroniques	Responsable du Laboratoire Central de Surveillance de Qualité de l'Air
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RÉSUMÉ	4
2. INTRODUCTION	5
3. DESCRIPTION DES TECHNIQUES CAPTEURS	6
Principe de base	6
Capteurs électrochimiques.....	7
Capteurs résonnants (piezo-électriques) : QCM (Quartz cristal microbalance), SAW (Surface acoustic wave)	10
Capteurs optiques : diodes laser, fibres optiques, guides d'onde, interféromètres miniaturisés	13
Biocapteurs	15
4. ENQUETE AUPRES DES RESEAUX	16
5. DEVELOPPEMENTS EN EUROPE SUR LESQUELS NOUS AVONS EU DES CONTACTS	19
5.1 Equipes rencontrées ou contactées avec l'aide des réseaux.....	19
5.2 Contacts obtenus par d'autres voies que par les ASQA.....	21
5.3 Equipes rencontrées lors de la journée d'automne du CMC2, Dijon, novembre 1999 :	25
5.4 Autres contacts : UMWELTSENSORTECHNIK GmbH (M. Kieseletter) ..	27
6. ETUDE DOCUMENTAIRE	28
6.1 Analyse de la bibliographie.....	28
6.2 Développements à l'étranger	29
7. POURSUITE DE L'ETUDE ; PERSPECTIVES	32
8. CONCLUSIONS	33
9. REFERENCES	34
10. LISTE DES ANNEXES	35

1. RESUME

Depuis une dizaine d'années, les capteurs de gaz ont connu des améliorations de sensibilité telles qu'elles permettent d'envisager l'emploi de ces technologies pour la mesure de certains polluants atmosphériques. Il est donc intéressant de suivre ces développements, qui pourraient fournir la base d'appareils complémentaires aux analyseurs en continu utilisés par les réseaux, voire des capteurs portatifs. La miniaturisation de l'élément sensible permet d'envisager d'appliquer ces techniques à :

- la localisation d'une source ponctuelle de pollution,
- la recherche d'un nouvel emplacement pour une station fixe,
- la mise en œuvre d'une surveillance limitée dans le temps, la mesure de l'exposition des personnes,
- et, par une multiplication des points de mesure, la réalisation de cartographies de polluants.

Nous avons procédé à une étude documentaire (recherche bibliographique et Internet) sur les développements en cours en France et à l'étranger : nous avons recensé de nombreux développements sur cette application sur les trois dernières années. Nous avons rencontré ou contacté plusieurs équipes de recherche et industriels, en France mais aussi en Suisse et en Allemagne. En France, les développements portent surtout sur les techniques semi-conducteurs (oxydes métalliques ou couches minces organiques), sur lesquelles les connaissances sont approfondies. Les techniques optiques qui sont également intéressantes sont plus développées à l'étranger.

Les polluants susceptibles d'être suivis par ces techniques sont d'abord l'ozone, les oxydes d'azote et le monoxyde de carbone, suivis de composés organiques volatils divers. Compte-tenu des technologies et des concentrations relevées à l'air ambiant, l'ozone et les oxydes d'azote seront probablement les premières applications bien couvertes. Ainsi, nous pensons essayer à l'INERIS différents capteurs d'ozone dès la première moitié de 2001. Le protocole d'essai, quoique dérivé de la norme NF X 20-300 utilisée pour l'évaluation des analyseurs en continu, devra être adapté à ces technologies. La recherche documentaire sera également poursuivie.

2. INTRODUCTION

Depuis une dizaine d'années, les capteurs de gaz toxiques ont connu des améliorations de sensibilité telles qu'elles permettent d'envisager l'emploi de ces technologies pour la mesure de certains polluants atmosphériques. En effet, plusieurs techniques ont montré en laboratoire des seuils de détection des gaz très inférieurs à la ppmv. Il est donc intéressant de suivre ces développements, qui pourraient fournir la base d'appareils complémentaires aux analyseurs en continu utilisés par les réseaux, voire des capteurs portatifs.

Les avantages apportés par les techniques « capteurs » sont dus à la miniaturisation de l'élément sensible, qui permet de limiter la taille et le poids de l'appareil intégrant le capteur, son besoin en énergie et son coût. Ceci permet d'envisager différentes applications non ou mal couvertes par les analyseurs :

- localiser rapidement une source ponctuelle de pollution,
- chercher le meilleur emplacement pour une station fixe,
- effectuer une surveillance limitée dans le temps,
- mesurer l'exposition des personnes,
- et, par l'utilisation de plusieurs appareils, multiplier les points de mesure, par exemple pour réaliser des cartographies de polluants.

La sensibilité aux gaz mesurés est très variable selon la technique, ainsi que la durée de vie, la stabilité dans le temps et la sensibilité aux interférents, qu'il s'agisse des paramètres d'ambiance ou de gaz présents dans le milieu à surveiller. On voit que la sélection d'une technique devra faire appel à plusieurs critères. De plus, les différentes techniques ne donnent pas accès aux mêmes espèces chimiques. Les applications environnementales des capteurs chimiques ne sont étudiées que depuis peu de temps, et par peu d'équipes en France, bien que l'on sente émerger un besoin dans ce domaine. L'INERIS s'est intéressé au sujet depuis plusieurs années : l'équipe du Laboratoire capteurs gaz, qui travaillait depuis la fin des années 80 au développement d'un micro-capteur catalytique (Accorsi et al, 1991, Zdanévitch et al, 1993, 1998) et à l'évaluation de détecteur commerciaux pour les gaz combustibles et toxiques, a abordé les applications environnementales dès 1994, par un projet de recherches sur la surveillance en continu de décharges d'ordures ménagères : composition du biogaz et des lixiviats (Zdanévitch, 1995). Les techniques émergentes étaient alors peu nombreuses, comme le démontrera la bibliographie : nous avons seulement eu connaissance d'un capteur d'ozone à base d'oxyde d'indium développé au Japon par la société New Cosmos.

Le but de la présente étude est de faire l'état des lieux sur les développements de ces techniques, tant en France qu'à l'étranger, qui permettent d'envisager dans un futur proche leur utilisation pour les applications citées ci-dessus. Cet état des lieux comprend :

- la rencontre des équipes françaises qui développent des capteurs gaz et qui explorent les applications à la mesure de polluants gazeux, et en particulier celles qui sont déjà en contact avec des réseaux de surveillance de la qualité de l'air
- une recherche bibliographique dans les bases de données classiques,
- une recherche sur Internet avec les mêmes mots clés.

Il faut ensuite prendre en compte l'état du développement, et évaluer les performances atteintes par les techniques en relation avec celles nécessitées par les applications.

3. DESCRIPTION DES TECHNIQUES CAPTEURS

La mesure d'un gaz ou d'une vapeur présent dans l'air peut se faire à l'aide de différentes techniques, dont le choix est fonction de l'espèce à détecter, de sa concentration et de l'éventuelle présence d'autres composés. Les techniques ne sont pas toutes miniaturisées à l'heure actuelle. L'annexe A, extraite d'une étude de l'INERIS (Accorsi, Zdanévitch, 1997), recense les différentes possibilités. Les techniques de capteurs de gaz miniaturisés sont décrits dans différents ouvrages (par exemple, Jaffrezic et al, ou Janata 1989). Les principaux types de capteurs de gaz sont présentés ci-après.

Principe de base

Un capteur chimique (ou biochimique, physico-chimique) permet la traduction de la concentration d'une espèce chimique en signal électrique. Ce dispositif est constitué comme représenté en Figure 1 d'une partie de reconnaissance –la partie sensible– couplée à un système de transduction, qui transforme le processus de reconnaissance en un signal électrique généralement amplifié.

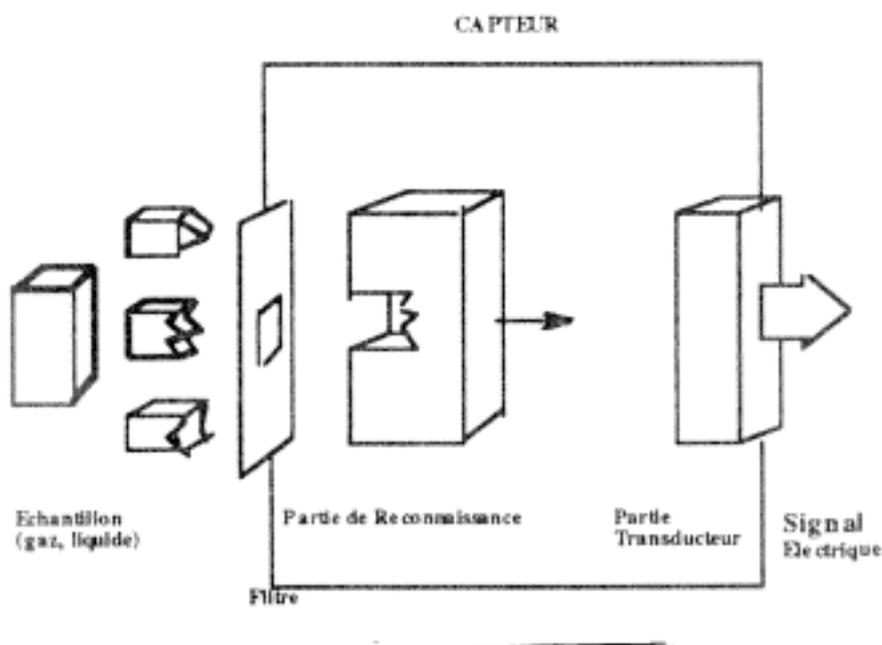
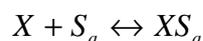


Figure 1 : principe d'un capteur de gaz

Les processus de reconnaissance sont de deux types :

- Les systèmes d'affinité, dans lesquels il y a interaction spécifique entre l'espèce X à détecter et le site de reconnaissance S_a , d'où formation du complexe XS_a :



La formation de ce complexe entraîne la modification d'un paramètre physique de la partie de reconnaissance (masse, charge électrique, propriétés optiques etc.) qui peut

être facilement transformé en signal électrique et/ou amplifié. Les techniques reposant sur ce principe sont par exemple, les capteurs électrochimiques (électrodes spécifiques ISE ou transistors à effet de champ ISFET).

➤ Les systèmes catalytiques sont représentés par les réactions :



où S_c est le site de reconnaissance catalytique, et P le produit de la réaction catalytique. Le site de reconnaissance catalytique permet la transformation de l'espèce X en produit P, le site catalytique étant à la fin totalement régénéré. Parmi ces techniques, on peut citer l'oxydation dans l'air de gaz combustibles sur la surface d'un oxyde semi-conducteur (oxyde d'étain) ou d'un métal noble (platine, palladium).

Capteurs électrochimiques

Dans ces dispositifs, on mesure un signal électrique généré entre les bornes de deux électrodes, par une réaction d'oxydo-réduction de l'espèce à détecter. Selon le paramètre mesuré, il s'agit de capteurs ampérométriques (variation de courant), potentiométriques (variation de tension) ou conductimétriques (variation de conductivité). Cette famille de capteurs recouvre plusieurs techniques :

- les électrodes enzymatiques,
- les oxydes à haute température (sondes zircons),
- les capteurs à conductivité de surface,
- les piles à combustible...

Le dispositif le plus simple est constitué par une cellule électrochimique. Elle comprend une membrane semi-perméable jouant un rôle de barrière de diffusion, un électrolyte et deux électrodes entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel. L'électrolyte peut être liquide, gel ou solide. L'absorption du composé à détecter donne lieu à une réaction électrochimique spécifique, ce qui induit une force électromotrice liée au transfert de charges entre ce composé et la cellule de mesure.

Potentiométriques solides

Il s'agit d'un cas particulier de la famille des capteurs électrochimiques. L'électrolyte est solide et le transport de charge est assuré par la migration d'ions (conduction ionique) ou de défauts ponctuels, et non pas d'électrons comme dans les semi-conducteurs. Lorsqu'il y a modification de la concentration de l'espèce mobile à la surface du matériau (par exemple une consommation d'oxygène dans le cas d'un oxyde), il y a déplacement des charges, donc création d'un champ électrique entre la surface et le volume. L'état d'équilibre est atteint lorsque la force de diffusion chimique due au gradient des espèces s'oppose exactement à la force électrique qui en résulte. Si les effets sont symétriques sur les différentes faces du dispositif solide, il y a exacte compensation des champs et aucun effet électrique n'est décelable. Inversement, toute dissymétrie est à l'origine d'une force électromotrice E mesurable et issue de la loi de Nernst :

$$E = \alpha \cdot \ln \frac{C_1}{C_2}$$

où C_1 , C_2 sont les concentrations du gaz aux deux extrémités du conducteur ionique.

L'exemple le plus connu est la sonde à oxygène ou sonde lambda, que nous ne détaillerons pas ici.

Semi-conducteurs organiques ou métalliques, en couche épaisse ou mince (multi-gaz)

Le matériau constituant ces capteurs présente des variations de résistance électrique en fonction de l'atmosphère gazeuse dans laquelle il est placé. Ses propriétés semi-conductrices sont dues à la présence dans le réseau cristallin de lacunes plus ou moins ionisées. Des lacunes anioniques ou des cations interstitiels libérant des électrons donnent naissance à des semi-conducteurs de type **n**, tandis que la présence de lacunes cationiques ou d'anions interstitiels, libérant des trous d'électrons (donc piègeurs d'électrons) forment les semi-conducteurs de type **p**. Le choix du matériau dépend de la nature du gaz à mesurer. Ainsi, pour la détection de gaz réducteurs (CO, CH₄, hydrocarbures) dans l'air qui est un milieu oxydant, certains oxydes métalliques de type **n** sont bien adaptés. En effet, ils présentent une résistance électrique pas trop grande pour que l'on puisse mesurer des conductivités électriques avec de l'instrumentation classique, mais suffisamment élevée dans l'air pur pour garder une bonne sensibilité, celle-ci dépendant de la variation de résistance lors du passage de l'air pur à l'air pollué. C'est en particulier le cas pour le capteur en oxyde d'étain SnO₂ fritté (voir un schéma en Figure 2) utilisé depuis de nombreuses années pour la détection de gaz très variés : le premier brevet, japonais, date de 1962. Les formes plus récentes sont miniaturisées et fabriquées par des techniques de dépôt sous vide (voir Figure 3). Les transferts de charge sont dus ici aux électrons. L'adsorption d'un gaz réducteur, donneur d'électrons, conduit à une augmentation de la conductivité du capteur (donc une baisse de la résistivité). Un gaz oxydant (comme l'oxygène), qui attirera les électrons du semi-conducteur, entraîne une augmentation de la résistance du capteur.

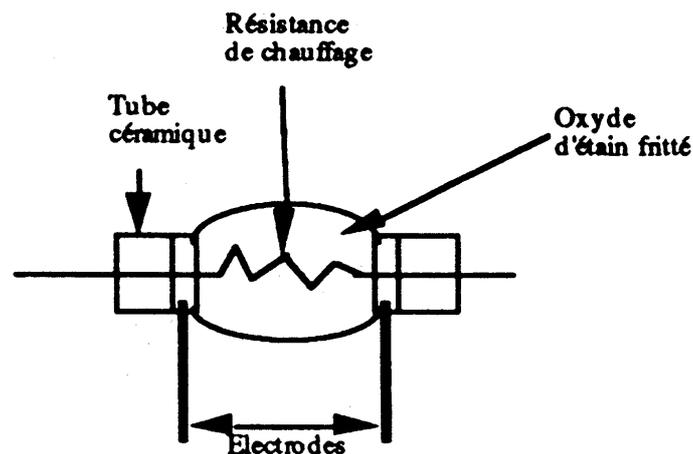


Figure 2 : schéma de principe d'un capteur SnO₂ utilisé pour la détection de gaz combustibles

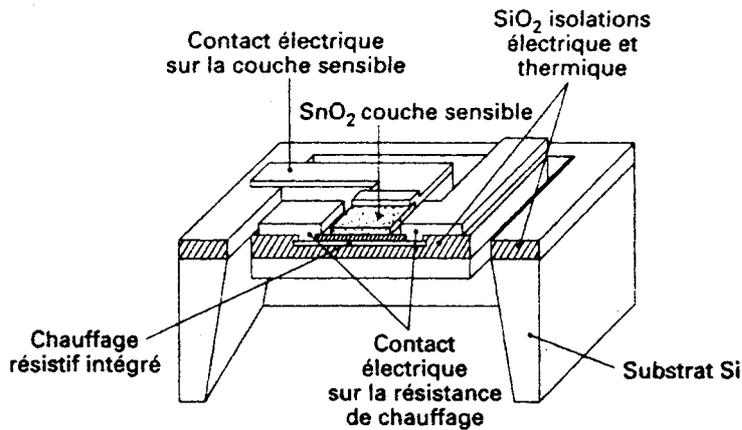


Figure 3 : microcapteur SnO₂ sur support silicium (fabrication Microsens)

Inversement, un semi-conducteur de type **p** sera utilisé pour la détection de gaz oxydants.

On voit que l'inconvénient majeur de ce type de technique est sa non-sélectivité, puisque à peu près tous les gaz réducteurs (ou respectivement oxydants) sont susceptibles de donner lieu à un signal. La sélectivité de ce type de capteur est améliorée par l'ajout de dopants qui favorisent l'adsorption spécifique d'un composé. La mesure la plus simple est celle de la variation de résistance (ou de conductivité) du capteur. Les semi-conducteurs peuvent également être mis en œuvre dans des systèmes plus complexes, tels les transistors à effet de champ (ISFET).

Transistors à effet de champ (ISFET : Ion Sensitive Field Effect Transistor)

Il s'agit d'une combinaison de deux techniques : le transistor MOSFET (metal oxide semiconductor field effect transistor) basé sur un semi-conducteur, et l'électrochimie, par la présence d'un électrolyte solide. Ces capteurs sont entièrement intégrés sur une puce de petites dimensions. Le schéma de principe du MOSFET est représenté en Figure 4.

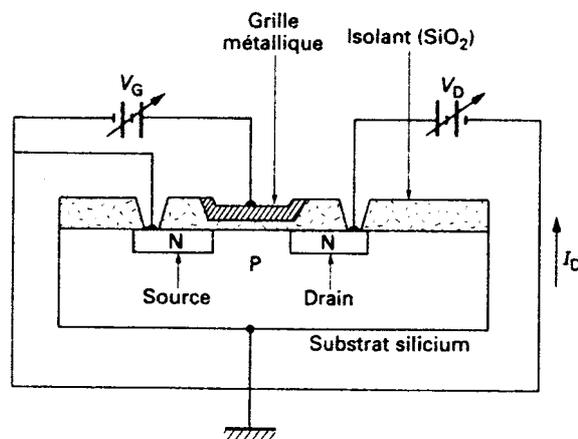


Figure 4 : schéma d'un MOSFET

Dans un substrat silicium de dopage **p**, sont implantées deux zones de dopage **n** formant le drain et la source, auxquelles sont appliquées des électrodes métalliques. La zone située entre le drain et la source est le canal. Elle est recouverte d'une fine couche isolante de silice qui porte une métallisation constituant l'électrode grille. L'application entre la grille et la source d'une tension V_G positive tend à repousser les trous majoritaires du substrat et à attirer sous la grille, les électrons porteurs minoritaires du substrat. Lorsque V_G devient supérieure à une tension de seuil V_T , la densité d'électrons sous la grille devient supérieure à la densité de trous et un canal de type n se forme, assurant la continuité entre le drain et la source : la circulation d'un courant entre source et drain devient possible.

La structure de l'ISFET est comparable à celle du MOSFET, mais la métallisation de surface (la grille) est remplacée par une membrane chimiquement sensible, en contact avec le milieu à étudier. La tension de grille est appliquée entre l'ISFET et une électrode de référence (voir en Figure 5). Ce type de capteur est utilisé surtout en milieu liquide : les premiers ISFETs commercialisés étaient des électrodes solides de pH.

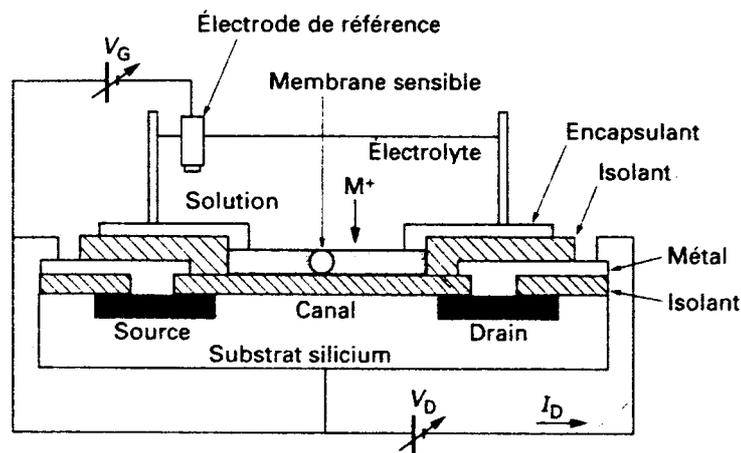


Figure 5 : schéma de l'ISFET

Des dispositifs MOSFETs existent pour la mesure des gaz, la grille est alors un métal qui présente des affinités avec le gaz. Ainsi en Suède, un capteur Gas FET a été fabriqué pour la détection de fuites d'hydrogène : la grille est constituée de palladium.

Capteurs résonnants (piezo-électriques) : QCM (Quartz cristal microbalance), SAW (Surface acoustic wave)

Il s'agit de dispositifs résonnants à base d'un cristal de quartz soumis à une oscillation rapide (typiquement de 500 kHz à 3 GHz). La piezo-électricité a été observée dès la fin du dix-neuvième siècle : lorsqu'une contrainte physique est appliquée sur certains matériaux, tels que le quartz, il apparaît alors un potentiel électrique entre les deux surfaces déformées (ce qui revient à l'apparition de charges de signes opposées sur celles-ci). Inversement, une tension appliquée sur les deux côtés d'un cristal provoque une elongation ou une

contraction de celui-ci parallèlement au champ électrique. Cet effet n'est observable qu'avec des cristaux ioniques.

Cette technique est à la base de deux types de dispositifs principaux : les capteurs à onde de volume, qui servent à la microbalance à quartz, et les capteurs à onde de surface comportant des électrodes interdigitées.

Microbalance à quartz

Dans cette famille, il s'agit du capteur le plus connu et le plus utilisé. Il est de faible coût et de relative facilité d'utilisation. Le dispositif est généralement constitué d'un solide piezo-électrique de géométrie simple (disque, plaque rectangulaire) dont la résonance est excitée par l'application d'une tension alternative. Celle-ci est transmise par l'intermédiaire d'électrodes métalliques déposées en couche mince sur le matériau. Une interaction sur la surface du solide (dépôt de matière) entraîne une variation de la fréquence de résonance. Selon la coupe du cristal par rapport aux axes cristallographiques et selon l'orientation du champ électrique, différents types de vibrations peuvent apparaître : flexion, longitudinal, élongation, cisaillement d'épaisseur... Ce dernier mode représenté Figure 6 est le plus utilisé pour les microbalances à quartz et les fréquences de résonance s'étendent de 500 kHz à 100 MHz.

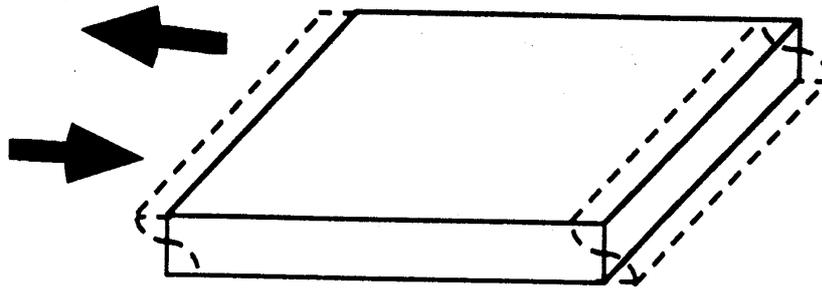


Figure 6 : vibration en cisaillement d'épaisseur d'un capteur à onde de volume

La relation entre la variation de masse correspondant à un ajout de matière et la fréquence de résonance est donné par les équations de Sauerbrey, développées dans les années 50. La plus simple considère que la matière déposée sur la surface a la même densité que le quartz, et que le film déposé est mince. Alors la variation de fréquence Δf est liée à la masse du film m_f , par :

$$\Delta f = -\frac{2f_q^2}{\rho_q v_q} m_f$$

où ρ_q est la densité massique, f_q la fréquence de résonance et v_q la vitesse de propagation de l'onde, pour le quartz.

Un exemple montre que pour une fréquence de résonance de 6 MHz, et une surface active (sous les électrodes d'excitation) de $0,2 \text{ cm}^2$, il est possible de détecter une variation de masse de l'ordre de $2,5 \text{ ng}$ soit 12 ng/cm^2 , qui représente une fraction de monocouche d'oxygène adsorbée à la surface du capteur. On voit donc que ces dispositifs sont très sensibles.

L'équation est en réalité plus compliquée, pour tenir compte de caractéristiques du matériau déposé, en particulier de son élasticité, sa densité massique, sa viscosité, son coefficient de cisaillement... pour une masse déposée quelconque.

Plusieurs grandeurs interférentes peuvent provoquer une variation de la fréquence de résonance. Il s'agit principalement de la viscosité, la rugosité, la température. Pour les deux premières, des équations de correction peuvent être appliquées. Pour la température, les systèmes sont généralement thermostatés avec soin.

Les microbalances peuvent être utilisées pour la mesure de particules ou d'aérosols, par un phénomène d'impact et d'adhésion, mais il y a un diamètre optimal : des particules trop fines ne présentent pas une surface de contact suffisante pour l'adhésion, alors que pour les particules les plus grosses, les forces de répulsion (proportionnelles à leur masse) deviennent suffisamment importantes pour les déloger de la surface. La réponse du capteur décroît à partir d'un diamètre de particules de $2 \mu\text{m}$, et devient nulle au-dessus de $20 \mu\text{m}$.

Systèmes piezo-électriques à électrodes interdigitées : capteurs à ondes de surface

La Figure 7 représente la disposition de ces capteurs : sur un matériau piezo-électrique, sont déposées deux paires d'électrodes inter-digitées, l'une pour l'excitation des ondes, l'autre pour leur détection après propagation. Les fréquences sont beaucoup plus élevées que dans les dispositifs à onde de volume. Les ondes de surface sont issues de déformations mécaniques à l'interface solide-air. L'onde la plus étudiée est celle de Rayleigh car elle a une polarisation elliptique due à la présence de deux composantes de déplacement : normal et parallèle à la surface. Le dispositif est complété par le dépôt d'une couche spécifique sur le trajet de l'onde entre les deux électrodes, qui permet l'adsorption de composés particuliers. Comme dans les microbalances à quartz, cette adsorption provoque une variation de la propagation de l'onde et donc de la fréquence de résonance. Les systèmes sont éventuellement doubles : un couple d'électrodes possède la couche spécifique, un autre n'en possède pas et sert de cellule de référence. Ces capteurs sont extrêmement sensibles et spécifiques, mais ils sont délicats d'emploi ; en particulier, la température doit être parfaitement bien régulée, ou alors le système peut être utilisé pour mesurer la variation de température lors d'une réaction biochimique par exemple. Dans l'application gravimétrique, à la fréquence de 200 MHz, la limite de détection est de 10 pg/cm^2 .

Le fonctionnement détaillé de ces dispositifs est très complexe et ne pourra être abordé ici. Les ouvrages de référence (Jaffrezic et al, Janata) donnent plus de détails et une bonne bibliographie.

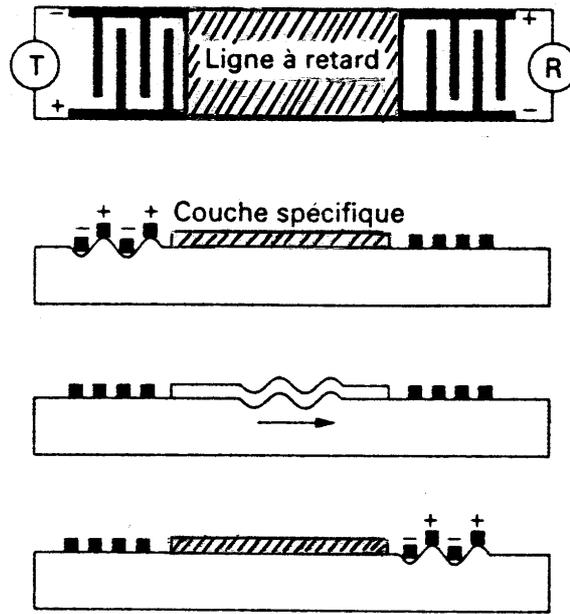


Figure 7 : capteur à onde de surface (SAW)

Capteurs optiques : diodes laser, fibres optiques, guides d'onde, interféromètres miniaturisés

Il ne s'agit en général pas de capteurs chimiques, bien que des modifications du matériau constituant l'enveloppe de la fibre optique par exemple, puissent conduire à une sélectivité chimique du composé mesuré. Cette classe très vaste de dispositifs recouvre différentes techniques :

- les interactions entre le rayonnement et la matière du type spectroscopie d'absorption ou d'émission ; les développements portent alors sur la miniaturisation de la source du rayonnement (diodes laser) ou du détecteur (barrettes de diodes), ainsi que sur le transport des photons vers le milieu à surveiller par des fibre optiques,
- les modifications du rayonnement par son passage à travers différents milieux ; il n'y a pas alors directement interaction entre le rayonnement et l'espèce chimique à analyser.

Nous décrivons ici surtout des dispositifs du deuxième type. La partie principale est constituée par une fibre optique. Celle-ci est classiquement constituée d'un cœur en silice d'indice optique n_1 , entourée d'une gaine d'indice légèrement inférieur n_2 , le milieu ambiant ayant un indice n_0 . Les conditions de guidage de la lumière sont définies par :

$$n_0^2 \sin^2 \theta_0 = n_1^2 - n_2^2$$

où θ_0 est l'ouverture numérique de la fibre ou l'angle d'injection limite du rayon incident.

A l'interface cœur-gaine, une faible partie de la puissance lumineuse est perdue dans la gaine, c'est l'onde évanescente. La puissance perdue dépend en particulier de l'indice de la gaine. Les capteurs chimiques à fibres optiques sont de deux types (voir Figure 8) :

- les capteurs extrinsèques ou optrodes, où l'élément sensible (matériau spécifique) se trouve au bout de la fibre, celle-ci ne sert donc qu'à la transmission du rayonnement,
- les capteurs intrinsèques, où la surface de la fibre constitue elle-même l'élément sensible.

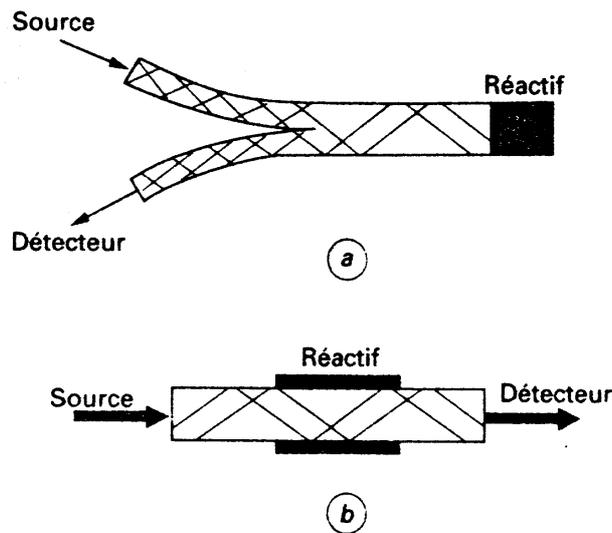


Figure 8 : principes des capteurs à fibres optiques

- a) capteur extrinsèque
- b) capteur intrinsèque

Dans le deuxième cas, soit la structure de la fibre, soit le matériau qui la recouvre est modifié(e). Ces dispositifs sont à la base des capteurs réfractométriques, qui comprennent les micro-interféromètres de Mac Zehnder (où le guide est creusé dans le substrat, et séparé en deux branches dont l'une est recouverte d'un polymère spécifique), les capteurs à onde évanescente (où la gaine est amincie de façon à ce que l'onde évanescente puisse réagir avec le milieu extérieur), les capteurs à modification du cœur (celui-ci est rendu poreux sur une faible longueur : le gaz interagit alors directement avec le cœur), et les capteurs à plasmon de surface, qui ne font appel ni à une fibre ni à de l'optique intégrée : une fine couche de métallisation est déposée à la surface d'un prisme de haut indice optique. Ce dernier dispositif est souvent utilisé dans des biocapteurs.

Lorsqu'un polymère est mis en œuvre pour la modification de ces dispositifs, il s'agit généralement d'un matériau ayant des propriétés spécifiques d'adsorption pour le gaz à détecter. Il doit être choisi avec soin pour avoir des caractéristiques nécessaires : transparence, indice et propriétés de reconnaissance moléculaire.

Les capteurs optiques présentent de nombreux avantages :

- ils sont aisément miniaturisables,
- l'emploi d'une fibre optique permet de déporter la mesure dans des environnements difficiles à atteindre,
- le signal optique n'est en général pas sensible à des interférences électromagnétiques,
- plusieurs capteurs peuvent être reliés à un même instrument de mesure, etc.

Leurs inconvénients sont principalement :

- l'interférence de la lumière ambiante,
- ils ne sont pas toujours directement sensibles à la substance à détecter ; dans ce cas, si on a recours à un matériau organique spécifique, en général celui-ci vieillit mal,
- ils mettent parfois en jeu des dispositifs lourds et coûteux pour générer et récupérer le rayonnement lumineux (par exemple des lasers, ou des diodes laser refroidies à l'azote liquide...)
- ils ne sont pas toujours assez sensibles pour surveiller les polluants pour lesquels ils seraient le plus intéressants : par exemple, pour le benzène ou le 1,3-butadiène, il faudrait atteindre des seuils de détection inférieurs à la ppbv, ce qui n'est pas souvent le cas.

Biocapteurs

L'élément sensible est un fragment de matériau organique complexe (par exemple un enzyme), ce qui rend ces capteurs très spécifiques et sensibles. La transmission du signal doit en revanche se faire par des méthodes physico-chimiques et/ou électroniques, comme des capteurs optiques, électrochimiques etc. Le champ de dispositifs est très vaste puisque de nombreux matériaux biologiques sont utilisés. En revanche les réactions entre l'espèce à détecter et le capteur sont souvent irréversibles, et la durée de vie du capteur est donc limitée. Les applications concernent principalement le secteur biomédical et toute l'analyse biochimique en général, et il n'y a à notre connaissance pas encore de développements pour la surveillance de gaz présents dans l'air. Néanmoins pour certains polluants très particuliers et présentant une difficulté de mesure par les autres méthodes, ces techniques pourraient être explorées. Les moyens de la présente étude étaient trop limités pour permettre l'exploration d'un champ aussi vaste, et dont les possibilités de réponse au sujet, compte-tenu des contraintes de la mesure dans l'air (faibles concentrations, nombreux interférents et besoin d'une durée de vie minimum) ne sont pas immédiatement visibles.

4. ENQUETE AUPRES DES RESEAUX

Le chapitre précédent nous a permis d'appréhender les nombreuses techniques qui peuvent s'appliquer à la surveillance des polluants atmosphériques. Elles ne sont pas toutes adaptées aux mêmes composés, et la gamme des concentrations accessibles est également différente d'un système à l'autre. Parmi les paramètres à prendre en compte dans l'étude, les besoins de mesure des réseaux non couverts par les analyseurs classiques, et leur intérêt pour ces nouvelles techniques figurent en bonne place. Comme le premier contact avec un laboratoire de recherches travaillant sur un capteur de gaz oxydants nous a été fourni par le réseau AtMO AUVERGNE, et que lors de la présentation cette étude au comité de pilotage du LCSQA en 1999 les réseaux présents étaient intéressés par le sujet, nous avons procédé au premier trimestre 2000 à une enquête auprès des 39 ASQA afin de :

- savoir s'ils avaient eu en test des capteurs, ou s'ils avaient été contactés dans ce sens,
- s'ils connaissaient dans leur région des équipes travaillant sur le sujet,
- quel(s) polluant(s) les intéressai(en)t plus particulièrement,
- s'ils étaient intéressés par d'éventuels essais de capteurs sur l'un de leurs sites.

Environ la moitié des réseaux nous a répondu positivement, ce dont nous sommes très satisfaits, et si dans les résultats de l'enquête nous avons retrouvé des laboratoires de recherche que nous connaissions par ailleurs (notamment par notre participation au Club des Micro-Capteurs Chimiques – CMC2, ou aux Congrès internationaux sur les capteurs), certains contacts étaient originaux pour nous. Nous avons dans ce cas demandé aux réseaux de participer si possible aux premières réunions, et nous les tiendrons au courant de l'avancement des relations avec ces équipes. Le résultat de l'enquête est donné dans le Tableau 1.

Réseau / Correspondant	Labos / entreprises développant les capteurs, collaborant avec le réseau	Essais en cours ou réalisés	Réseau sollicité pour essais	N'a pas travaillé sur le sujet ; simple transmission d'infos à l'INERIS	Intéressé par des essais sur leur site ou une poursuite de l'étude
AMPASEL, N. Lepelley	Ecole des Mines de St Etienne	OUI (publication)			OUI
ATMO Auvergne, S. Pellier	LASMEA (Univ. Clermont)	OUI (publication journées réseaux)			Très intéressé par le sujet, c'est lui qui nous a mis en contact avec le LASMEA
AIRPARIF, M. Ampe	ESPCI	OUI (publié par ESPCI)			Peut prêter un site mais n'investira pas de temps sur le sujet.
AIRMARAIX, M. Levauzel	Cybernetix (ex-COMEX) + Microsens (CH) + LETI...		OUI, demande de financement européen : le réseau est considéré comme client		OUI (mais essais non démarrés) Le groupe n'a pas obtenu les financements (printemps 2000)
AREMA, JY Saison	CERAMEC Limoges + OLDHAM	NON	OUI		OUI selon disponibilité
AIRFOBEP (Fos Berre), M. Mathiot		NON	NON		OUI car ils construisent un labo pour prendre le matériel en main et s'intéressent à la technique
ASPA, G. Clausse		NON	NON	Ne connaît pas de tels labos dans l'est	Très intéressé par des essais sur leurs différentes stations. Souhaiterait un capteur benzène
ASQAB F. Comté, F. Schweitzer				Labo Optique DUFFIEUX	Très intéressé par le sujet, souhaiterait O3... et aldéhydes, alcènes...
AIR NORMAND, V. Delmas	---	NON	NON	OUI : INSA Rouen	OUI

Réseau / Correspondant	Labos / entreprises développant les capteurs, collaborant avec le réseau	Essais en cours ou réalisés	Réseau sollicité pour essais	N'a pas travaillé sur le sujet ; simple transmission d'infos à l'INERIS	Intéressé par des essais sur leur site ou une poursuite de l'étude
ARPAM, M. J. Nadot	---	Tubes NO2			OUI, ozone et BTX pour études d'implantations
ORAMIP, M. Della Massa	Labo Aérologie Toulouse	Capteurs passifs suédois + BTX (Radiello)			OUI, en particulier COV, particules, métaux...
LIG' AIR, M. Patrice Colin	---	---	---	Coordonnées du LISA (P7-P12)	OUI, surtout pour des polluants non classiques
AIR BREIZH, Magali Corron	Coll. avec l'Ecole de Chimie de Rennes développe analyseur d' ammoniac				Intéressé et prêt pour essais, notamment de capteurs d' ammoniac
AIR LANGUEDOC ROUSSILON, B. Vuillot	---	---	---		Intéressé par essais en labo mobile de NOx, O3, et chlore/fluor
L' AIR DES 2 SAVOIES, S. Pardo			Sollicité par un thésard, probablement du LETI		Intéressé par de tels essais, en fixe ou en mobile, intérêt principal pour COV et HAP
ASCOPARG, MB Personnaz		NON	NON	Cite le LETI	Souhaite une veille techno seulement dans un premier temps, essais selon 1 ^{er} rapport...

Tableau 1 : résultat de l'enquête auprès des réseaux

5. DEVELOPPEMENTS EN EUROPE SUR LESQUELS NOUS AVONS EU DES CONTACTS

Les différents contacts pris avec des unités développant des capteurs répondant à notre sujet sont reportés ci-après :

5.1 EQUIPES RENCONTREES OU CONTACTEES AVEC L'AIDE DES RESEAUX

5.1.1 LASMEA (Alain PAULY, Jean-Paul GERMAIN, Jérôme BRUNET)

Ce laboratoire mixte de l'Université Clermont Ferrand associé au CNRS, collabore étroitement depuis plus d'un an avec AtMO Auvergne : ils ont un de leurs capteurs en essai sur site depuis ce temps. Nous les avons rencontrés grâce à Serge PELLIER (AtMO Auvergne) en septembre 1999. La technique développée est une couche mince de phtalocyanine contenant un atome de métal, déposée par technique micro-électronique : dépôt sous vide (Brunet et al, 1999). Il s'agit d'un semi-conducteur organique ; le signal enregistré lors de la présence de polluants est une variation de la résistivité du capteur. Dans la version qui est en essais sur le site d'AtMO Auvergne, le métal est le cuivre. Ce capteur présente une sensibilité à l'ozone et au NO₂, mais plus à l'ozone qu'au NO₂ à cause de son plus fort caractère oxydant. A titre d'information, un enregistrement sur une semaine (voir Brunet et al) est présenté en Figure 9. S. PELLIER semble satisfait de la durée de vie et de la stabilité du capteur : en septembre 2000, il est toujours en essais sur la station et fonctionne toujours correctement. En jouant sur les différents dopants de la phtalocyanine et sur la température de fonctionnement du capteur, on peut obtenir des sensibilités différentes au caractère oxydant du gaz à mesurer, ce qui permet d'améliorer la sensibilité. Par l'élaboration de différentes versions du capteur, utilisées dans un réseau, et avec un traitement du signal approprié, on doit pouvoir augmenter la discrimination entre polluants. Différentes nouvelles couches ont été fabriquées et sont en cours de validation au LASMEA. Compte-tenu de ces bons résultats, et de l'intérêt de l'application (la mesure de l'ozone, qui est appelée à s'étendre et pour laquelle nous rappelons qu'il y a parfois un problème d'interférences), nous envisageons d'entreprendre une première série d'essais de cette technologie à l'INERIS début 2001.

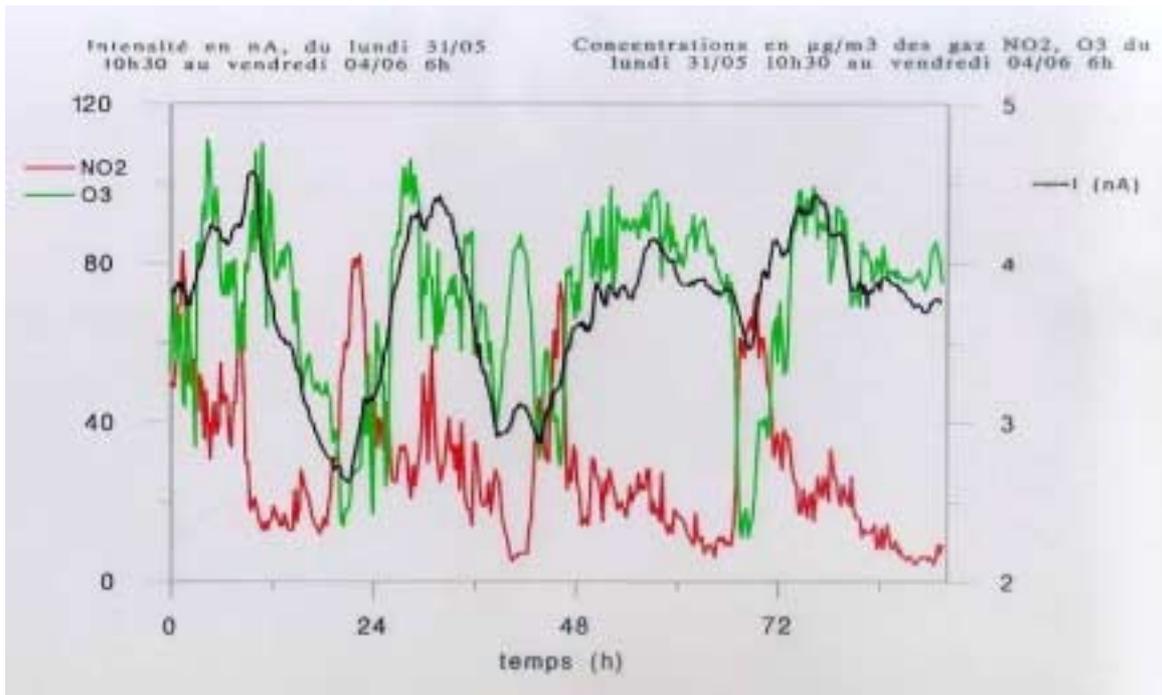


Figure 9 : comparaison sur une semaine du signal donné par un capteur phtalocyanine à l'air ambiant sur une station d'AtMO Auvergne par rapport aux relevés des analyseurs en ozone et NO2

5.1.2 INSA Rouen, Michel HUBIN

Les coordonnées de ce chercheur nous ont été fournies par Véronique DELMAS, d'AIR NORMAND, qui a participé à notre rencontre en mai 2000. Cette très petite équipe ne développe pas de capteurs mais travaille à l'élaboration de réseaux de neurones permettant le traitement du signal de plusieurs capteurs (Y. TARIGHT a soutenu sa thèse sur le sujet en 1999, et nous en avons obtenu un exemplaire). Les travaux de recherche de Michel HUBIN sont arrêtés à l'heure actuelle, peuvent être transmis à une autre équipe universitaire. Nous avons pensé à l'équipe du LASMEA, qui développe des capteurs et qui aura besoin d'un traitement du signal approprié s'ils utilisent des capteurs de différentes compositions en même temps.

Laboratoire d'optique M. Durieux, Besançon (Christophe GORECKI)

Ce laboratoire nous a été signalé par Francis SCHWEITZER, de l'ASQAB Franche-Comté. La technique envisagée est un micro-interféromètre (Gorecki et al, 1997) couplé par une fibre optique très fine à une diode laser et une détection synchrone. Ce capteur, développé avec Thomson et des chimistes de l'université J. Fourier à Grenoble, à partir d'un dispositif sur lequel le chercheur a travaillé au Japon, était envisagé pour des applications bio-médicales : mesure in-situ de l'inflammation due à l'asthme dans les petites bronches. Le coût devait être de 10 F pour le capteur qui devait être jetable et le brevet a été déposé. Ce dispositif peut être envisagé pour des applications à l'air ambiant sur des polluants très ciblés. La technique est très intéressante sur le papier mais il n'y a à l'heure actuelle pas de dispositif existant, d'où la difficulté à juger de la faisabilité. Néanmoins l'équipe paraît sérieuse, a de gros moyens en optique, et bénéficie d'un environnement de micro-techniques dans la région Franche-Comté. Il leur faudra travailler avec des chimistes qui devront leur élaborer les polymères spécifiques des polluants envisagés, avec le bon indice optique. Nous restons en contact avec cette équipe, avec le soutien d'ASQAB Franche-Comté, pour suivre leur exploration dans cette voie.

5.1.3 Centre CERAMEC, Université de Limoges (Marie-Isabelle BARATON)

Ce laboratoire collabore avec OLDHAM Arras (constructeur français et fournisseur de matériels de détection de gaz explosifs et toxiques, d'analyseurs à l'émission...). Cette collaboration nous a été signalée par M. J-Y. SAISON, du réseau, qui a été pressenti pour des essais sur une des stations du réseau. La technique est un semi-conducteur SnO₂, déposé en couche épaisse sous forme de nano-particules. Le développement des prototypes a fait l'objet d'un projet européen BRITE EURAM appelé « SMOGLESS », qui s'est achevé en 1999. Le capteur serait sensible aux oxydes d'azote en-dessous de la ppmv, et ne serait pas perturbé par l'ozone. Un court article sur la technique a été publié dans Industries et Techniques de février 2000. Ce développement se poursuit dans le cadre d'un deuxième projet européen du 5^{ème} PCRD, et vise à intégrer ces capteurs dans un réseau évolutif de mesure de qualité de l'air : communication de Mme Baraton. Elle est en relation avec des réseaux de mesure de la qualité de l'air allemands. Nous resterons en contact avec elle afin d'évaluer l'avancement des travaux, les performances atteintes et éventuellement d'essayer ces capteurs en regard des capteurs d'ozone auxquels nous aurons accès. Nous avons également des possibilités de contacts étroits avec la société Oldham, avec laquelle le Laboratoire Capteurs Gaz de l'INERIS a beaucoup travaillé, et qui est une des rares sociétés françaises susceptibles, à notre sens, d'industrialiser les capteurs les plus performants.

5.2 CONTACTS OBTENUS PAR D'AUTRES VOIES QUE PAR LES ASQA

5.2.1 Université de Villeneuve d'Ascq (Benjamin HANOUNE):

Nous avons rencontré un jeune doctorant qui commençait sa recherche, sur le stand de l'INERIS à Pollutec en septembre 1999. La technique repose sur l'utilisation d'une diode laser IR (refroidie à l'azote liquide). Pour ce que nous en savons, il s'agit plus d'un système de laboratoire que de terrain. Nous n'avons pas encore rencontré cette équipe mais avons été en contact téléphonique avec le responsable de l'étude, M. Hanoune, à plusieurs reprises. Les polluants sur lesquels ils travaillent sont des composés organiques volatils, tels le benzène, le 1,3-butadiène et le formaldéhyde (mais ils ont des difficultés à générer une concentration

connue et stable de ce dernier composé). Ils sont également en relation avec la région Nord, et avec l'Ecole des Mines de Douai. C'est, à notre connaissance, le seul développement d'un système optique pour une application aux polluants atmosphériques qui soit en cours en France. La rencontre de cette équipe est donc très intéressante et nous essaierons d'y procéder dès le début de 2001.

5.2.2 ESPCI, M. Jacques SIMON

Ce chercheur a contacté l'INERIS à l'été 1999 : il recherchait un laboratoire susceptible d'évaluer son développement. Il travaille sur des couches minces de phtalocyanine, comme le LASMEA, mais les utilise comme transistors à effet de champ et non comme simples résistances (Guillaud et al, 1998). Un de ces capteurs a été en essais sur la station AIRPARIF de Montgeron (91) en mars 1999 : les résultats sont présentés en Figure 10 et Figure 11 (Simon, 1999). Sur la Figure 10, on voit que le signal du capteur (en continu sur la partie b) correspond assez bien à la somme des concentrations en ozone et NO₂. En ce qui concerne la comparaison sur 6 jours avec les enregistrements en ozone (appareil Environnement SA) : Figure 11, on voit que le capteur suit plus ou moins les variations en ozone, mais qu'il présente des variations de faible durée très importantes (qui ressemblent à un bruit), et que les concentrations très faibles (inférieures à 20 microgrammes par m³) ou les plus élevées (supérieures à 80 microgrammes par m³) ne sont pas bien représentées. Suite à notre enquête auprès des réseaux, Christophe AMPE d'AIRPARIF nous a contactés, à propos de ces essais : il n'en était pas très satisfait, jugeant que le capteur était très loin d'être utilisable (à cause d'effets mémoire notamment). Des essais complémentaires nous paraissent donc nécessaires.

M. Simon a, parallèlement à son développement, réfléchi à la commercialisation, puisqu'il en est au stade du « démonstrateur » (étape intermédiaire entre la maquette de laboratoire et le prototype). Il a donc déposé un brevet, commencé à monter une petite entreprise à cette fin et a demandé une aide RMNT. Il est actuellement rattaché à l'ESIEE (Ecole Supérieure d'Ingénieurs en Electricité et Electrotechnique, Seine-St-Denis), mais avec une équipe réduite et n'a pour l'instant aucun appareil à tester. Nous avons été en contact avec lui à plusieurs reprises, et lui avons confirmé être prêts à tester des appareils qu'il voudrait bien nous prêter, mais sans résultat jusqu'ici.

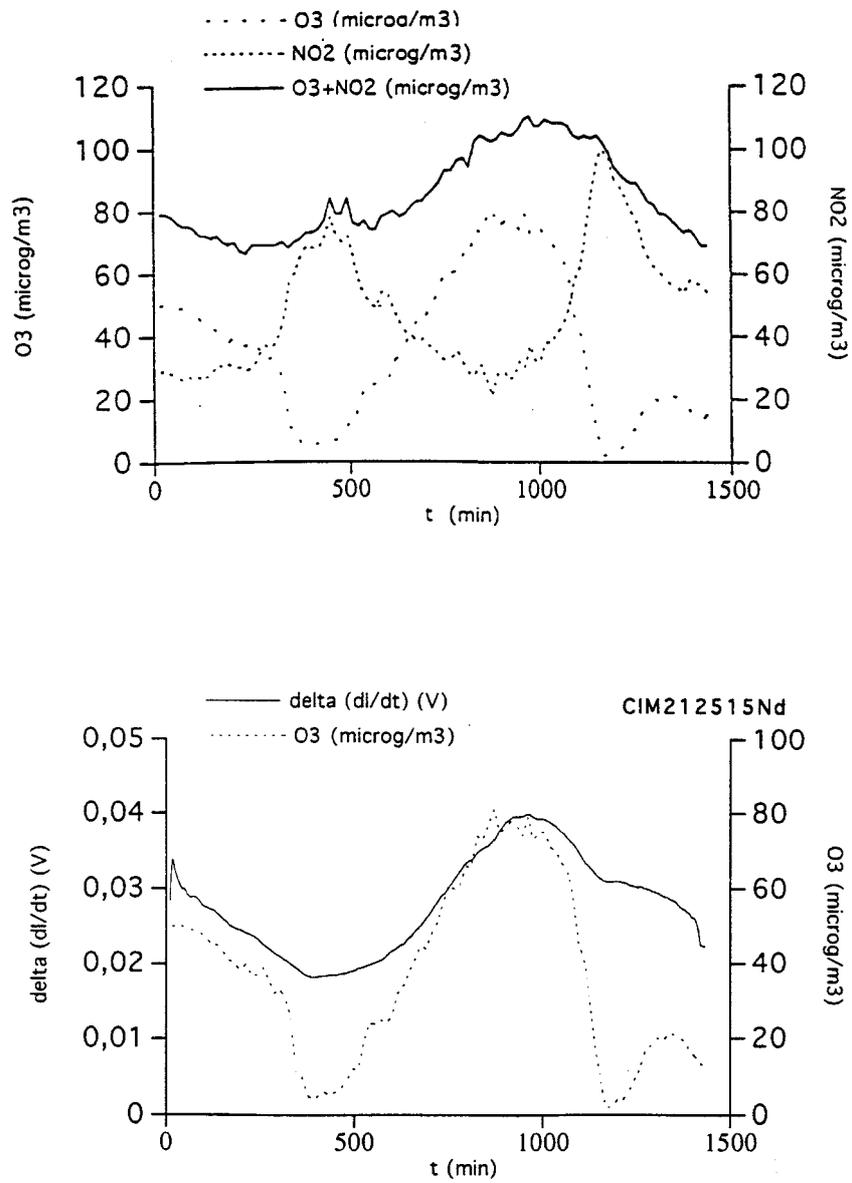


Figure 10 : essais du capteur ESPCI sur la station AIRPARIF de Montgeron (91)

- a) en continu, somme des concentrations $\text{O}_3 + \text{NO}_2$
- b) en continu, signal du capteur ESPCI; en pointillés, signal d'ozone (analyseur Environnement SA)

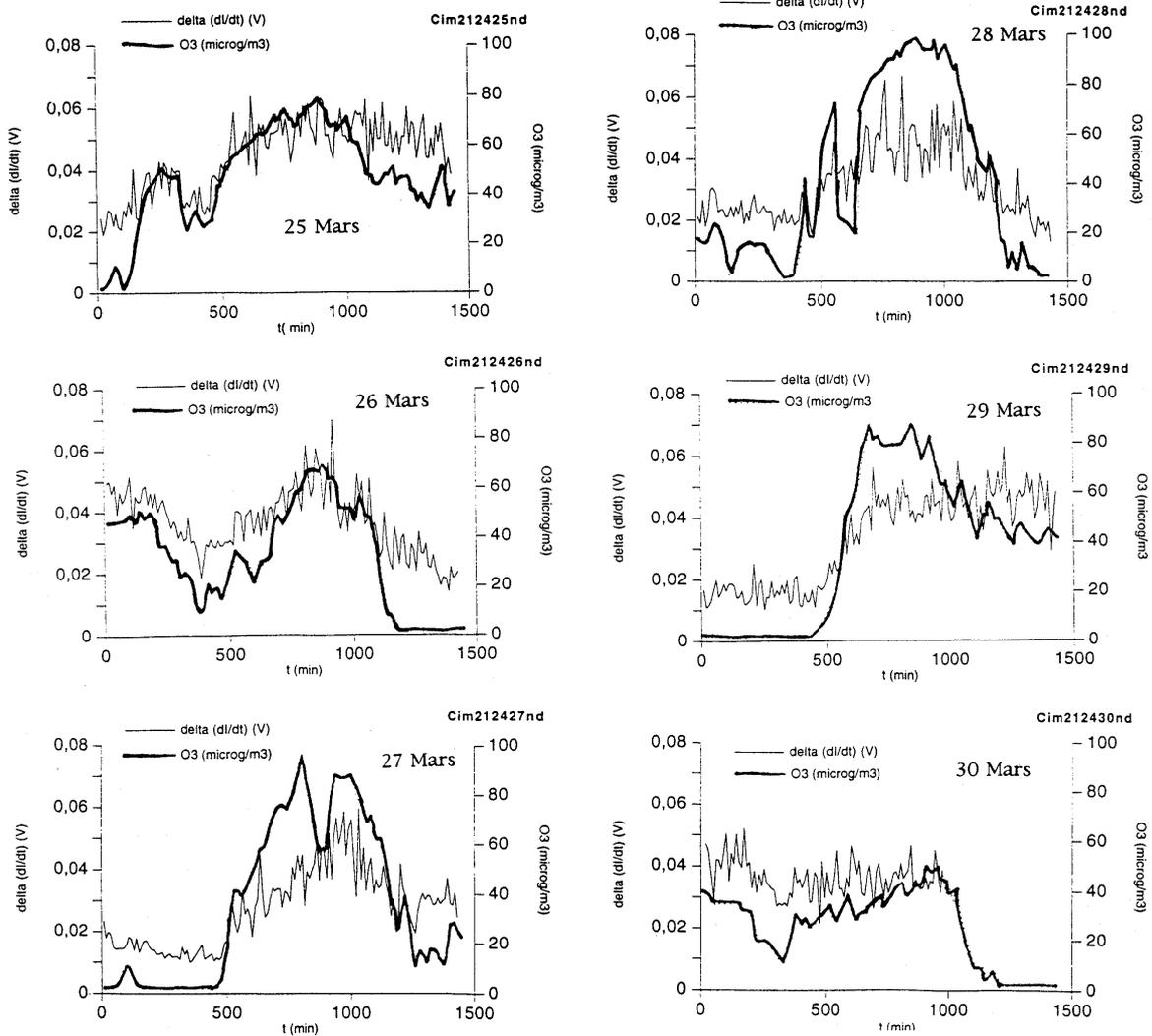


Figure 11 : Comparaison sur 6 jours du signal du capteur ESPCI et du signal en ozone (analyseur Environnement SA) sur la station AIRPARIF de Montgeron

En continu : signal du capteur

En pointillés : concentration en ozone, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Environnement SA O3 41M)

5.2.3 Microchemical Systems

Il s'agit d'une nouvelle société suisse ayant repris les activités capteurs de Motorola. La technique est le SnO₂, les premières applications de ce capteur sont tournées vers la détection domestique (gaz naturel + butane/propane) et environnementales (ozone, NOx) Nous les avons rencontrés à l'Ineris suite à leur appel en juillet 2000 : ils ont eu nos coordonnées par le CMC2. Leur capteur d'ozone est déjà commercialisé par une compagnie américaine (EcoSensor) : voir paragraphe 6.2.1. Ils continuent à perfectionner leur capteur en collaboration avec un laboratoire de recherches universitaires, en travaillant sur les dopants et sur la technique pour les ajouter à l'oxyde d'étain, de façon à améliorer la sélectivité et la stabilité dans le temps. Nous pourrions avoir des capteurs de ces nouvelles générations (qui sont en cours de validation chez MICS) pour d'éventuels essais dans le courant de l'année 2001.

5.3 EQUIPES RENCONTREES LORS DE LA JOURNEE D'AUTOMNE DU CMC2, DIJON, NOVEMBRE 1999 :

5.3.1 Centre SPIN, Ecole des Mines de St Etienne (citée par AMPASEL) : Christophe PIJOLAT, J.P. VIRICELLE

Il s'agit d'un laboratoire de recherches travaillant depuis longtemps dans le domaine des capteurs de gaz, et dont nous connaissons les membres depuis plusieurs années. Ils développent des capteurs à base de SnO₂ en couche mince pour des applications très variées et améliorent la sélectivité par l'ajout de dopants et le mode de fonctionnement (en jouant sur la température notamment). Ils reconnaissent néanmoins que ces capteurs manquent de sélectivité actuellement : on se trouve plutôt en présence d'un indicateur global de « qualité de l'air » que d'une vraie mesure d'un polluant précis. Mais même en se limitant à cet indice global, il peut y avoir des difficultés : comme la réponse du capteur aux différents gaz est variable, en intensité et en sens, on peut se trouver devant un signal nul (par exemple en présence simultanée d'un gaz oxydant et d'un gaz réducteur...) Ils ont publié récemment des essais pour le milieu automobile et l'atmosphère urbaine (Viricelle et al, 1999) : un de leurs capteurs a été en essais sur une station du réseau AMPASEL à St Etienne. Nicolas LEPELLEY, d'AMPASEL, nous a indiqué être très intéressé par ces techniques qu'il faut selon lui perfectionner. Les Figure 12 et Figure 13 qui représentent ces essais à St Etienne sont extraites de la publication. La poursuite des relations avec cette équipe est bénéfique car ils ont des connaissances vraiment approfondies des capteurs de gaz et c'est une des équipes françaises les plus dynamiques en matière de recherche dans ce domaine.

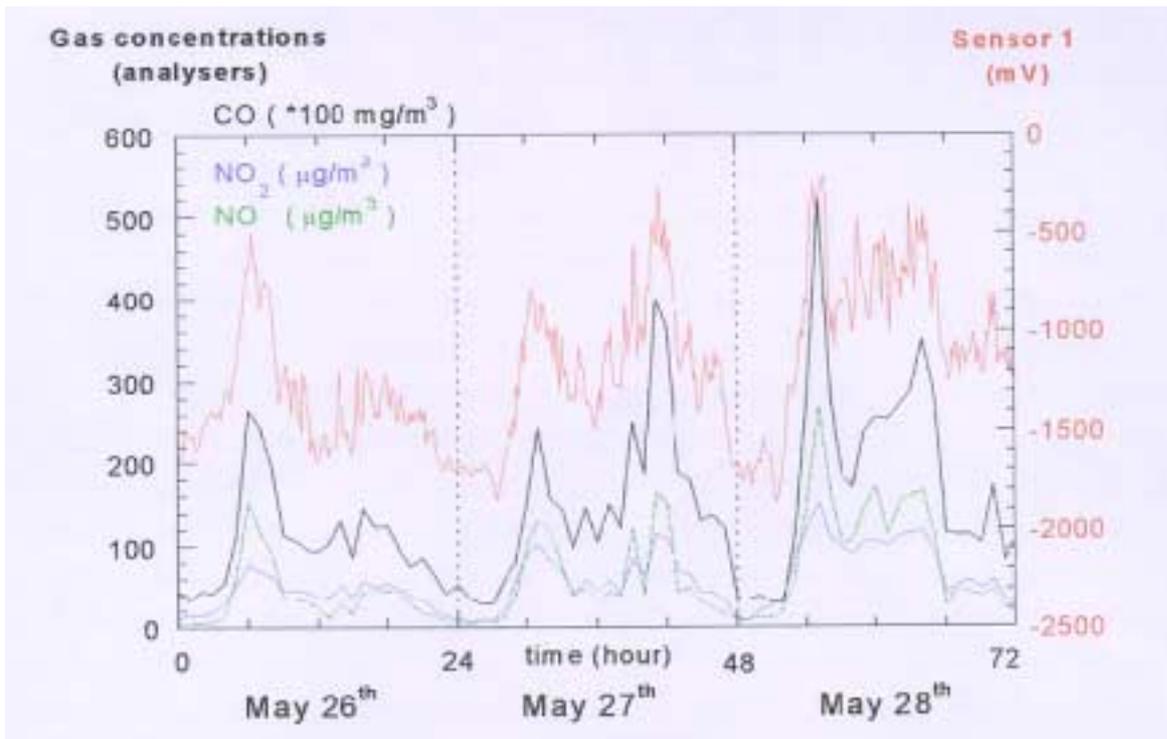


Figure 12 : comparaison des concentrations gazeuses (CO, NO, NO₂) déterminées par les analyseurs de la station d'AMPASEL et du signal du capteur pour la période : 26-28 mai 1998

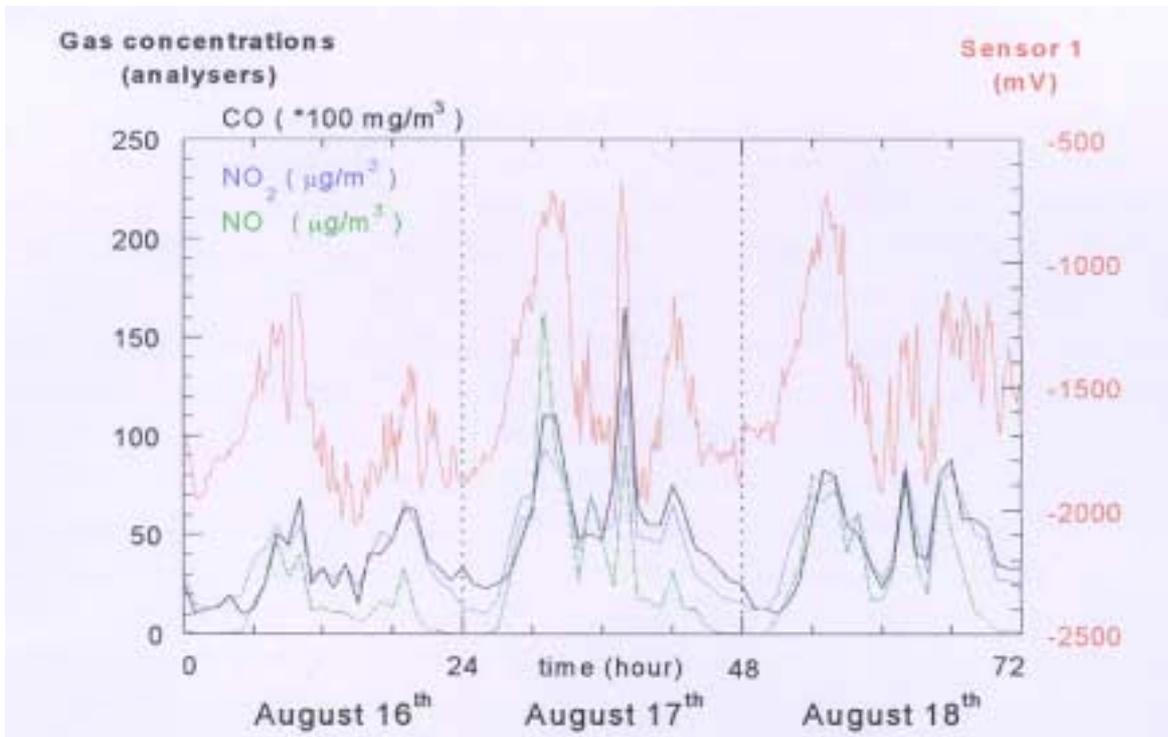


Figure 13: comparaison des concentrations gazeuses (CO, NO, NO₂) déterminées par les analyseurs de la station d'AMPASEL et du signal du capteur pour la période : 16-18 août 1998

5.3.2 Microsens (société suisse) : Vincent DEMARNE

Cette société devait participer à un projet européen qui nous a été cité par Airmaraix (qui devait être partenaire-client), mais il y a eu des difficultés techniques sur ce financement : le projet est donc abandonné. La technique envisagée devait être un capteur SnO₂ précédé d'un microchromatographe. La colonne devait être gravée sur une puce, le capteur SnO₂ servant comme un détecteur de chromatographe classique. Le fait d'ajouter une colonne en amont du capteur est très ingénieuse, car cela permet d'augmenter considérablement la sélectivité et par un échantillonnage judicieux d'augmenter la sensibilité. Nous espérons donc que ce développement pourra voir le jour. Si de plus le capteur pouvait être plus sélectif qu'un SnO₂, le système pourrait être très puissant... Là aussi, nous poursuivrons les contacts avec certains de partenaires du projet, dont Microsens, Airmaraix et C. Vauchier du LETI (avec qui nous avons développé le microcapteur de gaz catalytique).

5.3.3 Université de Cergy Pontoise

Cette équipe a travaillé sur des polymères déposés en couches de Langmuir-Blodgett : monocouches, et a demandé une aide Primequal au printemps 99, qu'elle n'a pas obtenue : le projet est donc abandonné. Là encore, les compétences existent toujours, et peut-être la mise en contact avec des équipes qui ont besoin de polymères particuliers (comme le laboratoire M. Duffieux de Besançon) permettrait de faire avancer les techniques. Cette équipe, comme presque toutes celles citées plus haut, participe au CMC2 qui est le point de rencontre obligé des développeurs, industriels et utilisateurs de capteurs de gaz.

5.4 AUTRES CONTACTS : UMWELTSENSORTECHNIK GMBH (M. KIESEWETTER)

Cette petite société située en Allemagne s'est alliée récemment avec la société ETR dont le directeur, M. RUMP, participe régulièrement au Club des Microcapteurs Chimiques. M. Kiese Wetter, que nous avons rencontré lors de la réunion d'automne du CMC2 chez SERES à Aix-en-Provence, a indiqué que sa société fabrique, entre autres capteurs de gaz et sondes platines, des capteurs d'ammoniac. La gamme de concentration se situe actuellement plutôt à l'émission, mais M. Kiese Wetter nous a indiqué qu'ils avaient commencé à regarder des applications dans des gammes de concentration plus basses. Nous devons reprendre contact avec eux pour communiquer sur ce point, qui pourrait répondre au besoin exprimé par le réseau AIR BREIZH.

6. ETUDE DOCUMENTAIRE

Nous avons procédé à une recherche sur Internet : les références trouvées sont surtout à l'étranger.

Nous avons également interrogé des banques de données bibliographiques : Polluab, Chemical Abstracts, NIST.

Enfin, nous relevons les références aux différents développements qui paraissent dans les journaux tels que Analytical Chemistry, Trends in Analytical Chemistry, Atmospheric Pollution, Environmental Science & Technology, qui sont tous reçus par le service Documentation de l'INERIS.

6.1 ANALYSE DE LA BIBLIOGRAPHIE

De nombreuses références ont été trouvées : une cinquantaine sur les années 1995-2000. Si l'on retrouve des articles publiés par les équipes françaises que nous connaissons, nous avons également accès à des informations sur les travaux à l'étranger. Le tableau de références en annexe B donne l'ensemble des articles trouvés cette année, lors de la recherche bibliographique mais aussi à la lecture systématique des revues traitant de la pollution atmosphérique ou de l'analyse chimique. Pour ces références, sont indiquées le type de technologie, et le pays où est effectuée la recherche. Le nombre de publications est surtout important depuis 1998 : de 2-3 références pour chacune des années 1995 à 97, il passe à 11 en 98, 20 en 99, et déjà 7 en 2000 (mais la recherche bibliographique ne couvre pas entièrement cette année). On voit donc que le sujet intéresse de nombreux chercheurs, qui y voient un champ d'applications très important, et un fort potentiel de développement.

Les études se répartissent selon les pays de la façon suivante :

- ✓ 8 articles sont dus à des équipes françaises, et sauf pour une équipe de Metz que nous n'avons pas encore contactée, qui travaille à l'évaluation de capteurs de fréons, et une équipe franco-libanaise, toutes les autres références proviennent des équipes citées plus haut. Les techniques sont principalement les semi-conducteurs métalliques ou organiques, 2 équipes (Besançon et l'équipe franco-libanaise) travaillent sur l'optique, et l'équipe de Rouen (mais à notre connaissance il n'y a personne à l'heure actuelle pour reprendre ces travaux) travaillait aux réseaux de neurones.
- ✓ 8 équipes allemandes sont à l'origine de publications, dont une sur un développement de capteur résonnant pour le suivi de HAP mais en milieu aqueux, les autres se répartissent entre semi-conducteurs et méthodes optiques (bien développées en Allemagne).
- ✓ 7 équipes italiennes travaillent uniquement sur les semi-conducteurs. L'Italie a de fortes compétences sur les semi-conducteurs, développés dans un premier temps pour la surveillance des gaz combustibles dans le milieu domestique : l'équipe Capteurs-Gaz de l'INERIS avait rencontré plusieurs fabricants italiens de ces capteurs il y a quelques années.
- ✓ 7 équipes américaines ou associées publient principalement sur les techniques optiques ou capteurs résonnants.

Divers pays et techniques :

- ✓ Espagne, 3 articles, techniques optiques, résonnant et semi-conducteurs,

- ✓ Suède, deux techniques sophistiquées : la vitesse du son dans l'air (que nous n'avons pas trouvée ailleurs), et une combinaison de transistors, avec de la logique floue. Les applications visent le milieu intérieur.
- ✓ Le Japon publie uniquement sur les semi-conducteurs métalliques : ils sont les inventeurs des capteurs « FIGARO » à base de SnO₂, et ceux-ci sont largement répandus dans le milieu domestique pour la surveillance de fuites de gaz.

En ce qui concerne les polluants, l'ozone est citée 8 fois, les NO_x : 14 fois (souvent associés avec l'ozone ou le CO), le CO : 13 fois, les COV divers : 8 fois, le SO₂ : 4 fois (associé à CO). Les autres polluants cités une seule fois sont :

- ✓ les HAP et le chlore en milieu liquide,
- ✓ HNO₂, les fréons, l'hydrazine, H₂S, les particules...

6.2 DEVELOPPEMENTS A L'ETRANGER

Nous avons eu accès principalement aux informations sur les développements en cours aux Etats-Unis (beaucoup de données figurent sur INTERNET) et en Allemagne. Les Etats-Unis travaillent beaucoup à l'intégration de systèmes, et les laboratoires de recherches font partie d'organismes de taille très importante et de renommée internationale : les principaux sont la NASA, le NIST, les laboratoires de Los Alamos (laboratoires d'applications nucléaires) et le Laboratoire National SANDIA (financé par le DOE, Department Of Energy). Un des développements du laboratoire SANDIA est présenté ci-après.

Les équipes universitaires sont également parmi les plus prestigieuses, comme Stanford en Californie. Il n'y a en revanche quasiment pas d'informations disponibles sur les études qui seraient effectuées chez des industriels, et pourtant lors d'une recherche d'appareils pour le suivi en continu du dioxyde de chlore, nous avons trouvé des matériels commercialisés, développés ou adaptés très récemment, avec des communications dans des congrès faites par les inventeurs qui sont membres de sociétés privées. Cette faible communication est probablement due au souci de la propriété intellectuelle et de sa protection, qui ne peut être assurée si la communication intervient trop tôt. Si une partie des techniques est brevetée (ce qui ne protège jamais totalement l'invention, et qui est très onéreux), certains industriels nous ont dit protéger leur invention par le secret de fabrication. Dans ce cas, il n'y a quasiment pas d'informations disponibles.

En Allemagne, la situation est différente : les liens entre la recherche universitaire et les industriels sont très importants : de nombreux ingénieurs ou responsables de produits sont également professeurs d'université, ou chercheurs associés, ou possèdent un diplôme universitaire de type doctorat. La recherche y est donc plus directement appliquée qu'ailleurs, et plus proche des contraintes industrielles, ce qui facilite le transfert de technologie et la commercialisation des nouvelles techniques. Le micro-spectromètre MicroParts en est un exemple, mais des sociétés comme ETR ou UST, qui ont fait une présentation lors de la journée d'automne du CMC2, à Aix-en-Provence, en novembre 2000, profitent également de ce système.

Nous donnons dans la suite de ce chapitre des exemples de développement particulièrement intéressants.

6.2.1 Appareil de mesure d'ozone ECOSENSOR :

La documentation est donnée en annexe C. Cet appareil est commercialisé par plusieurs autres compagnies américaines. Le capteur est un semi-conducteur métallique SnO₂ dopé, fourni par la société MICROCHEMICALS SYSTEMS (MICS), Suisse, avec qui nous sommes en contact : voir paragraphe 5.2.3. Les applications visées sont de type industries légères et commerces, telles la surveillance des lieux de travail où sont utilisées les générateurs d'ozone (pour le blanchiment de papiers ou de textiles), les centres d'impressions possédant de nombreux photocopieurs ou des imprimantes laser... La gamme de mesure est de 0,01 à 0,14 ppmv soit 10 à 140 ppbv, ce qui peut couvrir la majorité des concentrations relevées à l'air ambiant. L'appareil mesure 8,5 x 3,5 x 6 cm et pèse 140 g. Il est alimenté en 120 V alternatif ou 12-24 V continu, mais des adaptateurs sont disponibles pour l'alimenter n'importe où dans le monde. Deux versions sont disponibles : une version à alarme seule (le niveau d'ozone est indiqué par des diodes de couleurs différentes) et une version avec sortie pour acquisition des résultats. Cette dernière version peut répondre à un certain nombre des besoins des réseaux, aussi essaierons-nous de nous procurer un ou deux de ces appareils en 2001, pour les tester en parallèle avec des capteurs européens.

6.2.2 Microspectromètre MICRO-PARTS

Nous connaissons ce « capteur » depuis plusieurs années. En réalité, il s'agit d'un appareil intégré sur une puce : la chambre de mesure est extrêmement petite. La Figure 14 représente l'appareil. Le point faible de ce type de dispositif est la sensibilité (la ppmv, voire plus), qui est trop faible pour l'utiliser pour des mesures directes à l'air ambiant.

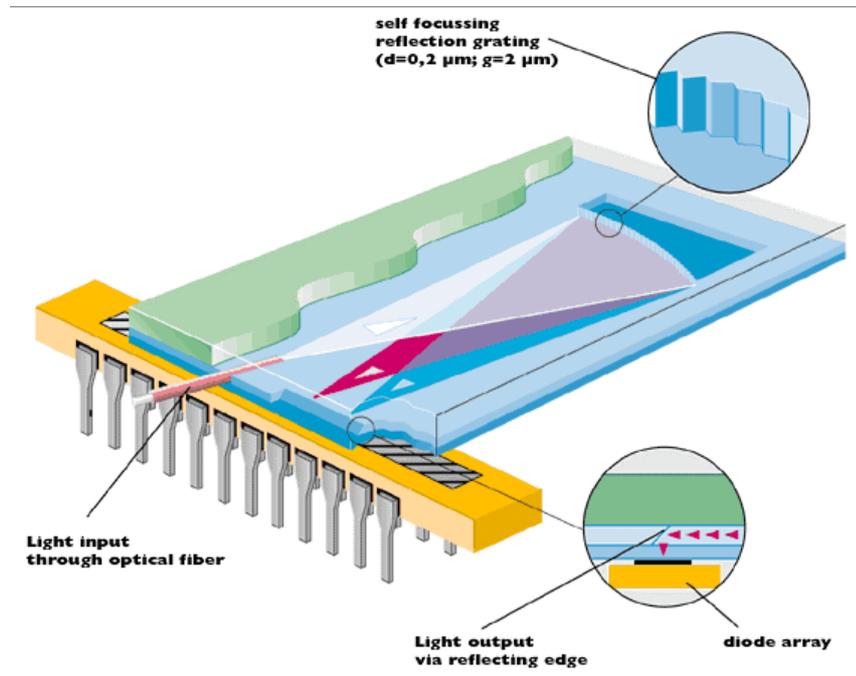


Figure 14 : microspectromètre MicroParts

6.2.3 Laboratoires SANDIA (USA) : Mini-préconcentrateur

Ces laboratoires travaillent à plusieurs projets de développement d'appareils d'analyse chimique miniaturisés, de façon à pouvoir les employer sur le terrain. On peut ainsi citer : « lab-on-a-chip » (mini-analyseur de liquides), « portable chemical vapor detection system » et un préconcentrateur superminiaturisé (voir figure ci-dessous : la puce est photographiée sur une pièce de monnaie d'un quart de dollar –taille équivalente à une pièce d'un Franc). Toutes ces informations ont été trouvées sur leur site INTERNET www.sandia.gov. Le préconcentrateur est particulièrement intéressant pour notre domaine d'études, car certains capteurs qui sont performants en termes de sélectivité et stabilité manquent parfois de sensibilité, et que ce point pourrait avantageusement être résolu par l'utilisation d'un dispositif de préconcentration. Si de plus celui-ci est miniaturisé, le champ des applications recouvre tout-à-fait le domaine des capteurs.

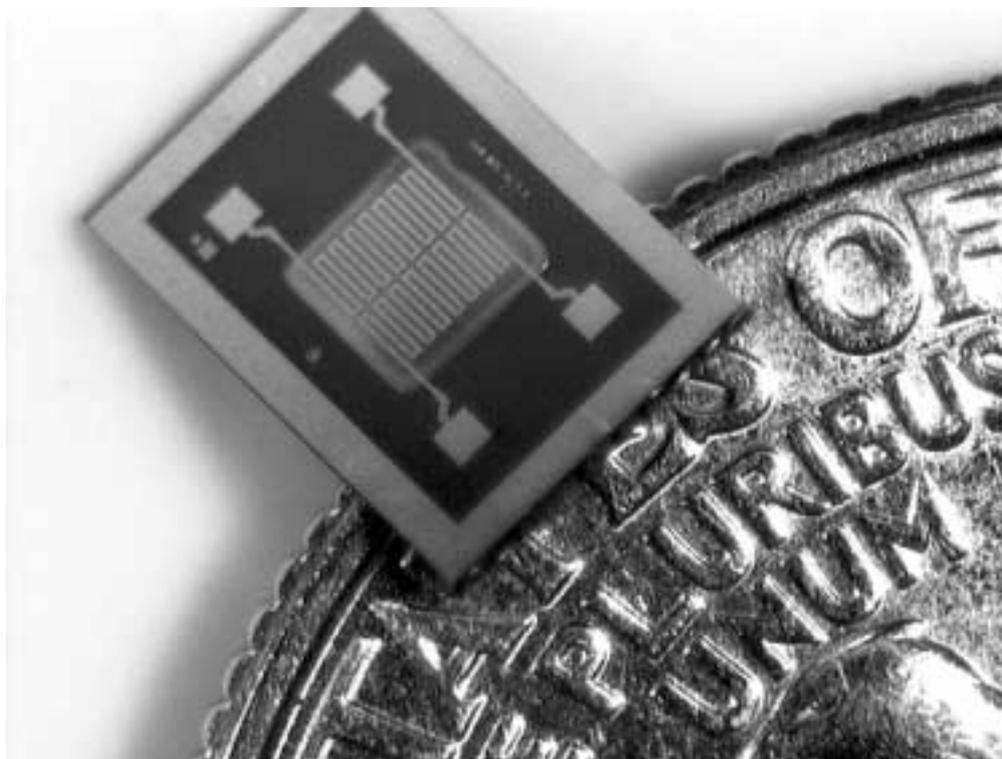


Figure 15 : micro-préconcentrateur de Sandia Labs

7. POURSUITE DE L'ETUDE ; PERSPECTIVES

* Nous poursuivrons les recherches sur Internet et la recherche bibliographique, afin de compléter les renseignements que nous avons déjà obtenus. Nous continuerons à examiner sur ces développements les performances permettant de penser que ces techniques sont envisageables pour la surveillance de la qualité de l'air ; selon les gammes de sensibilité, l'application pourra ou non se faire sur les mesures à l'air ambiant. Ces développements peuvent être néanmoins intéressants pour le suivi de certaines émissions, ce qui sort du cadre de cette étude. Nous poursuivrons également la rencontre ou le contact systématiques des équipes françaises et européenne (suisse et allemandes notamment) travaillant sur le sujet, et nous nous tiendrons au courant de l'avancement des travaux chez celles que nous connaissons déjà. En complément des résultats d'essais qui montreront la capacité de ces techniques à répondre aux applications en mesure de la pollution atmosphérique, nous discuterons avec les équipes concernées de leur démarche en ce qui concerne le passage à l'industrialisation. Si certaines personnes sont bien au courant sur le sujet (notamment les Suisses et Allemands, qui sont dans des entreprises, mais également M. J. SIMON), certains universitaires qui ont des développements très prometteurs n'ont en revanche aucun contact particulier avec des industriels susceptibles de fabriquer un appareil commercialisable. Il existe d'ailleurs peu d'entreprises de ce type en France.

* Les premiers essais en laboratoire porteront sur les capteurs les plus rapidement disponibles en France, et qui présentent une sélectivité suffisante. Il s'agit surtout de capteurs d'ozone : les couches minces de phtalocyanine du LASMEA et de M. J. SIMON, les SnO₂ de MICROCHEMICALS SYSTEMS (MICS), et éventuellement les appareils américains EcoSensors qui sont basés sur les capteurs MICS. Nous définirons le protocole d'essais à utiliser en laboratoire : la norme française X20-300 qui est utilisée comme référentiel pour l'évaluation des analyseurs ne peut pas être appliquée à des systèmes qui sont encore en développement. Nous devons donc élaborer un protocole d'essais spécifique. Les premiers essais porteront sur l'étude de la réponse des capteurs au gaz d'essai : stabilité, proportionnalité : selon le signal mesuré, celui-ci n'est pas toujours lié par une loi linéaire à la concentration en gaz. Les capteurs sont sensibles aux variations d'humidité relative, et ils ne peuvent pas travailler en atmosphère sèche : les couches minces qui les composent risquent de se craqueler lorsque l'air est trop sec, et lors du passage en air humide l'adsorption brutale de molécules d'eau perturbe longtemps la réponse. Pour toutes ces raisons, contrairement à ce qui se passe pour les évaluations d'analyseur, où l'on travaille généralement en gaz secs sauf pour l'essai d'humidité (cf rapports d'évaluations de l'INERIS), on devra humidifier en permanence les gaz d'essais. Néanmoins, l'effet de la variation du taux d'humidité relative, ainsi d'ailleurs que celle de la température ambiante, sera examiné. Sur les capteurs d'ozone, qui sont a priori sensibles à plusieurs gaz oxydants, l'effet d'interférence du NO ou du NO₂ sera étudié. Selon la forme prise par les systèmes (sont-ils autonomes ou non), les résultats d'essais en laboratoire, et le temps disponible, nous essaierons de lancer une campagne d'essais sur site chez une des ASQA.

* Ainsi, si en 2001 la présente étude portera principalement sur des essais de microcapteurs, en espérant avoir accès à des prototypes, elle conservera un aspect de veille technologique qui sera nécessairement élargi aux techniques de mesure en continu.

8. CONCLUSIONS

Beaucoup de microcapteurs basés sur différentes technologies sont étudiés en vue de leur application à la mesure de polluants atmosphériques. Il est néanmoins difficile de juger des performances réelles obtenues à la seule lecture des articles. Il est donc important d'essayer ces dispositifs dans des conditions opératoires bien contrôlées, et en tenant compte du fait que le développement n'est pas toujours terminé.

Les techniques les plus avancées en France et en Suisse concernent la mesure de l'ozone, puis des NOx et du CO. C'est donc sur l'application à la mesure de l'ozone que nous procéderons aux premiers essais, d'autant que cette mesure pose parfois des problèmes (voir l'étude sur les artefacts dans les mesures d'ozone, étude LCSQA 2000-2001).

Cette étude se poursuivra en continuant à acquérir des renseignements sur les techniques en développement, tant en France qu'à l'étranger. Les techniques optiques notamment, qui sont intéressantes car a priori moins sensibles aux phénomènes de dérive et d'interférences, sont peu développées en France. Nous continuerons également à nous appuyer sur les ASQA afin de bien prendre en compte leurs besoins.

Par ailleurs, nous insisterons auprès des équipes ayant des développements prometteurs pour qu'elles considèrent très tôt l'étape d'industrialisation, qui par expérience est aussi délicate que la mise au point technique. Nous essaierons de les aider en leur signalant et en leur facilitant les contacts, tant entre elles sur des besoins spécifiques, qu'avec les industriels. Ce projet devra également s'élargir à la veille technologique sur les appareils plus complexes intégrant ces nouvelles techniques.

Ce sujet d'étude est vaste, aussi il convient de bien cerner les points à explorer, de définir les besoins avec leurs priorités, et d'informer les futurs utilisateurs des performances que l'on peut attendre de ces nouveaux dispositifs, afin qu'ils n'aient pas la déception d'essayer des techniques qui ne répondent pas à leur attente.

9. REFERENCES

ACCORSI A., DELAPIERRE G., VAUCHIER C., CHARLOT D. (1991): « A new microsensor for environmental measurements ». *Sensors & Actuators B*, vol 4, pp 539-543

ACCORSI A., ZDANEVITCH I. (1997): « Pré-étude de dosimètres physiques et chimiques ». Rapport final INERIS, convention INRS n° 5972093.

BRUNET J., PAULY A., VARENNE C., GERMAIN J.P., BLANC J.P., PELLIER S., SOULIER C. (1999): « Mesure des polluants NO₂ et O₃ par capteurs à semi-conducteurs organiques ». Journées ATMO, octobre 1999

GORECKI C., CHOLLET F., BONNOTTE E., KAWAKATSU H. (1997): « Silicon-based integrated interferometer with phase modulation driven by surface acoustic waves ». *Optics Letters*, vol. 22 n° 23, pp 1784-1786

GUILLAUD G., SIMON J., GERMAIN J.P. (1998): « Metallophthalocyanines gas sensors, resistors and field effect transistors ». *Coordination Chemistry Reviews*, n° 178-180, pp 1433-1484

JAFFREZIC N.: « Capteurs chimiques et biochimiques ». *Les Techniques de l'Ingénieur*, P360, R420 (20p)

JAFFREZIC N., SOUTEYRAND E., MARTELET C., COSNIER S., LABBE P., PIJOLAT C.: « Les capteurs chimiques ». Edité par le Club des Microcapteurs Chimiques (Ecole Centrale de Lyon), ISBN 2-907922-51-3, 276 p.

JANATA J. (1989): « Principles of chemical sensors ». Plenum Press, New York, ISBN 0-306-43183-1, 320 p.

PIJOLAT C., PUPIER C., SAUVAN M., TOURNIER G., LALAUZE R. (1999): « Gas detection for automotive control ». *Sensors & Actuators B*, vol. 59, pp 195-202

SIMON J.: « Capteur d'ozone. Le point le 10 septembre 1999 ». Fiche de synthèse n° 14 du projet, reçue à l'INERIS le 6 octobre 1999

TARIGHT Y. (1999): « Contribution à l'analyse de la pollution atmosphérique chronique ou accidentelle : concept de nez électronique ambulatoire ». Thèse de doctorat, Université de Rouen

VIRICELLE J.P., PIJOLAT C., TOURNIER G. (1999): « Chemical microsensors : a tool for urban air quality modelling ». Journées Harmo 99, Rouen

ZDANEVITCH I., ACCORSI A., VAUCHIER C., CHARLOT D. (1993): « Temperature dependence of gas sensitivities on a catalytic thin film ». *Sensors & Actuators B*, vol 13-14, pp 679-681

ZDANEVITCH I. (1995): « Adaptation des techniques capteurs à la surveillance en continu des décharges ». Rapport final INERIS (59 p.)

ZDANEVITCH I., ROSE G. (1998): « Procédé de caractérisation d'un mélange gazeux par oxydation catalytique ». Brevet européen n° 0 675 357 A1, publié le 16 septembre 1998

ANNEXE A

**TECHNIQUES UTILISABLES POUR LA SURVEILLANCE DE
PRODUITS CHIMIQUES DANS L'AIR (Etude INERIS pour l'INRS,
A. ACCORSI, I. ZDANEVITCH, 1997)**

TECHNIQUE	PRINCIPE	PRODUITS DETECTES	GAMMES DE MESURE	AVANTAGES	INCONVENIENTS
CATHAROMETRE	Variation de la conduction thermique dans le milieu, mesurée par un fil chaud	Produits ayant une conductivité différente de celle de l'air : CH ₄ , H ₂ , CO ₂ ...	de quelques % à 100 % v/v	Met en oeuvre un principe physique : dérive moins dans le temps	Peu sensible ; non spécifique. Doit être bien compensé des variations de T, HR
OXYDATION CATALYTIQUE	Combustion sur un métal noble	Tous gaz combustibles	0,1 à quelques % v/v	Ne détecte que les gaz combustibles. Peut être assez stable dans le temps	Généralement non spécifique. Peu sensible - Susceptible d'empoisonnement (silicones, plomb ...) mesure erronée si déficience d'oxygène
INFRAROUGE	Absorption par le produit à détecter d'un rayonnement IR ($\lambda \geq 800$ nm) Non dispersif : 1 seul λ (1 seule famille de produits), FTIR : balayage → reconnaissance du produit possible	Tout produit ayant une absorption dans les λ considérés : souvent 1 famille de produit, par exemple alcanes (liaison C-H), CO, CO ₂ , etc	De la ppm à 100 % v/v selon appareil et réglages	Peut être assez sélectif si domaine de λ faible. Insensible aux poisons. Peut être stable dans le temps. Appareils à longue distance (~ 100 m) existent	Peut être sensible à l'humidité, à l'empoussièrement, au dioxyde de carbone. Peu d'appareils vraiment portables (FTIR notamment) rarement utilisable en atmosphère explosible. Optiques attaquables par certains produits
SEMI-CONDUCTEUR	Changement de conduction dans un oxyde métallique du fait de l'adsorption du gaz	Nombreux produits, combustibles ou non	De quelques ppm à environ 1 000 ppm, non linéaire		Généralement non spécifique. Peu stable dans le temps. Sensible à l'humidité. Problèmes d'interférents
FID (ionisation de flamme)	Molécules ionisées dans une flamme réductrice Le courant dépend du nombre d'atomes de carbone présents	Nombreux produits organiques ; gaz explosifs	< 1 ppm à quelques % v/v	Sensible, peu d'influences externes	Nécessite l'apport d'hydrogène. Non sélectif. Nécessite des calibrations fréquentes. Appareils généralement lourds. Ne répond pas à CO et gaz inorganiques modifications nécessaires si déficience d'oxygène
COLORIMETRIE (tubes, badges, cassettes ...)	Réaction chimique avec un produit spécifique adsorbé sur support conduisant à un changement de couleur sur une longueur proportionnelle à la concentration	Nombreux produits (surtout sur les tubes)	De quelques ppm à quelques dizaines de ppm en général	Technique simple, assez spécifique, rapide à mettre en oeuvre	Mesure peu précise (généralement 30 % près), souvent ponctuelle, problème de conservation des réactifs, concentrations mesurées différentes d'un fabricant à l'autre
ELECTRO-CHIMIQUES	Réaction chimique avec un électrolyte (oxydo-réduction)	Produits oxydables ou réductibles	Gammes 1 à 1 000 ppm environ selon gaz et électrolyte	Faible consommation électrique (autonomie). Peut être assez spécifique (attention tout de même aux interférents) et stable dans le temps	Sensible à la pression, aux températures extrêmes. Durée de vie limitée. Interférents possibles

TECHNIQUE	PRINCIPE	PRODUITS DETECTES	GAMMES DE MESURE	AVANTAGES	INCONVENIENTS
ABSORPTION OU FLUORESCENCE UV-VISIBLE	Absorption d'un rayonnement UV visible ($\lambda \leq 800$ nm) avec ou sans réémission (fluorescence)	Produits non détectés par l'IR : molécules linéaires, nombreux toxiques ...	Quelques ppm ou moins	Spécifique ; appareils à longue distance existent (DOAS, LIDAR ...). Susceptible d'être miniaturisé (voir chapitre III)	Onéreux et encombrant
PID (PHOTO-IONISATION)	Molécules ionisées par un rayonnement UV le courant est proportionnel au nombre d'ions	Toutes molécules dont le potentiel d'ionisation est $<$ à l'énergie de la lampe (8 à 12 eV, selon la lampe)	$<$ 1 ppm à quelques milliers de ppm	Sensible, rapide, répond à de nombreux produits, la sensibilité augmente avec le nombre de C	Réponse affectée par les fortes humidités Non sélectif - Quelques produits non détectés : gaz inorganiques, alcanes légers Réponse différente sur des mélanges
ANALYSE PHOTO-ACOUSTIQUE	Absorption d'un rayonnement IR entraînant une élévation de température du gaz, donc de pression, détectée par un microphone sensible	Tous produits absorbants dans l'IR	Moins de 1 ppm à quelques centaines de ppm, selon les produits et les fitres	Certaine sélectivité (le constructeur peut indiquer les interférents). Sensibilité - Linéarité- Stabilité de la détection (réf. [13])	Portable mais pas portable. Interférents ; mêmes pb que IR, peut être un peu plus stable
PYROLYSE	Combustion des produits à analyser (chlorés, fluorés) suivi de détection spécifique HF, HCl	Tous produits chlorés, fluorés	?	Relativement sélectif. Pas très cher (~ 20 000 F)	Appareil fixe. Peu d'informations disponibles (matériel non vendu en France)
FLUORESCENCE-X	Absorption d'un photon X+ réémission	Métaux lourds	ppm ?	Si balayage en λ , plusieurs produits détectés, sélectivité. Appareils miniaturisés	Limité aux métaux lourds. Appareils distribués aux Etats-Unis. Peu d'informations ...
PHOTOMETRIE DE FLAMME	Changement de couleur d'une flamme lorsque le produit est présent. Détection pour un λ correspondant à une liaison chimique. Utilisé principalement comme détecteur de chromat.	Produits soufrés. Alcools ...	ppb à ppm	Très sensible ; assez sélectif suivant la λ	Nécessite des gaz de combustion. Peu répandu (un seul fabricant de détecteur seul aux USA)
CHIMILUMINESCENCE	Emission lumineuse par un intermédiaire excité, lors d'une réaction chimique	NOx typiquement + O ₃	Quelques ppb à quelques ppm	Très sélectif	Peu répandu comme détecteur seul. Requiert un réactif
CAPTURE D'ELECTRONS	Courant d'électrons dans une source : les molécules électro-négatives diminuent ce courant. Généralement utilisé comme détecteur de chromat	Composés halogénés	1 ppb à quelques ppm	Réponse rapide	Non sélectif (au moins sur les halogènes). Nécessite une source d'électrons (souvent radioactive). Peu répandu seul

TECHNIQUE	PRINCIPE	PRODUITS DETECTES	GAMMES DE MESURE	AVANTAGES	INCONVENIENTS
SPECTROMETRIE DE MASSE	Des molécules sont ionisées dans une source, puis déviées (selon leur rapport m/e) dans un champ électrique ou magnétique	Tous composés (doivent être sous forme gazeuse)	ppb à ppm	Analyse complète : sélectif, sensible, quantification parfaite	Interprétation des spectres pas toujours facile. Matériel transportable plus que portable.
CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG)	Séparation de différents composés gazeux sur une colonne, suivie d'analyse par FID, PID etc	Tous produits gazeux ou liquides, selon colonnes et détecteurs	<< 1 ppm à beaucoup plus selon colonne et détecteur	Sensible, spécifique, stable si correctement étalonné ; peut permettre d'analyser une atmosphère mal connue	Peu portable, nécessite au moins un gaz porteur, réponse assez longue. Nécessite plusieurs détecteurs pour voir plusieurs familles de produits différents. Etalonnage fréquent

ANNEXE B

BIBLIOGRAPHIE

**REFERENCES SUR LES CAPTEURS DE GAZ POUR LA MESURE DE
POLLUANTS ATMOSPHERIQUES**

AUTEURS	Pays	TITRE	REVUE	ANNEE	COMPOSE	Environnement	Technique
ALTHAINZ P., GOSCHNICK J., EHRMANN S., ACHE H. J.	Allemagne	Multisensor microsystem for contaminants in air	Sensors & Actuators B, vol 33, pp 72-76	1996	HC, CO	ppm	oxydes métalliques + membranes
ANGELUCCI R., POGGI A., DORI L., TAGLIANI A., CARDINALI G. C., CORTICELLI F., MARISALDI M.	Italie	Permeated porous silicon suspended membrane as sub- ppm benzene sensor for air quality monitoring	Jal Porous Mat., vol 7, pp 197-200	2000	benzène, CO		SnO ₂
BARSAN N., SETTER J. R., FINDLAY M. Jr, GOPEL W.	Allemagne, USA	High-performance gas sensing of CO : comparative tests for semiconducting (SnO ₂ -based) and for amperometric gas sensors	Anal. Chem., Vol 71 n° 13, pp 2512-2517	1999	CO,	envirts divers	SnO ₂
BLACK D. R., HARLEY R. A., HERING S. V., STOLZENBURG M. R.	USA	A new, portable, real-time ozone monitor	Environm. Sci & Techn., vol 34 n° 14, pp 3031- 3040	2000	O ₃ ,	Poll. Atmosph.	QCM
BOGNAR J. A., BIRKS J. W.	USA	Miniaturised carbon monoxide sonde for atmospheric measurements	Anal. Chem., vol 70 n° 18, pp 3874-3879	1998	CO,	Haute atmosphère	Détecteur à réduction de gaz + spectro, ppbv
BOSCOLO A., MANGIAVACCHI C.	Italie	Pollution dynamic monitoring system for city air quality control	Proceed.Conf. on Instrumentation and Measurement Technology, St Paul, Minnesota, May 1998, pp 202-205	1998	CO, NO, SO ₂	Air ambiant, trafic	Réseau de capteurs, réseau de neurones
BOZOKI Z., SNEIDER J., SZAKALL M., MOHACSI A., TOTH G., BOR Z., SZABO G.	Hongrie	Toward a gas detection instrument based on external cavity diode lasers and photoacoustic detectors	SPIE vol 3423, pp 238- 241	1998	H ₂ O	Air	Diodes laser à cavité externe + acoustique

AUTEURS	Pays	TITRE	REVUE	ANNEE	COMPOSE	Environnement	Technique
BRUNET J., PAULY A., VARENNE C., GERMAIN J.P., BLANC J.P., PELLIER S., SOULIER C.	France	Mesure des polluants NO2 et O3 par capteurs à semi- conducteurs organiques	Journées ATMO	1999	O3, NOx,	Air	Pthalocyanine
CANTALINI C., PELINO M., SUN H. T., FACCIO M., SANTUCCI S., LOZZI L., PASSACANTANDO M.	Italie, Australie	Cross sensitivity and stability of NO2 sensors from WO3 films	Sensors & Actuators B, vol 35-36, pp 112-118	1996	NO2	Interférents	WO3
CAROTTA M. C., CASALE M. C., CREMA L., FERRONI M., MERLI M., MARTINELLI G., TRAVERSA E.	Italie	Thick film microsensors for environmental applications	Proceed. 3rd Conf. On Sensors & Microsystems 1998, pp 143-148	1999	CO, O3, NO	Air ambient, réseau de mesure	Semiconducteurs métalliques
CHAVEZ J. A., ORTEGA J. A., TURO A., SALAZAR J., GARCIA M. J.	Espagne	Infrared simultaneous gas detector for an atmospheric environmental network	SPIE vol 3493, pp 158- 168	1998	CO, SO2	Air ambient, réseau de mesure	IR
CORSI C., GABRYSCH M., MODUGNO G., PAVONE F. S., INGUSCIO M.	Italie, Allemagne	High sensitivity trace gas monitoring for medical and environmental applications using semiconductor diode laser	SPIE vol 3423, pp 218- 223	1998	NH3, CO, CO2, H2S, O2	médical, environnement	diode laser
DASGUPTA P. K., GENFA Z., PORUTHOOR S. K., CALDWELL S., DONG S., LIU S.Y.	USA	High-sensitivity gas sensors based on gas-permeable liquid core waveguides and long-path absorbance detection	Anal. Chem., vol 70 n° 22, pp 4661-4669	1998	CO2, NOx,	Polluants air+ exposition personnelle	Optique + absorption liquide
DE HAAN A., DEBLIQUY M., DECROLY A.	Belgique	Influence of atmospheric pollutants on the conductance of phtalocyanine films	Sensors & Actuators B, vol 57, pp 69-74	1999	NO2, O3, Cl2, HR	Air ambient	Pthalocyanines

AUTEURS	Pays	TITRE	REVUE	ANNEE	COMPOSE	Environnement	Technique
DICKERT F. L., TORTSCANOFF M., BULST W. E., FISCHEAUER G.	Autriche, Allemagne	Molecularly imprinted sensor layers for the detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in water	Anal. Chem., Vol 71 n° 20, pp 4559-4563	1999	HAP,	aqueux	SAW, QMB, HAP
DUAN Y., SU Y., JIN Z., ABELN S. P.	USA	A field-portable plasma source monitor for real-time air particulate monitoring	Anal. Chem., vol 72 n° 7, pp 1672-1679	2000	Particules	Air ambiant	Source à plasma
FAGLIA G., ALLIERI B., COMINI E., DEPERO L. E., SANGALETTI L., SBERVEGLIERI G.	Italie	Electrical and structural properties of RTGO-In2O3 sensors for ozone detection	Sensors & Actuators B, vol 57, pp 188-191	1999	ozone	air ambiant, indoor	Semiconducteurs métalliques
FUCHS A., BÖGNER M., DOLL T., EISELE I.	Allemagne	Room temperature ozone sensing with KI layers integrated in HSGFET gas sensors	Sensors & Actuators B, vol 48, pp 296-299	1998	O3, HR	air ambiant	FET
GETINO J., ARES L., ROBLA J. I., HORRILLO M. C., SAYAGO I., FERNANDEZ M. J., RODRIGO J., GUTIERREZ J.	Espagne	Environmental applications of gas sensors arrays : combustion atmospheres and contaminated soils	Sensors & Actuators B, vol 59, pp 249-254	1999	SO2, NOx, benzène	Combustion	Semiconducteurs métalliques
GOMES M.T. S. R., NOGUEIRA P. S. T., DUARTE A. C., OLIVEIRA J. A. B. P.	Espagne	Development of a methodology for the determination of carbon monoxide using a quartz cristal microbalance	Analyst, vol 124, pp 1449-1453	1999	CO, CO2,	Echappement	QCM
GOECKI C., CHOLLET F., BONNOTTE E., KAWAKATSU H.	France, Japon	Silicon-based integrated interferometer with phase modulation driven by surface acoustic waves	Optics Letters, vol 22 n° 23, pp 1784-1786	1997	???	Biomédical	Optique, SAW

AUTEURS	Pays	TITRE	REVUE	ANNEE	COMPOSE	Environnement	Technique
GUILLAUD G., SIMON J., GERMAIN J.P.	France	Metallophthalocyanines gas sensors, resistors and field effect transistors	Coordination Chemistry Reviews, nos 178-180, pp 1433-1484	1998	O3, NOx,	Environnement	Phthalocyanines
HOEFER U., JÄGLE M., BÖTTNER H., KÜHNER G., SULZ G., VOLZ F., WÖLLENSTEIN J.	Allemagne	Multifunctional air-quality system based on advanced SnO2-sensor array structures	Proceed. 9th Symposium Solid State and Biochemical Sensors, P. Vincenzini, L. Dori Ed.	1999	CO, NO2	air ambiant	Réseau capteurs semiconducteurs
HÖK B., TALLFORS M., SANDBERG G., BLÜCKERT A.	Suède	A new sensor for indoor air quality control	Proceed.Conf. Eurosenors XII, Sept. 1998, pp 1072-1075	1998	CO2, NOx,	Indoor	Vélocité du son dans l'air
HUBER C., WERNER T., KRAUSE C., WOLFBEIS O. S.	Allemagne	Novel chloride-selective optode based on polymer-stabilised emulsions doped with a lipophilic fluorescent polarity-sensitive dye	Analyst, vol 124, pp1617-1622	1999	Cl,	aqueux	optique, polymères
INOUE T., OHTSUKA K., YOSHIDA Y., MATSUURA Y., KAJIYAMA Y.	Japon	Metal oxide semiconductor NO2 sensor	Sensors & Actuators B, vol 24-25, pp 388-391	1995	NO2	Espaces clos	Figaro, WO3
KASPAR S., KRAUS G., GAUGLITZ G.	Allemagne	Remote sensor system for on-line detection of hazardous organic compounds	SPIE vol 2503, pp 60-66	1995	COV		Spectro interférométrie
MAZUR M. M., POZHAR V. E., SHORIN V. N.	Russie	Optical gas analyzers based on optoacoustic filters for monitoring impurities in air	Jal Anal. Chem., vol 53 n° 9, pp 876-878	1998	SO2, NO2, HCHO, BTX, Phénol, naphthalène	zones industrielles	cristal quartz, spectro UV
MENEGHELLI B. J.	USA	A review of hydrazine sensors - the state of the art	Proceedings 17th Safety environmental protection, San Diego, pp 117-125	1999	Hydrazine	exposition personnelle	revue

AUTEURS	Pays	TITRE	REVUE	ANNEE	COMPOSE	Environnement	Technique
MIKLOS A., HESS P.	Allemagne	Modulated and pulsed photoacoustics in trace gas analysis	Anal. Chem., vol 72, n° 1, pp 30A - 37A	2000	Ethylène, NH3	Air ambiant	Diodes laser, photoacoustique
NAKAMOTO T., ISHIDA H., MORIIZUMI T.	Japon	A sensing system for odor plumes	Anal. Chem vol n° ,pp 531A - 537A	1999	Odeurs		Réseau capteurs semiconducteurs, robot
NICOLETTI S., DORI L., CARDINALI G. C., PARISINI A.	Italie	Gas sensors for air quality monitoring : realisation and characterisation of undoped and noble metal-doped SnO2 thin sensing films deposited by the pulsed laser ablation	Sensors & Actuators B, vol 60, pp 90-96	1999	benzène, CO		SnO2
OYABU T., HIROBAYASHI S., KIMURA H.	Japon	Detection of gaseous indoor-air pollution using multisensor system	Sensors & Materials, vol 9 n° 3, pp 177-186	1997	CO, CO2, propane, éthanol, cigarette	indoor, milieu domestique	Réseau capteurs semiconducteurs
OYABU T., MATSUURA Y., KIMURA H.	Japon	Identification for gaseous indoor air-pollutants using NDV	Sensors & Actuators B, vol 35-36, pp 308-311	1996	HC, NH3, CO, NOx	indoor, milieu domestique	Figaro,
PARK J., ZHANG G.-Z., ZELLERS E. T.	USA	Personal monitoring instrument for the selective measurement of multiple organic vapors	AIHAJ, vol 61, pp 192-204	2000	COV	exposition personnelle	SAW + préconcentration
PIJOLAT C., PUIPIER C., SAUVAN M., TOURNIER G., LALAUZE R.	France	Gas detection for automotive control	Sensors & Actuators B, vol 59, pp 195-202	1999	CO, NOx	automobile	électrochimique, alumine
RODGERS M. O., DAVIS D. D.	USA	A UV-photofragmentation/laser-induced fluorescence sensor for the atmospheric detection of HONO	Environm. Sci & Techn., vol 23 n° 9, pp 1106-1112	1989	HNO2,	Air	laser, spectro UV,

AUTEURS	Pays	TITRE	REVUE	ANNEE	COMPOSE	Environnement	Technique
SARRY F., LUMBRERAS M.	France	Evaluation of a commercially available fluorocarbon gas sensor for monitoring air pollutants	Sensors & Actuators B, vol 47, pp 113-117	1998	Fréon, forane, CO2	???	Figaro
SETFORD S. J.	GB	Immunosensing in organic and mixed aqueous-organic phase environments	Trends in An. Chem., vol 19 n° 5, pp 330-339	2000		Revue, biomédical, organique, aqueux	Biocapteurs, piezo, SAW, QMB, optique
SIMPSON I. J., EDWARDS G. C., THURTELL G. W.	Canada	Variations in methane and nitrous oxide mixing ratios at the southern boundary of a Canadian boreal forest	Atmosph. Envir., vol 33, pp 1141-1150	1999	CH4, NO2,	Air	diode laser
STRIKE D. J., MEIJERINK M. G. H., KOUDELKA-HEP M.	Suisse	Electronic noses - a mini-review	Fresenius Jal Anal. Chem., vol 364, pp 499-505	1999	Odeurs	revue	Nez électroniques
TARIGHT Y.	France	Contribution à l'analyse de la pollution atmosphérique chronique ou accidentelle : concept de nez électronique ambulatoire	Thèse de doctorat, Université de Rouen	1999	???	Poll atmosph	Réseaux de neurones, SnO2
TEDJAR F.	France	Sensors and emissions control in waste treatment installations	Sensors & Actuators B, vol 59, pp 75-77	1999	S, Cl, F, métaux	Incinération	Expression des besoins
VIRICELLE J.P., PIJOLAT C., TOURNIER G.	France	Chemical microsensors : a tool for urban air quality modelling	Journées Harmo 99, Rouen	1999		Atmosphère urbaine	SnO2
WIDE P., WINQUIST F., DRIANKOV D.	Suède	An air-quality sensor system with fuzzy classification	Meas. Sci. Technol., vol 8, pp 138-146	1997	qualité de l'air	trafic, habitacle	MOSFET, réseau de capteurs, logique floue, nez électroniques

AUTEURS	Pays	TITRE	REVUE	ANNEE	COMPOSE	Environnement	Technique
WU R. T., CHANG S.-Y., CHUNG Y. W., TZOU H. C., TSO T.-L.	Taiwan	FTIR remote sensor measurements of air pollutants in the petrochemical industrial park	SPIE vol 2552, pp 719- 727	1995	O3, NH3, COV	Industrie pétrochimiques, émissions	FTIR, open-path
YAMAZOE N., MIURA N.	Japon	Environmental gas sensing	Sensors & Actuators B, vol 20, pp 95-102	1994	revue	Poll atmosph	revue
ZAATAR Y., ZAOUK D., BECHARA J., KHOURY A., LLINARES C., CHARLES J.-P.	Liban, France	Fabrication and characterisation of an evanescent wave fiber optic sensor for air pollution control	Materials Science & Engineering, vol B74, pp 296-298	2000	???	???	Fabrication de fibre dénudée
ZHANG X. R., BAEYENS W. R. G., GARCIA- CAMPANA A. M., OUYANG J.	Chine, Belgique, Espagne	Recent developments in chemiluminescence sensors	Trends in An. Chem., vol 18 n° 6, pp384-391	1999		Atmosphère + aqueux	Revue ; chimiluminescence (optique + adsorbant)

ANNEXE C

DOCUMENTATION TECHNIQUE ECOSENSOR

Détecteur d'ozone portable

Modèle A-21ZX, marque Eco Sensors



Utilisation

- Le détecteur d'ozone portable modèle A-21ZX vous permet de mesurer la concentration d'ozone à tout endroit
- Appareil très mobile: il pèse seulement 142 g, et est alimenté par des batteries rechargeables qui lui donnent une autonomie de 8 heures

Exemples d'applications

- Recherche de fuites d'ozone sur les générateurs
- Contrôle de la qualité de l'air au travail dans tous les endroits où une exposition à l'ozone est possible: laboratoires, bureaux avec photocopieuses ou imprimantes laser, etc.
- Contrôle de la pollution automobile
- Laboratoire



Caractéristiques techniques

- Affichage numérique à cristaux liquides
- Plage de mesure: 0.01 à 10 ppm
- Temps de réponse: une minute ou moins
- Mise à zéro automatique
- Simple à calibrer et à entretenir
- Autonomie de la batterie: 8 heures d'utilisation
- Dimensions: 50 x 100 x 25 mm
- Masse: 142 g
- Alimentation: par batteries rechargeables. Chargeur 230V pour la Suisse compris

Ce coffret très pratique est inclus dans le prix

Informations pour commander:

Modèle: **A-21ZX**

Description: **Détecteur d'ozone portable**

Prix: **SFr. 1'645.-**

Prix livré, transport et TVA compris, en Suisse. Contactez-nous pour les prix pour les autres pays

Distribution en Suisse:

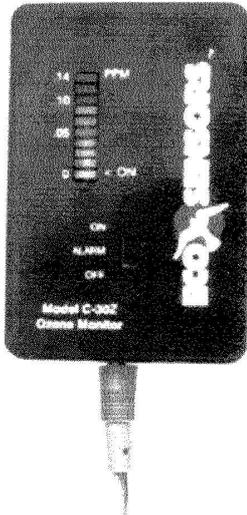
ozone.ch Sàrl

Chemin du Theyeret 25, CH - 2017 BOUDRY - Tél: +41 - 32 - 841 77 55 - Fax: +41 - 32 - 841 77 57

E-Mail: info@ozone.ch URL: <http://www.ozone.ch/>

Détecteur d'ozone avec alarme

Modèle C-30ZX, marque EcoSensors



Utilisation

- Surveillance en permanence l'air ambiant. Un affichage couleur indique la concentration de l'ozone dans l'air
- Une alarme sonore retentit lorsque la concentration d'ozone dans l'air dépasse 0.1 ppm (une autre valeur de déclenchement de l'alarme peut être programmée)
- Sorties pour alarme ou affichage externe
- Très facile à installer. Facile à utiliser, aussi pour des personnes sans formation technique
- Pratiquement pas de maintenance nécessaire
- **Le moins cher des détecteurs d'ozone avec alarme sonore sur le marché**
- **Applications:** installations d'ozonisation de l'eau, industrie du papier, centrales de photocopie ou d'impression laser, laboratoires, contrôle de la pollution

Caractéristiques techniques

- Connection disponible pour une alarme ou un affichage externe.
- Gamme de mesure: 0.01 à 0.14 ppm d'ozone sur l'affichage LED, 0.01 à 0.35 ppm sur un affichage externe (non compris)
- Affichage à LEDs de couleurs: normalement vert, jaune dès 0.05 ppm, rouge dès 0.1 ppm (danger)
- Le niveau de concentration qui déclenche l'alarme peut être programmé (standard: 0.1 ppm)
- Temps de réponse: quelques secondes
- Dimensions: 85 x 35 x 60 mm - Masse: 140 g
- Alimentation: 230 V courant alternatif ou 12 V, 300 - 500 ma
- Chargeur 230V pour la Suisse inclus

Informations pour commander:

Modèle: C-30ZX

Description: Détecteur d'ozone avec alarme

Prix: SFr. 1'124.-

Prix livré, TVA & transport compris, en Suisse. Contactez-nous pour les prix pour les autres pays.

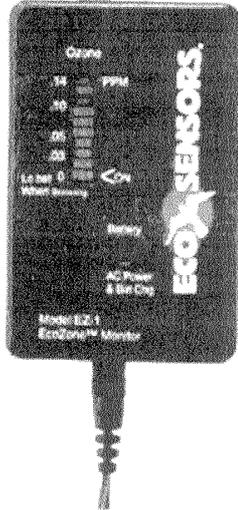
Distribution en Suisse:

ozone.ch Sàrl

Chemin du Theyeret 25, CH - 2017 BOUDRY - Tél: +41 - 32 - 841 77 55 - Fax: +41 - 32 - 841 77 57
E-Mail: info@ozone.ch URL: <http://www.ozone.ch/>

Détecteur d'ozone avec batterie rechargeable

Modèle **EZX-1**, marque EcoSensors



Utilisation

- Surveillance en permanence l'air ambiant. Un affichage couleur indique la concentration de l'ozone dans l'air
- Portable grâce à sa batterie rechargeable intégrée, qui lui donne une autonomie de 8 heures
- Très facile à installer. Facile à utiliser, aussi pour des personnes sans formation technique
- Pratiquement pas de maintenance nécessaire
- **Le moins cher des détecteurs d'ozone portables sur le marché**

Caractéristiques techniques

- Gamme de mesure: 0.02 à 0.14 ppm d'ozone sur l'affichage LED
- Affichage à LEDs de couleurs: normalement vert, jaune dès 0.05 ppm, rouge dès 0.1 ppm (danger)
- Temps de réponse: inférieur à une minute
- Dimensions: 85 x 35 x 60 mm
- Masse: 152 g
- Alimentation: 230 V courant alternatif ou 12 V, 300 - 500 ma
- Batterie rechargeable NiMH, autonomie de 8 heures
- Chargeur 230V pour la Suisse inclus

Informations pour commander:

Modèle: **EZX-1**

Description: **Détecteur d'ozone avec batterie rechargeable**

Prix: **SFr. 747.-**

Prix livré, TVA & transport compris, en Suisse. Contactez-nous pour les prix pour les autres pays

Distribution en Suisse:

ozone.ch Sàrl

Chemin du Theyeret 25, CH - 2017 BOUDRY - Tél: +41 - 32 - 841 77 55 - Fax: +41 - 32 - 841 77 57

E-Mail: info@ozone.ch URL: <http://www.ozone.ch/>

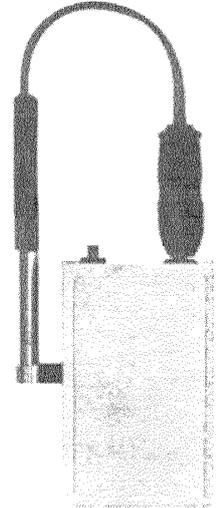
Générateur d'ozone

Pour le calibrage de détecteurs

Solution simple et économique pour tester et calibrer un détecteur sur site

Modèle **OG-2**, marque Eco Sensors

Le OG-2 a été développé pour permettre aux utilisateurs de détecteurs d'ozone Eco Sensors de contrôler et calibrer leurs détecteurs d'ozone sur le site d'utilisation du détecteur. Ce générateur d'ozone de poche est muni d'une micro-lampe UV de précision qui émet 0.1 ppm d'ozone, ce qui permet de tester et calibrer facilement un instrument. Le OG-2 utilise une pile standard 9 V, que l'on peut se procurer facilement partout dans le monde. La lampe UV est connectée à l'électronique d'alimentation par un cordon très pratique, et elle se trouve à l'intérieur d'un écran de protection pour éviter d'exposer les yeux de l'utilisateur au rayonnement UV.



Le OG-2 n'est pas une substitution adéquate à une calibration primaire effectuée en utilisant un analyseur à absorption de rayons UV calibré en laboratoire de métrologie, comme ceux utilisés chez ESC et Eco Sensors. Par contre, il permet de tester l'instrument et de le calibrer avec une précision suffisante pour les applications usuelles de détecteurs Eco Sensors.

Caractéristiques techniques

- **Précision:** 15% . Chaque unité est calibrée à Eco Sensors en utilisant un analyseur à absorption d'UV certifié NIST
- **Durée de vie de la pile:** environ 2 heures d'utilisation, soit environ 10-20 calibrages si l'on doit mettre en marche l'appareil pour chaque calibrage, ou 30 à 50 calibrages l'un après l'autre
- **Durée de vie de la lampe:** remplacement ou calibrage recommandé après 100 heures d'utilisation
- **Dimensions:** Boîtier: 95 x 59 x 25 mm
Surface occupée lorsque la lampe est branchée: 200 x 75 mm
- **Masse:** 170 g
- **Garantie:** 1 an pièce et main d'oeuvre. La lampe UV est garantie 90 jours.

Informations pour commander:

Modèle: **OG-2**

Description: **Générateur d'ozone**

Prix: SFr. 890.-

Prix livré, TVA & transport compris, en Suisse. Contactez-nous pour les prix pour les autres pays.

Distribution en Suisse:

ozone.ch Sàrl

Chemin du Theyerret 25, CH - 2017 BOUDRY - Tél: +41 - 32 - 841 77 55 - Fax: +41 - 32 - 841 77 57

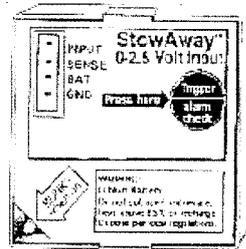
E-Mail: info@ozone.ch URL: <http://www.ozone.ch/>

Enregistreurs de données séries DL

Les Séries DL Volt StowAway™ sont des enregistreurs de tension commerciaux qui ont été spécialement configurés avec le logiciel LogBook pour PCs et Macs afin de faciliter le lancement, la lecture, le traçage et l'analyse. Le logiciel logBook ainsi qu'un câble pour connection avec un PC sont livrés avec l'appareil.

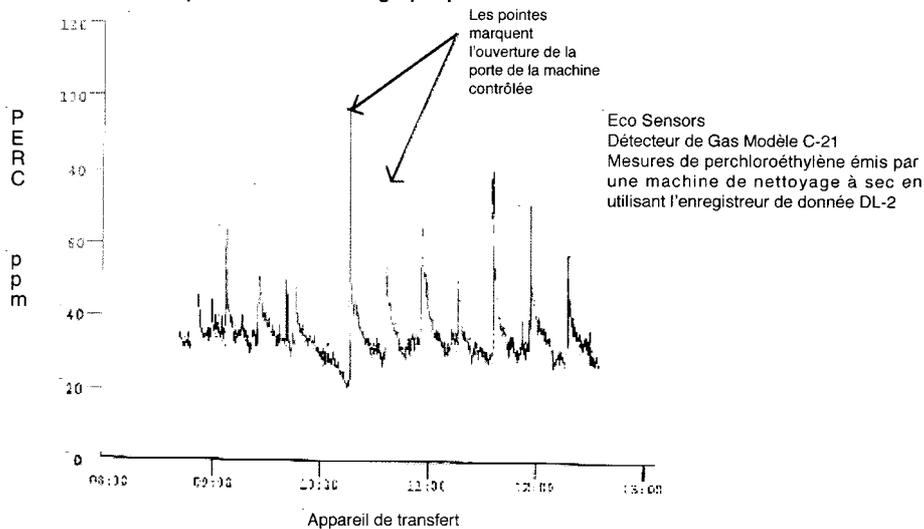
Enregistreurs miniatures Volt StowAway™

- Voltage de 0 à 2.5 volts
- Précision: +/- 10m V, +/- 0.5 de la lecture
- Enregistreur réutilisable avec batterie remplaçable (durée de deux ans)
- La mémoire permanente EEPROM garde des données même lorsque la batterie est enlevée
- Les capacités de mémoire sont 2K, 8K, ou 32K, pour stocker 1800, 7944 ou 32,520 mesures (modèles DL-1, DL-2 et DL-3 respectivement)
- Plage de température d'utilisation: de -40°C à +75°C, sans condensation
- Dimensions: 46x48x15 mm, masse 25 g
- Lancement, lecture et visualisation graphique des données avec le logiciel LogBook pour Mac et Windows (3.1 et ultérieurs)
- 42 intervalles présélectionnées de 0.5 secondes à 4.8 heures correspondant à des durées de mesure jusqu'à deux ans
- Indication d'alarme
- Lancement retardé (jusqu'à trois mois)
- Il suffit d'appuyer sur le bouton de déclenchement pour démarrer
- Echantonnage multiple avec minimum, maximum et moyenne
- Données exportables vers des tableurs (Lotus, Excel, etc.)



Taille réelle

Exemple de visualisation graphique des données



Informations pour commander :

Modèle : DL-2

Description : Enregistreurs de données séries DL

Prix : SFr. 838.-

Distribution en Suisse:

ozone.ch Sàrl

Chemin du Theyeret 25, CH-2017 BOUDRY Phone: +41-32 841 77 55 Fax: +41-32 841 77 57

Email: info@ozone.ch URL: <http://www.ozone.ch/>