

N° d'ordre : 42184

UNIVERSITE DE LILLE 1



MINES DOUAI



## THESE

présentée en vue  
d'obtenir le grade de

## DOCTEUR

en

Spécialité : Optique et Lasers, Physicochimie, Atmosphère

par

**Alexandre CARON**

DOCTORAT DELIVRE CONJOINTEMENT  
PAR MINES DOUAI ET L'UNIVERSITE DE LILLE 1

### **Mesure de la dynamique des polluants gazeux en air intérieur : Evaluation des performances de systèmes multi-capteurs**

**Soutenue le 14 Décembre 2016 devant le jury d'examen :**

<b>Président</b>	M. Romain ROUYOY, Professeur, Université Lille 1
<b>Rapporteur</b>	Mme Barbara D'ANNA, Directrice de Recherche CNRS, IRCELYON
<b>Rapporteur</b>	M. Christophe PIJOLAT, Professeur, Mines Saint-Etienne
<b>Examineur</b>	Mme Corinne MANDIN, Docteure, CSTB
<b>Examineur</b>	M. Philippe MENINI, Professeur, Université de Toulouse
<b>Encadrante</b>	Mme Nathalie REDON, Maitre-assistante, Mines Douai
<b>Co-Directeur de thèse</b>	M. Patrice CODDEVILLE, Professeur, Mines Douai
<b>Directeur de thèse</b>	M. Benjamin HANOUNE, Chargé de Recherche CNRS, Université Lille 1

Laboratoire de Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A)  
UMR 8522 Lille 1/CNRS  
Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE)  
Mines Douai



*À mes parents*



# Remerciements

*Pour adapter l'expression : la thèse "est un long parcours semé d'embûches" ; les difficultés rencontrées au cours de cette expérience doivent être surmontées et permettent de forger le caractère d'un chercheur. Ces 3 années ont été, pour moi, une source d'enrichissement tant au niveau professionnel que personnel. Ce parcours n'aurait toutefois pas pu être accompli sans l'aide des nombreuses personnes qui m'ont soutenu et encouragé tout au long des étapes. Je souhaite que vous trouviez l'expression de mes plus sincères remerciements au travers de ces quelques lignes et du fruit de ces travaux.*

*J'adresse tout d'abord mes remerciements à Madame Barbara D'ANNA et Monsieur Christophe PIJOLAT pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, dont ils ont accepté d'être les rapporteurs. J'associe également à ces remerciements Madame Corinne MANDIN, Monsieur Philippe MENINI et Monsieur Romain ROUYVOY pour avoir accepté d'examiner ce travail. Merci pour vos nombreux commentaires concernant mes recherches ainsi que pour les discussions dont elles ont fait l'objet.*

*Je voudrais ensuite remercier Monsieur Patrice CODDEVILLE pour m'avoir accueilli au sein du département SAGE, d'avoir accepté de co-diriger cette thèse et de m'avoir laissé l'opportunité de réaliser pleinement mes recherches. Merci de m'avoir guidé et conseillé lors de nos échanges et d'avoir apporté le recul nécessaire afin de recadrer le travail dans les moments cruciaux.*

*Mes remerciements les plus sincères sont tournés vers mes encadrants, Nathalie et Benjamin. Vous m'avez tous les deux apporté une précieuse expertise dans vos domaines respectifs. Merci pour votre attention, vos conseils, votre écoute et votre présence lorsque j'en avais besoin. Ce travail n'aurait pas été le même sans votre investissement quasi quotidien, vos nombreuses relectures et corrections. Je tiens surtout à vous remercier pour l'entière confiance que vous m'avez toujours accordée.*

*Je poursuivrais mes remerciements en m'adressant à toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à mes recherches, c'est ce travail d'équipe qui m'a permis de me familiariser avec des domaines inconnus pour moi jusqu'alors et de réaliser au mieux mes travaux lors de ces trois années. Je tenais à remercier tout particulièrement Arnaud DUSSART, pour sa sympathie, sa pédagogie, et son aide précieuse en programmation et en techniques d'apprentissages. Je remercie également l'ensemble des membres du PC2A et du département SAGE pour leur accueil et leur bonne humeur, ainsi que pour les discussions que nous avons eu l'occasion de partager. Une pensée toute particulière aux étudiants, doctorants ou post-doctorants avec qui j'ai pu partager un moment, un bureau, une pause-café, un repas, une conférence...*

*Je remercie pour finir ma famille et mes amis de m'avoir soutenu dans les moments difficiles. Merci pour votre présence, pour votre écoute, merci de m'avoir rassuré, encouragé... Un grand Merci à mes parents, je ne saurais avoir assez de mots pour vous dire à quel point je vous en suis reconnaissant, vous m'avez soutenu et poussé à réussir plus que quiconque. Merci pour tout ce que vous faites, j'y suis arrivé grâce à vous et vous le dédie.*



<b>Introduction</b>	<b>13</b>
<b>Chapitre 1 : Qualité de l'air intérieur : contexte, enjeu et problématique de mesure</b>	<b>19</b>
<b>I. Importance de l'évaluation de la qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments</b>	<b>21</b>
<b>I.1. Complexité des environnements intérieurs</b>	<b>21</b>
I.1.1. Généralités	21
I.1.2. Diversité des polluants	23
I.1.3. Emissions et sources	28
<b>I.2. Niveaux de concentration rencontrés dans les différents environnements intérieurs</b>	<b>30</b>
<b>I.3. Effets de l'exposition à la pollution intérieure</b>	<b>35</b>
<b>II. Politique de gestion de la pollution intérieure</b>	<b>38</b>
<b>II.1. Réglementation</b>	<b>38</b>
<b>II.2. Classification des polluants prioritaires</b>	<b>43</b>
<b>II.3. Valeurs guides de la qualité de l'air intérieur</b>	<b>44</b>
<b>III. Stratégie de mesure des polluants en air intérieur</b>	<b>47</b>
<b>III.1. Méthodes de mesure de la qualité de l'air intérieur</b>	<b>48</b>
III.1.1. Les méthodes de mesures on-line	48
III.1.2. Les méthodes de mesures off-line	49
<b>III.2. Choix de la méthode de mesure de la qualité de l'air intérieur</b>	<b>52</b>
<b>IV. Objectifs et démarche de la thèse</b>	<b>54</b>
<b>Chapitre 2 : Systèmes multi-capteurs et traitement du signal : Etat de l'art</b>	<b>57</b>
<b>I. Généralités concernant les capteurs de gaz</b>	<b>59</b>
<b>I.1. Principe de base</b>	<b>59</b>
<b>I.2. Critères de performances des capteurs de gaz</b>	<b>61</b>
<b>II. Les principaux types de capteurs de gaz</b>	<b>64</b>
<b>II.1. Les capteurs à absorption infrarouge non dispersive (NDIR)</b>	<b>66</b>
<b>II.2. Les capteurs à détection par photoionisation (PID)</b>	<b>67</b>
<b>II.3. Les capteurs électrochimiques</b>	<b>69</b>
II.3.1. Les capteurs potentiométriques à électrolyte solide	69
II.3.2. Les capteurs ampérométriques	69
<b>II.4. Les capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs</b>	<b>70</b>
<b>III. Systèmes multi-capteurs – Nez électroniques</b>	<b>74</b>
<b>III.1. Description</b>	<b>74</b>
<b>III.2. Traitement du signal associé aux dispositifs multi-capteurs</b>	<b>78</b>
III.2.1. Principe de modélisation : méthode d'« Apprentissage »	79
III.2.2. Méthodes non-supervisées	81

III.2.3.	Méthodes supervisées	86
<b>III.3.</b>	<b>Utilisation des capteurs pour la mesure de la qualité de l'air</b>	<b>90</b>
<b>Chapitre 3 : Réalisation des modules multi-capteurs et du traitement de données associé 95</b>		
<b>I.</b>	<b>Description des dispositifs de mesure par capteurs de gaz</b>	<b>97</b>
<b>I.1.</b>	<b>Capteurs spécifiques</b>	<b>98</b>
I.1.1.	Choix des capteurs	98
I.1.2.	Capteur NDIR-A1	100
I.1.3.	Capteurs électrochimiques B4	102
I.1.4.	Capteur PID-AH	106
I.1.5.	Elaboration du dispositif d'acquisition des capteurs Alphasense	108
<b>I.2.</b>	<b>Capteurs non spécifiques : nez électronique</b>	<b>110</b>
I.2.1.	Composition du dispositif multi-capteurs	110
I.2.2.	Fonctionnement du nez électronique	113
I.2.3.	Récupération des mesures	116
<b>II.</b>	<b>Réalisation des techniques de reconnaissance de forme</b>	<b>118</b>
<b>II.1.</b>	<b>Clustering : méthode du bisecting k-means</b>	<b>118</b>
II.1.1.	Principe du k-means	119
II.1.2.	Principe du bisecting k-means	120
II.1.3.	Déroulement du programme de clustering	121
<b>II.2.</b>	<b>Classification bayésienne naïve</b>	<b>124</b>
II.2.1.	Le classifieur bayésien naïf	124
II.2.2.	Principe de la classification	125
<b>Chapitre 4 : Mise en œuvre des systèmes multi-capteurs lors de campagnes de mesures 131</b>		
<b>I.</b>	<b>Conditions contrôlées en laboratoire</b>	<b>133</b>
<b>I.1.</b>	<b>Description de la chambre d'exposition</b>	<b>134</b>
<b>I.2.</b>	<b>Génération des mélanges gazeux</b>	<b>135</b>
<b>I.3.</b>	<b>Stabilité de la chambre d'exposition</b>	<b>137</b>
<b>I.4.</b>	<b>Procédure de tests en chambre d'exposition</b>	<b>139</b>
<b>II.</b>	<b>Pièce expérimentale IRINA de 40m<sup>3</sup></b>	<b>140</b>
<b>II.1.</b>	<b>Description de la pièce expérimentale et de son instrumentation</b>	<b>140</b>
II.1.1.	Particularité de la pièce expérimentale	140
II.1.2.	Instrumentation de la pièce expérimentale	142
II.1.3.	Principe d'injection des composés gazeux	144
<b>II.2.</b>	<b>Contexte des injections de COV</b>	<b>144</b>
II.2.1.	Description du projet	144
II.2.2.	Les matrices types d'environnements intérieurs	145
<b>III.</b>	<b>Déploiement sur le terrain : campagne MERMAID</b>	<b>148</b>
<b>III.1.</b>	<b>Description de l'étude</b>	<b>148</b>

III.2.	Dispositifs déployés pour l'étude de la salle de classe _____	150
	<b>Chapitre 5 : Détermination des performances des capteurs _____</b>	<b>153</b>
	<b>Partie A : Capteurs individuels _____</b>	<b>155</b>
I.	<b>Méthodologie d'utilisation des données _____</b>	<b>155</b>
II.	<b>Caractérisation des capteurs spécifiques _____</b>	<b>157</b>
II.1.	<b>Capteurs NDIR-A1 _____</b>	<b>157</b>
II.1.1.	Reproductibilité de trois capteurs NDIR-A1 _____	157
II.1.2.	Etalonnage par rapport aux sondes de référence _____	158
II.1.3.	Validité long terme des capteurs NDIR _____	159
II.2.	<b>Capteurs électrochimiques _____</b>	<b>160</b>
II.2.1.	Reproductibilité des capteurs électrochimiques _____	160
II.2.2.	Comparaison avec les analyseurs de référence _____	164
II.2.3.	Evolution long terme du signal _____	170
II.3.	<b>Capteurs PID-AH _____</b>	<b>172</b>
II.3.1.	Reproductibilité des capteurs _____	172
II.3.2.	Effet de l'humidité relative _____	173
II.3.3.	Comparaison du signal avec les analyseurs de référence _____	174
II.3.4.	Evolution long terme du signal _____	175
III.	<b>Caractérisation des capteurs semi-conducteurs _____</b>	<b>176</b>
III.1.	<b>Reproductibilité des capteurs semi-conducteurs _____</b>	<b>176</b>
III.2.	<b>Influence des paramètres environnementaux _____</b>	<b>180</b>
III.2.1.	Humidité _____	180
III.2.2.	Température _____	183
III.3.	<b>Réponse des capteurs lors d'injections de composés individuels _____</b>	<b>184</b>
III.3.1.	Réponse du capteur TGS4161 au CO <sub>2</sub> _____	184
III.3.2.	Réponse au toluène en chambre d'exposition _____	185
III.3.3.	Injections de COV dans IRINA _____	188
III.4.	<b>Comportement des capteurs en présence de mélanges de COV _____</b>	<b>191</b>
III.4.1.	Exposition à deux matrices de COV en conditions contrôlées _____	191
III.4.2.	Matrices ETAPE injectées dans IRINA _____	195
III.5.	<b>Evolution long terme des capteurs _____</b>	<b>198</b>
III.5.1.	Dérive de la sensibilité _____	198
III.5.2.	Dérive de la ligne de base _____	199
	<b>Partie B : Validation d'outils d'interprétation du signal multi-capteurs _____</b>	<b>201</b>
IV.	<b>Apprentissage des modules multi-capteurs semi-conducteurs _____</b>	<b>201</b>
IV.1.	<b>Validation de la méthode de traitement _____</b>	<b>201</b>
IV.2.	<b>Application aux matrices de polluants _____</b>	<b>205</b>
V.	<b>Interprétation par apprentissage non supervisé : construction de classes _____</b>	<b>206</b>

<b>Chapitre 6 : Application des capteurs à l'étude de la qualité de l'air intérieur</b>	<b>213</b>
<b>I. Evaluation de l'efficacité de systèmes de traitement de l'air</b>	<b>215</b>
<b>I.1. Caractérisation des performances d'un mur végétal</b>	<b>215</b>
<b>I.2. Réduction des COV en présence de systèmes photocatalytiques</b>	<b>227</b>
I.2.1. Description du dispositif	227
I.2.2. Résultats des mesures individuelles	227
I.2.3. Identification de l'utilisation d'un dispositif de traitement d'air	232
<b>II. Variabilité spatiale et temporelle des polluants dans une salle de classe</b>	<b>233</b>
<b>II.1. A partir des modules Alphasense</b>	<b>234</b>
<b>II.2. A partir des modules semi-conducteurs</b>	<b>242</b>
<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>247</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>255</b>
<b>Annexes</b>	<b>273</b>





## ***Introduction***



De nos jours, un citoyen passe entre 70 à 90 % de son temps à l'intérieur de bâtiments, aussi bien dans son logement, au travail, à l'école que dans les transports (Klepeis et al., 2001). Malgré tout, la pollution de l'air dans ces environnements est un sujet d'étude récent pour lequel il existe de nombreuses incertitudes sur les sources de polluants ainsi que sur leur impact sanitaire. L'intérêt s'est longtemps porté exclusivement sur la pollution de l'air extérieur, du fait de son impact sur la santé humaine ainsi que sur le changement climatique. Les spécialistes se sont intéressés plus particulièrement à la qualité de l'air intérieur à partir des années 80, puisque les polluants présents dans les espaces confinés sont nombreux et présentent, pour la majorité, un risque potentiellement important pour la santé humaine (Jones, 1999). En effet, l'Organisation Mondiale de la Santé estime qu'en 2012 la pollution atmosphérique était responsable de 7 millions de morts, dont 4,3 millions étaient liés à la pollution de l'air intérieur (WHO, 2014). En France, le coût de cette pollution est chiffré à 19 milliards d'euros par an selon l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment et l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (ANSES, OQAI, CSTB, 2014).

Parmi les nombreux polluants présents à l'intérieur, les composés organiques volatils (COV) représentent la part la plus importante des polluants gazeux dont l'effet sur la santé peut être important : irritations, allergies, maladies respiratoires, risques de cancers... Ces polluants sont directement émis par des sources intérieures telles que les matériaux de constructions, le mobilier, l'activité des occupants ou proviennent de l'air extérieur. Par ailleurs, la politique de réduction de la consommation énergétique entraîne la construction de bâtiments de plus en plus hermétiques, réduisant ainsi l'élimination des polluants par transfert vers l'extérieur. Si la ventilation à l'intérieur de ces espaces n'est pas suffisante, la qualité de l'air intérieur peut se dégrader de manière significative. La qualité de l'air intérieur constitue donc un enjeu sanitaire majeur ainsi qu'une problématique de recherche en plein essor (Nazaroff and Goldstein, 2015).

L'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) a été créé en juillet 2001 en France afin d'améliorer les connaissances sur l'air intérieur ainsi que sur les risques liés à l'exposition des personnes aux polluants présents dans les bâtiments. Cet organisme a mené une première campagne de mesure à échelle nationale entre 2003 et 2005 (OQAI, 2007). Cette campagne, réalisée dans 567 logements, est représentative des 24 millions de logements en France métropolitaine. Elle a permis de mettre en évidence la particularité de l'air à l'intérieur des logements où des concentrations importantes en COV ont été mesurées, à des niveaux 2 à 10 fois supérieurs à ceux rencontrés en extérieur. Contrairement à la pollution extérieure, peu de normes sont destinées à la régulation de la pollution en air intérieur. En effet, seuls le formaldéhyde et le benzène font l'objet d'une réglementation datant de 2011 (Décret-n°2011-1727).

Il existe un manque important d'informations sur la qualité de l'air intérieur, tant au niveau scientifique que du public, lié à un nombre restreint de mesures de la qualité de l'air dans les espaces confinés ainsi qu'à leur difficulté de mise en œuvre. Deux stratégies de mesures des polluants gazeux, utilisant des instruments de mesures conventionnels, sont utilisées en intérieur. La première permet un suivi quantitatif, précis et en temps réel des polluants de l'air intérieur. Elle s'appuie sur l'utilisation d'analyseurs automatiques performants, basés sur un principe spectroscopique ou des chromatographes. Malheureusement, ces appareils encombrants, coûteux, et bruyants, ne peuvent être déployés en nombre, ou en présence d'occupants. Par ailleurs, leur usage nécessite du

personnel hautement qualifié. La seconde stratégie, au contraire, offre une haute résolution spatiale et un déploiement à grande échelle. Elle s'appuie sur l'utilisation d'échantillonneurs passifs, non-bruyants, peu encombrants, faciles à mettre en œuvre et sans aucune alimentation électrique. Ils permettent une évaluation du niveau d'exposition des habitants pendant la durée du prélèvement. Cependant, l'analyse des résultats est effectuée a posteriori, et cette technique n'octroie pas une finesse temporelle suffisante afin de caractériser des épisodes de pollution brefs.

Des technologies émergentes basées sur des capteurs de gaz miniatures de faible coût (Hart and Martinez, 2006) présentent, depuis quelques années, un intérêt dans de nombreux domaines et notamment dans plusieurs applications environnementales (Capelli et al., 2014). Ils peuvent constituer des outils alternatifs intéressants afin de réaliser des mesures indicatives de la pollution de l'air. Ces systèmes compacts sont capables de fournir des données en temps réel avec une résolution inférieure à la minute et sont adaptés à un large déploiement dans les environnements intérieurs. Les micro-capteurs de gaz permettent soit un suivi quantitatif d'un polluant cible, soit une reconnaissance qualitative et semi-quantitative de signatures de pollution à l'aide d'outils mathématiques adéquats. Habituellement destinés à la qualification d'odeurs, les systèmes utilisant plusieurs capteurs de natures différentes, nommés « nez électroniques », sont adaptés au suivi des composés volatils et ont déjà été appliqués à la mesure de la pollution atmosphérique (De Vito et al., 2008, 2009).

Nous proposons pour notre part d'utiliser ces capteurs miniatures pour le suivi des polluants dans les environnements intérieurs, sujet rarement évoqué dans ce domaine. Ce travail de thèse est issu d'une collaboration entre le laboratoire de Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère de l'Université de Lille 1 et le département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement de Mines Douai, pour leurs connaissances, compétences et savoir-faire complémentaires en matière de qualité de l'air intérieur, d'analyses physico-chimiques et de caractérisation de micro-capteurs de gaz. L'objectif de ce travail de thèse consiste donc à concevoir un système de mesure compact et autonome, basé sur un ensemble de capteurs commerciaux, permettant la mesure des polluants intérieurs et l'identification de phénomènes de pollution. Notre étude s'intéressera tout particulièrement à l'évaluation des performances et des contraintes liées à l'utilisation de capteurs infrarouges, électrochimiques, à photoionisation et à oxydes métalliques semi-conducteurs pour l'évaluation de la qualité de l'air intérieur. Elle a pour particularité de se baser, autant que possible, sur des mesures effectuées à échelle réelle et dans des conditions proches de celles rencontrées dans les bâtiments. Ces mesures s'appuient, notamment, sur des expériences réalisées dans une pièce expérimentale de 40 m<sup>3</sup> et lors d'une campagne de mesure qui s'est déroulée dans une salle de classe d'un collège basse consommation. Ce travail a également pour objectif de mettre en œuvre des outils mathématiques, basés sur l'apprentissage supervisé ou non-supervisé, afin d'identifier des signatures de pollution à partir des mesures des différents capteurs.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente le contexte général lié à la qualité de l'air intérieur, les différents polluants présents dans ces environnements, leurs concentrations, ainsi que leurs impacts sur la santé humaine. Les différentes normes et valeurs guides mises en place pour la gestion de la pollution intérieure, ainsi que les méthodes d'analyses utilisées pour la mesure des polluants sont également détaillées dans ce chapitre. Le deuxième chapitre concerne les capteurs de

gaz, et leurs principes de fonctionnement. Les techniques de détection utilisées dans ce travail y sont, tout particulièrement, présentées : les capteurs infrarouges, électrochimiques, à photoionisation et à oxydes métalliques semi-conducteurs. Enfin, une étude bibliographique permet de présenter le principe des « nez électroniques », les outils mathématiques généralement appliqués afin de traiter les signaux des capteurs, ainsi que leur utilisation pour la détection des polluants. Le troisième chapitre détaille, quant à lui, la stratégie employée pour la conception de nos dispositifs de mesure basés sur différents capteurs de gaz commerciaux. Les composants sélectionnés, l'électronique associée ainsi que le principe de lecture des données y sont ainsi présentés. Les techniques d'analyse du signal utilisées et développées dans ce travail de thèse sont également décrites en détails dans ce chapitre ; elles concernent l'apprentissage non-supervisé (clustering) par bisecting k-means ainsi que la classification naïve bayésienne. Le quatrième chapitre présente les conditions expérimentales et les campagnes de mesures qui ont permis la caractérisation des différents capteurs. Les résultats de ces différentes mesures, utilisés pour la détermination des performances des capteurs, sont présentés dans le cinquième chapitre. Enfin, un dernier chapitre illustre l'application des capteurs à des thématiques relevant de la qualité de l'air intérieur. Nous nous sommes notamment intéressés à l'évaluation de l'efficacité de systèmes de traitement de l'air à partir de capteurs ainsi qu'à l'étude de la variabilité spatiale et temporelle de la qualité de l'air intérieur au sein d'une salle de classe d'un collège basse consommation.



***Chapitre 1 : Qualité de l'air intérieur : contexte, enjeu et  
problématique de mesure***



*La pollution de l'air intérieur, enjeu sanitaire majeur pour la société, constitue actuellement une problématique de recherche en plein essor (Nazaroff and Goldstein, 2015). De nombreux polluants sont présents dans les bâtiments, ils sont directement émis par des sources intérieures ou proviennent de l'air extérieur. L'air intérieur s'avère même souvent de moins bonne qualité que l'air extérieur, et les effets de cette pollution sur la santé ne sont que partiellement connus. L'intérêt porté à cette qualité de l'air intérieur (QAI) est d'autant plus primordial que les citoyens passent de nos jours jusqu'à 70 % du temps dans leur logement. La diversité des environnements intérieurs, ajoutée au manque de réglementation et de moyens de mesure normalisés, souligne la difficulté d'évaluation et de contrôle de la qualité de l'air intérieur. Ce premier chapitre, consacré à cette problématique d'évaluation de la qualité de l'air dans les environnements confinés, dressera tout d'abord le contexte général relatif à l'air intérieur. Les différents polluants, leurs sources d'émissions, les principales campagnes de mesures ayant caractérisé la pollution de l'air dans différents bâtiments, ainsi que les effets sanitaires provoqués par l'exposition à ces polluants seront décrits. Ce chapitre présentera ensuite, les différentes actions menées en France par les pouvoirs publics afin de réglementer la qualité de l'air intérieur. Enfin, la dernière partie exposera les lacunes liées à l'utilisation des systèmes conventionnels pour le suivi de la qualité de l'air intérieur et présentera les objectifs et la démarche du travail de thèse afin de répondre aux besoins concernant l'évaluation de l'exposition aux contaminants dans les milieux confinés.*

## **I. Importance de l'évaluation de la qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments**

L'agence américaine EPA (Environmental Protection Agency) précise que la qualité de l'air intérieur (QAI) « *refers to the air quality within and around buildings and structures, especially as it relates to the health and comfort of building occupants* » (US Environmental Protection Agency, 2012). La qualité de l'air intérieur est donc un concept relatif à ce que l'on respire dans les environnements confinés. Elle concerne d'une part les contaminants ayant des effets potentiels néfastes sur la santé (pollution intérieure), qui nous intéresse tout particulièrement, et prend également en compte les paramètres de confort (température, humidité, confinement). La QAI est un sous-ensemble de ce qui est défini comme la qualité environnementale intérieure (QEI) qui concerne tous les aspects de qualité de vie dans les bâtiments, tels que la qualité de l'air, de l'éclairage, la qualité visuelle, l'acoustique et le confort thermique (Frontczak et al., 2012).

### **I.1. Complexité des environnements intérieurs**

#### **I.1.1. Généralités**

Alors que les principales problématiques environnementales concernent la pollution de l'air extérieur ainsi que la consommation énergétique, la contamination de l'air intérieur suscite un intérêt croissant depuis quelques dizaines d'années (Jones, 1999). En effet, cette récente prise de conscience est due à l'augmentation des effets sanitaires (irritation des muqueuses, allergies, maladies respiratoires, risques de cancers...) liés à l'exposition aux nombreux polluants de l'air intérieur. D'après l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la pollution atmosphérique serait

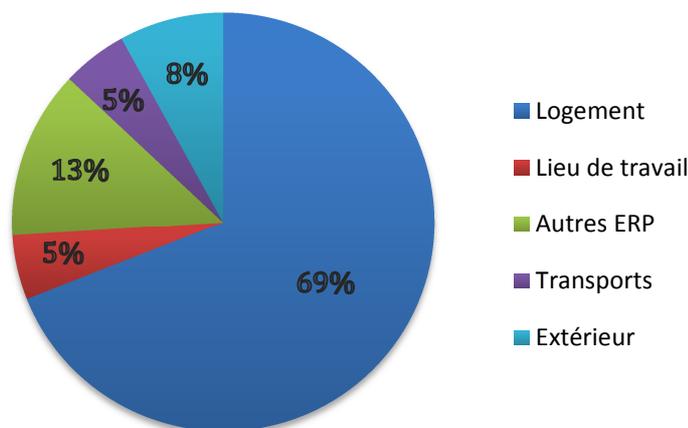
responsable d'environ 7 millions de morts en 2012 dont 4,3 millions imputables à la pollution de l'air intérieur (WHO, 2014). Le coût de la qualité de l'air intérieur en France est quant à lui estimé à 19 milliards d'euros selon l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES), l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) et le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) (ANSES, OQAI, CSTB, 2014). Un récent rapport britannique, publié en février 2016 par le Royal College of Physicians, rapporte l'impact de la pollution de l'air sur la santé de la population et souligne également l'importance de l'air intérieur et l'effet des différentes sources d'émissions dans les bâtiments (Royal College of Physicians and Royal College of Paediatrics and Child Health, 2016). Ce rapport annonce également que selon les chiffres de 2012, la pollution de l'air intérieur serait responsable ou aurait contribué à 99000 morts en Europe.

Dans les années 1970, la prise en compte de la consommation énergétique amène des modifications dans la conception des bâtiments qui deviennent alors plus étanches que les anciennes structures. De plus, les progrès technologiques favorisent l'utilisation de nouveaux matériaux de construction synthétiques, également sources d'émissions de nombreux polluants chimiques (Wallace et al., 1987). Bien que ces améliorations aient conduit à des bâtiments plus confortables et à des coûts de construction réduits, ils amènent également à des environnements intérieurs plus confinés dans lesquels les polluants sont facilement émis et plus difficilement évacués vers l'extérieur. En conséquence, la concentration de la majorité des polluants intérieurs est souvent bien plus élevée qu'à l'extérieur (Zhang et al., 1994). Initialement, les substances nocives provenant de sources extérieures, et en particulier le dioxyde de soufre et les oxydes d'azote, ont reçu une attention particulière en raison des problèmes liés à la pollution de l'air extérieur et de l'impact constaté sur les environnements intérieurs (Thompson et al., 1973; Yocom et al., 1971). Au fil des années, l'intérêt s'est étendu aux polluants spécifiques de l'intérieur tels que le radon, l'amiante, la fumée de tabac et les composés organiques volatils (Brown et al., 1994). L'augmentation du nombre de composés mesurés étant directement liée aux progrès technologique et à l'amélioration des performances des instruments analytiques. Ces dernières années, c'est principalement le formaldéhyde qui a attiré l'attention du public et de la communauté scientifique : alors que les concentrations extérieures ne dépassent généralement pas quelques  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , les concentrations intérieures de ce composé, classé comme cancérigène certain, peuvent atteindre des valeurs 100 fois plus importantes (Daily et al., 1981).

Bien que la pollution de l'air intérieur concerne des espaces clos, dont le périmètre est bien délimité, l'état des lieux de la pollution dans ces environnements n'en est cependant pas moins complexe puisque la qualité de l'air dans les bâtiments est extrêmement diverse. En effet, ces environnements se distinguent par une grande variété de polluants, provenant de l'air extérieur, émis par les occupants et leurs activités, ainsi que par une multitude de sources d'émissions présentes à l'intérieur. Ils se distinguent également par une large répartition spatio-temporelle des niveaux de concentration.

Le mode de vie actuel amène les personnes à passer la majorité de leur temps à l'intérieur, entre 80 à 90 % suivant les individus. Ce temps passé dans des milieux confinés est réparti entre le temps passé dans le logement, le lieu de travail ou l'école, les autres établissements recevant du public (ERP) et éventuellement les transports, selon qu'ils soient considérés comme des

environnements intérieurs ou non. Une enquête nationale américaine NHAPS (National Human Activity Pattern Survey) réalisée entre 1992 et 1994 auprès de plus de 9000 personnes (Klepeis et al., 2001), a permis d'estimer que les citoyens, dont le nombre augmente de plus en plus, passent en moyenne 87 % de leur temps dans des milieux confinés dont 70 % dans leur logement ; le reste du budget espace-temps journalier est réparti entre les transports et l'extérieur (Figure I - 1). Dans cette enquête, la répartition du budget espace-temps est déterminée sur l'ensemble de la population, très hétérogène (tout âge, toutes professions ...), ce qui explique le faible pourcentage du temps passé sur le lieu de travail. En France, le temps passé à l'intérieur du logement a été estimé à plus de 16h par jour lors de la campagne nationale Logements menée en France par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) (Zeghnoun and Dor, 2010).



**Figure I - 1 : Répartition du budget espace-temps moyen d'un citoyen selon l'enquête nationale américaine NHAPS (Klepeis et al., 2001).**

La qualité de l'air dans les environnements intérieurs, lieux où nous passons la majorité du temps en présence de nombreuses espèces nocives, est déterminante pour la santé humaine ainsi que pour le confort des occupants. La connaissance de l'état de la pollution de l'air dans ces lieux clos est donc primordiale dans l'évaluation de l'exposition des personnes aux contaminants de l'air. Bien que la pollution intérieure puisse provenir des échanges avec l'air extérieur, les sources d'émissions dans les bâtiments sont nombreuses et variées, ce qui complexifie la caractérisation des environnements intérieurs. Afin d'améliorer les connaissances relatives à la qualité de l'air intérieur et d'évaluer les risques liés à l'exposition aux polluants, l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) piloté par le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), a été créé en juillet 2001 en France. Depuis sa création, l'OQAI a notamment collecté de nombreuses informations lors de campagnes de mesures nationales réalisées dans les logements, les lieux de vie fréquentés par les enfants ou encore les bureaux, permettant de renseigner les substances affectant la qualité de l'air intérieur et d'établir une classification des polluants prioritaires.

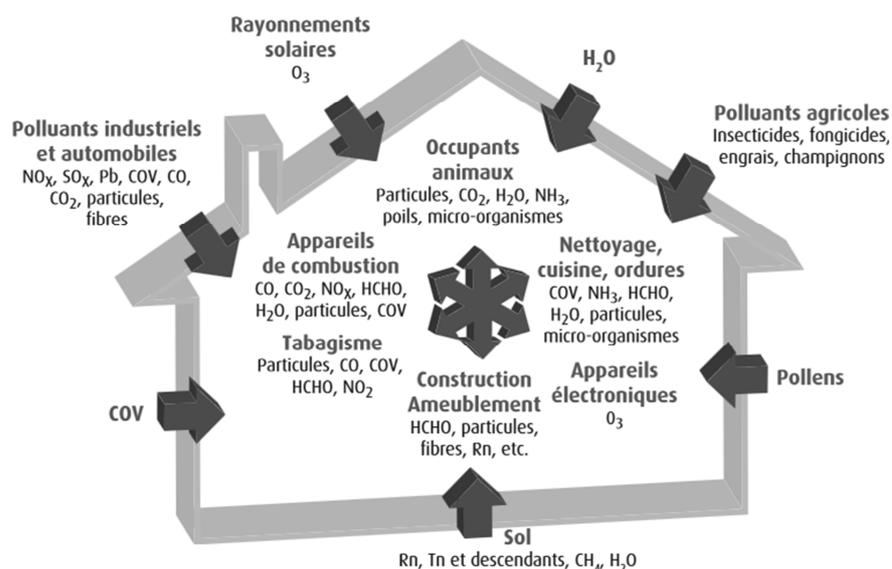
### **I.1.2. Diversité des polluants**

Les polluants rencontrés en air intérieur (Tableau I - 1) sont nombreux et de nature très variée. A côté de la contamination biologique et physique, les polluants chimiques sont prédominants à

l'intérieur des locaux (Jones, 1999). Ces contaminants peuvent provenir d'une part de l'air extérieur, par le biais des échanges non négligeables entre les deux milieux, et d'autre part des émissions directes des matériaux de constructions, d'ameublement et de décoration, ainsi que de l'activité des occupants, comme illustré par la Figure I - 2.

**Tableau I - 1: Principaux polluants intérieurs et leurs sources d'émissions majoritaires (Spengler and Sexton, 1983).**

Polluants	Sources d'émissions majoritaires
Allergènes	Poussière, animaux domestiques, insectes
Amiante	Matériaux isolants
Dioxyde d'azote	Air extérieur, combustion, gaz d'échappement
Dioxyde de carbone	Activité métabolique, combustion, gaz d'échappement
Dioxyde de soufre	Air extérieur, combustion
Formaldéhyde	Bois aggloméré, isolants, mobilier
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	Combustion, tabagisme
Microorganismes	Humain, animaux, plantes, air conditionné
Monoxyde de carbone	Combustion, tabagisme
Ozone	Réactions photochimiques
Particules	Re-suspension, tabagisme, combustion
Pollens	Air extérieur, arbres, plantes
Radon	Sols, matériaux de construction
Spores	Sols, plantes, aliments
Substances organiques	Adhésifs, solvants, matériaux de construction, combustion, peintures, tabagisme



**Figure I - 2 : Schéma représentant les différents polluants intérieurs et leurs sources (d'après le guide Construire Sain, 2011).**

Les **allergènes** sont des substances étrangères capables de déclencher une réaction allergique lorsqu'elles sont en contact avec le système immunitaire. La poussière, les animaux domestiques, et tout particulièrement le chat, constituent la principale source d'allergènes à l'intérieur. Les insectes, les moisissures, les plantes, les agents chimiques ou encore les allergènes extérieurs tels que les pollens sont d'autres causes de maladies allergiques (Carrer et al., 2001). Les **acariens**, êtres vivants microscopiques qui se trouvent dans les poussières et se nourrissant de squames de peau, sont aussi des allergènes présents en air intérieur. Ils vivent principalement dans les literies, les canapés, les tapis, la moquette et dans des lieux humides et/ou à une température supérieure à 20°C. Chez les sujets génétiquement prédisposés aux allergies, l'exposition aux allergènes de l'environnement intérieur est un facteur de sensibilisation. Les symptômes évocateurs de l'allergie comprennent la rhinite (écoulement nasal, éternuement), la conjonctivite (irritation des yeux), les éruptions cutanées, l'eczéma, et l'asthme (gêne respiratoire, sifflement, toux) (Bardana, 2001).

Les **microorganismes** (champignons, bactéries et virus) sont une part importante de la pollution biologique dans les environnements intérieurs (Husman, 1996). Les **moisissures** sont des champignons microscopiques capables de coloniser différents supports (bois, papier, tissus, produits alimentaires, ...). Leur développement est favorisé dans les pièces humides et mal ventilées. Dans les zones tempérées, plusieurs centaines d'espèces de moisissures sont présentes. Les spores de moisissures pénètrent à l'intérieur des bâtiments par les ouvertures ou sont transportés par les occupants et leurs vêtements et les matériaux contaminés. Les moisissures sont susceptibles de libérer de nombreuses substances telles que des mycotoxines ou des composés organiques volatils qui peuvent favoriser les manifestations allergiques et les irritations des muqueuses (Koskinen et al., 1999).

Les **particules** ou poussières sont constituées de matière liquide ou solide en suspension dans l'air et se composent d'un mélange de substances organiques et inorganiques. Elles peuvent provenir des activités anthropiques (automobile, combustion) ou avoir une origine naturelle naturelle (volcanisme). Une part importante de particules issue de l'air extérieur (poussières naturelles, pollens, fumées, gaz d'échappement) pénètre à l'intérieur des bâtiments par les ouvertures et le système de ventilation (Jones et al., 2000). Les activités humaines à l'intérieur des locaux, comme le tabagisme, la cuisson des aliments, le fonctionnement des appareils de chauffage, le ménage ou encore le bricolage sont des également sources d'émissions de particules (He et al., 2004). La taille des particules ingérées a une incidence directe sur leurs effets sur la santé: les particules qui pénètrent dans les voies aériennes supérieures ont un diamètre aérodynamique inférieur à 10 µm (PM10) alors que des particules plus fines, d'un diamètre inférieur à 2,5 µm (PM2.5) pénètrent profondément dans l'appareil respiratoire où elles s'accumulent et peuvent provoquer une altération de la fonction respiratoire (Oberdörster, 2000).

Les **fibres** sont désignées comme des particules allongées dont la longueur est au moins trois fois supérieure au diamètre (INRS, 2014). Elles sont de différentes nature (fibres naturelles, synthétiques ou artificielles) et peuvent être classées en fonction de leur nature chimique : fibres organiques (coton, acétate de cellulose...) ou fibres inorganiques (amiante, laines d'isolation...). Les fibres peuvent être irritantes par contact avec la peau ou les muqueuses et provoquer des allergies cutanées ou respiratoires. Selon l'Institut national de recherche et sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS), une exposition prolongée à certaines

fibres peut entraîner des cancers. La plus connue des fibres utilisée en environnement intérieur est l'**amiante**. Elle est classée comme cancérigène certain par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC), et depuis janvier 1997 tout produit contenant de l'amiante est interdit en France. Pourtant des millions de mètres carrés de matériaux en contenant sont encore en place dans certains bâtiments, appareils et installations, c'est pourquoi la réglementation impose des mesures très strictes de prévention et de protection en raison des risques importants en lien avec l'exposition à l'amiante.

Le **radon** est un gaz radioactif, inodore, incolore et d'origine naturelle. Il est le polluant radioactif le plus important en air intérieur. Il est issu de la désintégration de l'uranium et du radium, naturellement contenu dans le sol et tout particulièrement dans les régions granitiques, volcaniques et uranifères. En France, ces régions concernent la Bretagne, les Vosges, le Massif Central et la Corse. Le radon diffuse dans l'air à partir des émanations du sol, il pénètre dans les bâtiments à travers les failles d'étanchéité et se retrouve, par effet de confinement, à des concentrations élevées à l'intérieur des bâtiments (Baysson et al., 2004). Il est alors potentiellement inhalé et se dépose dans les poumons. Le radon est classé cancérigène pulmonaire certain par le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer), il constitue la part la plus importante d'exposition aux rayonnements naturels reçus par l'homme en France et dans le monde. Selon le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, le nombre annuel de décès par cancer du poumon attribuable à l'exposition domestique du radon en France métropolitaine varie entre 1200 à 2900.

Le **dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>** est un composé inorganique gazeux, incolore et inodore. Il est présent à l'état naturel dans l'atmosphère et est notamment produit lors de la respiration des organismes vivants. Il est d'autre part consommé par les végétaux lors de la photosynthèse. Le dioxyde de carbone est également le principal produit de combustion des énergies fossiles (Ludwig et al., 2003) telles que le charbon, le gaz naturel et le pétrole, ainsi que des matières organiques. Selon l'ANSES, sa concentration à l'intérieur des bâtiments en France est comprise entre 350 et 2500 ppm (ANSES, 2013) et varie selon l'occupation et le taux de renouvellement d'air (Seppänen et al., 1999). Le dioxyde de carbone n'est pas considéré comme un polluant en tant que tel mais sa concentration constitue un paramètre de confort de la qualité de l'air dans les environnements intérieurs. Sa mesure est un indicateur significatif du confinement de l'air, fondement de la réglementation concernant l'aération des bâtiments (norme NF-EN 13779, 2007; Décret n°2012-14, 2012) qui sera décrite par la suite dans le paragraphe II.1.

Le **monoxyde de carbone CO** est un gaz toxique inodore et incolore formé lors de la combustion incomplète de matière carbonée. Il est le polluant responsable du plus grand nombre d'intoxications aiguës en France. Cette molécule se fixe sur l'hémoglobine du sang à la place de l'oxygène provoquant ainsi une intoxication chez l'individu exposé. Ses conséquences sur la santé dépendent de la durée d'exposition et de la concentration en CO inhalée : il entraîne de manière croissante des maux de tête, des nausées, des difficultés respiratoires et dans des cas extrêmes une perte de connaissance causant la mort par asphyxie. Le monoxyde de carbone serait responsable de l'intoxication de 6000 personnes chaque année avec toutefois une diminution du nombre de décès au niveau national, de près de 300 cas par an à la fin des années 1970 à une centaine par an depuis 2004, selon l'Institut National de prévention et d'éducation pour la santé (INPES). Il est par conséquent la cause domestique principale de mortalité accidentelle par intoxication en France. Les

sources rencontrées en air intérieur concernent les appareils de combustion endommagés, mal raccordés ou mal entretenus, les gaz d'échappement de moteur de voiture (contribution de l'air extérieur ou garage attenant à l'habitation) et le tabagisme.

Les **oxydes d'azote NO<sub>x</sub>** regroupent le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub>. Le monoxyde d'azote est produit par l'oxydation du diazote de l'air lors de combustion à haute température. Le dioxyde d'azote, gaz soluble dans l'eau, de couleur rouge/brune et d'odeur caractéristique, est quant à lui formé par oxydation de NO avec l'oxygène ou l'ozone présents dans l'air. Dans les environnements intérieurs, les sources de combustion pouvant entraîner la formation d'oxydes d'azote sont les systèmes de chauffage (cheminées à foyer ouvert, poêle à bois, chaudière au gaz), les chauffe-eau, les cuisinières au gaz ou encore le tabagisme. Ce sont des gaz irritants et toxiques pour les voies respiratoires (Belanger et al., 2006).

Le **dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>** est un gaz incolore, soluble dans l'eau et d'odeur caractéristique. Il est principalement émis à l'extérieur et provient de la combustion de combustibles fossiles contenant du soufre (centrales thermiques, installation de combustion industrielle comme les incinérateurs, véhicules à moteur diesel) et pénètre peu dans les environnements intérieurs. L'inhalation du dioxyde de soufre porte principalement atteinte au système respiratoire. Il est absorbé par les muqueuses des voies respiratoires pouvant entraîner des irritations et des difficultés respiratoires.

L'**ozone O<sub>3</sub>** est un gaz incolore, irritant, ayant une odeur caractéristique à forte concentration. La concentration d'ozone en environnement intérieur dépend principalement de la concentration extérieure et du taux de renouvellement d'air de la pièce, l'ozone est notamment consommé par réaction chimique avec les COV (Weschler, 2000). Toutefois, des sources intérieures générant de l'ozone ont été identifiées dans des études relatives aux émissions de matériels de bureau comme les ordinateurs, les imprimantes, et les photocopieurs (Destailats et al., 2008; Lee et al., 2001) ainsi que certains purificateurs d'air (Hubbard et al., 2005). L'ozone est un composé nocif pour les voies respiratoires, même à de très faibles concentrations, puisqu'il provoque une hypersensibilité bronchique entraînant une inflammation des tissus respiratoires. Nocif, et ce même à de très faibles concentrations, l'ozone provoque des effets sur les tissus respiratoires.

La **fumée de tabac environnementale (FTE)** peut être considérée comme un polluant à part entière et parfois même comme probablement le contaminant majeur de l'air intérieur (Law and Hackshaw, 1996). Elle se compose principalement de la fumée directement émise par la combustion de la cigarette (courant secondaire), la fumée exhalée par le fumeur (courant primaire) étant une composante mineure. En effet, la composition des fumées primaires et secondaires est sensiblement similaire mais la concentration des produits chimiques contenus dans la fumée secondaire est plus importante puisque la combustion est incomplète. La FTE est une substance hétérogène, elle est composée de nombreuses substances parmi lesquels la nicotine, le monoxyde de carbone, le formaldéhyde, les oxydes d'azote, etc...

Les **composés organiques volatils (COV)** représentent le groupe de polluants le plus important. Ils sont majoritairement présents dans les environnements intérieurs à des teneurs élevées puisqu'ils sont très utilisés dans la fabrication de matériaux d'aménagement et de décoration (peinture, vernis, colles, bois agglomérés, moquette, ...). En effet, certaines études font état de plus

de 300 COV différents identifiés dans les environnements intérieurs (Edwards et al., 2001). Ces espèces chimiques ont, de plus, des effets néfastes reconnus pour l'Homme (Mølhave, 1991). Les activités humaines comme le tabagisme, les activités de nettoyage et de bricolage contribuent également à l'émission de ces composés. Les composés organiques volatils rassemblent des composés chimiques gazeux essentiellement constitués de carbone et d'hydrogène et éventuellement d'hétéroatomes comme l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore ou d'halogènes, ayant pour point commun une volatilité importante à température ambiante, liée à leur température d'ébullition relativement faible. Les COV comprennent un large éventail de composés appartenant à des familles chimiques différentes telles que les hydrocarbures aliphatiques (alcanes) et leurs dérivés cycliques (cyclo-alcanes), les hydrocarbures aromatiques composés d'au moins un cycle de six atomes de carbones appelé noyau aromatique (benzène, toluène) et les hydrocarbures substitués (aldéhydes, cétones). Ces composés gazeux peuvent être classés en différentes sous-catégories suivant leur capacité à se volatiliser. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), qui définit un COV comme un composé ayant un point d'ébullition compris entre 50 et 260°C, a d'ailleurs établi une classification de ces composés selon la norme NF ISO 16000-6 :

- Les composés organiques volatils (COV) sont définis comme des composés organiques dont le point d'ébullition se situe entre 50 à 100°C et 240 à 260 °C.
- Les composés organiques semi-volatils (COSV) sont des composés organiques dont le point d'ébullition se situe entre 240 à 260 °C et 380 à 400 °C. Les COSV sont des composés plus lourds, non volatils à température ambiante, mais volatils au contact d'une source chaude, comme un radiateur dans l'environnement intérieur. Ces composés vont se volatiliser au contact de cette source de chaleur et se recondenser avec les particules de l'air ambiant.
- Les composés organiques très volatils sont des composés organiques dont le point d'ébullition se situe entre < 0°C et 50 à 100°C.

### **I.1.3. Emissions et sources**

L'air extérieur permet, par aération et/ou ventilation, le renouvellement de l'air intérieur et ainsi l'élimination d'une partie des polluants émis, mais contribue également à l'apport de polluants issus de sources extérieures. La pollution atmosphérique urbaine est la source principale de pollution extérieure, elle reflète l'activité économique et les conditions météorologiques locales. Les émissions automobiles (trafic routier), industrielles (industrie pétrolière, textile, ...) et liées au chauffage en zone urbaine constituent une source importante de dioxyde d'azote et de composés aromatiques (Esplugues et al., 2010; Guo et al., 2003). La contribution des sources d'émissions extérieures dépend de la localisation de l'environnement intérieur (proximité d'une source), des conditions météorologiques ainsi que des paramètres de ventilation et d'aération du bâtiment (Blondeau et al., 2005). Certains aérocontaminants biologiques proviennent également de l'air extérieur : l'infiltration des pollens, qui sont des particules relativement volumineuses, et des champignons microscopiques d'origine extérieure, dépend des habitudes d'aération et des dispositifs de ventilation.

A l'intérieur, les sources de polluants chimiques sont très nombreuses (Namiesnik et al., 1992) puisque ces substances chimiques entrent dans la composition de la majorité des matériaux de construction et de décoration et des produits de consommation, desquels elles se dégagent naturellement. Les sources de pollution concernent également les activités des occupants, de durée

variable (quotidiennes, ponctuelles ou périodiques), telles que le chauffage, la cuisson des aliments, le ménage, les activités de bricolage, le tabagisme, ... Le Tableau I - 2 regroupe les sources d'émissions majoritaires caractérisées dans les environnements intérieurs et essentiellement dans les logements. Afin de déterminer la contribution des différentes sources sur la qualité de l'air intérieur, leurs émissions sont majoritairement mesurées lors d'études en chambre environnementale. Ces études s'intéressent tout particulièrement aux concentrations en composés organiques volatils dans le cas des matériaux de construction et d'aménagement et s'étendent aux autres polluants (particules, NO<sub>2</sub>, CO) lorsque les sources impliquent des phénomènes de combustion (Tableau I - 2).

**Tableau I - 2 : Récapitulatif des principales sources d'émission de polluants identifiées en intérieur.**

Sources d'émissions	Emissions caractérisées	Références
Dérivés du bois (panneaux contreplaqués, stratifiés...)	Formaldéhyde et autres COV	Brown, 1999
Peintures	Aldéhydes	Chang and Guo, 1998
Revêtements textiles (moquettes)	Aldéhydes, BTEX	Katsoyiannis et al., 2008
Vernis	Formaldéhyde et autres COV	Howard et al., 1998
Colles et adhésifs	Toluène, styrène et alcanes	Girman et al., 1986
Livres, journaux, magazines	Toluène (encre) et autres COV	Caselli et al., 2009
Combustion de biomasse	Particules, CO, COV, aldéhydes	Hedberg et al., 2002
Combustion de gaz	NO <sub>2</sub>	Brown et al., 2004
Cuisson des aliments	BTEX, alcanes	Tsai et al., 2003
Tabagisme	Aromatiques polycycliques et COV	Baek and Jenkins, 2004
Bougies et encens	PM, CO, NO, SO <sub>2</sub> , COV	Jetter et al., 2002
Produits d'entretien	COV	Sack et al., 1992
Désodorisants	COV	Jo et al., 2008
Equipements électroniques	COV, O <sub>3</sub> , PM <sub>10</sub>	Lee et al., 2001

Certaines sources, auxquelles les habitants ne peuvent se soustraire, émettent de façon continue pendant quelques jours à quelques mois, voire même quelques années. Elles concernent essentiellement le bâtiment et ses matériaux de construction et de décoration comme les différents matériaux d'isolation, les produits dérivés du bois (panneaux de contreplaqués), les revêtements ou encore les peintures. Les différents équipements qui composent le logement (mobilier, chauffage, installations sanitaires) ainsi que le métabolisme humain et animal (production de CO<sub>2</sub>, de vapeur d'eau, de particules vivantes comme les bactéries et les virus, d'odeurs, d'allergènes...) sont également des sources intérieures qui émettent en continu.

Les autres sources, relatives aux pratiques des occupants, émettent quant à elles de façon discontinue. Certaines correspondent à une utilisation épisodique, comme le bricolage. Devenu un phénomène social encouragé par l'extension du marché des produits et matériels mis à la disposition du public, le bricolage engendre des nuisances et des risques, à court comme à long terme, dus à l'utilisation intensive de solvants. Des émissions présentent une fréquence quotidienne, telles que la

cuisson et le chauffage : les gaz émis sont principalement CO, NO<sub>x</sub> et, en moindre quantité, d'autres polluants gazeux (SO<sub>2</sub>, aldéhydes, hydrocarbures aromatiques) et particulaires. On peut citer aussi l'utilisation de déodorants et de laques qui génèrent une variété de composés organiques (solvants oxygénés de type alcool, esters, hydrocarbures aliphatiques et aromatiques...). Les produits ménagers utilisés pour l'entretien des sols, des bois, des vitres, des fours, les désodorisants ou les insecticides génèrent également des espèces variées de nature organique. Ils sont de plus en plus utilisés sous forme d'aérosols (très fines gouttelettes). Le tabagisme engendre un ensemble complexe de plusieurs milliers de composés gazeux et particulaires. La phase gazeuse est de nature à la fois minérale (CO, NO, NO<sub>2</sub>, ammoniac) et organique (nicotine, aldéhydes, benzène,...).

Les émissions des matériaux sont influencées par différents paramètres tels que leur composition ou leur âge. En effet, les niveaux de COV émis après des travaux de rénovation diminuent progressivement avec le temps, de manière rapide dans les premiers jours puis beaucoup plus lentement par la suite (Brown, 2002). Les interactions possibles entre les polluants et les surfaces du fait de la capacité d'adsorption et de désorption des matériaux présents dans les milieux clos, influencent également la concentration intérieure en composés émis. En effet, les moquettes et les autres revêtements textiles sont considérés comme des « puits » pour les COV (Sollinger et al., 1993). Les résidus issus de la fumée de tabac sont par exemple susceptibles de se déposer et de s'adsorber sur les surfaces et dans la poussière, ils sont ensuite progressivement réémis dans la phase gazeuse, ou réagissent avec les oxydants et d'autres composés de l'environnement pour produire des polluants secondaires (Matt et al., 2011). Par ailleurs, les phénomènes de diffusion au travers du matériau et de la surface régissent les émissions des composés, c'est pourquoi l'augmentation de vitesse de l'air à la surface des matériaux favorise les émissions (Topp et al., 2001).

La diminution des sources de polluants en intérieur est le meilleur moyen de lutter contre la pollution intérieure mais elle n'est pas aisée puisque les sources sont nombreuses et diverses. Dans ce cas, la ventilation, qu'elle soit naturelle ou mécanique, est indispensable pour maintenir une bonne qualité de l'air et limiter l'impact sur la santé humaine. En effet, Fisk et al. ont montré en 2009 une corrélation significative entre l'occurrence de symptômes liés au cas particulier du syndrome des bâtiments malsains et la diminution du taux de ventilation (Fisk et al., 2009).

## **I.2. Niveaux de concentration rencontrés dans les différents environnements intérieurs**

La majorité des études visant à définir les niveaux de concentration en polluants de l'air intérieur concernent l'identification et la quantification des composés organiques volatils, considérés comme les substances prioritaires. D'autres polluants tels que le monoxyde de carbone, les particules ou encore le radon sont également privilégiés dans certaines études. Les campagnes de mesures sont réalisées à différentes échelles (internationales, européennes, nationales ou régionales) et concernent différents types d'environnement (logements, bureaux, écoles et crèches, centres commerciaux...). Les tableaux ci-dessous présentent, de manière non exhaustive, différentes études relatives à la mesure des polluants de l'air intérieur dans différents environnements. Ces quelques études ont été sélectionnées selon leur importance (nombre de bâtiments échantillonnés, de polluants) et leur diversité (type de bâtiments, échelle, localisation). Le Tableau I - 3 concerne les

logements, le Tableau I - 4 présentent les études réalisées dans les bureaux, le Tableau I - 5 présentent celles réalisées dans les écoles et crèches alors que le Tableau I - 6 concerne les autres établissements recevant du public. Des études relatives à l'évaluation de l'exposition individuelle, qui concernent donc plusieurs environnements, aussi bien les bâtiments, les transports ou l'extérieur, sont présentées dans le Tableau I - 7.

**Tableau I - 3 : Etudes sur la qualité de l'air intérieur réalisées dans les logements (n : nombre d'échantillons).**

Etude	Années	Localisation	n	Paramètres mesurés	Références
Sakai et al., 2004	1998	Japon Suède	64	Formaldéhyde, NO <sub>2</sub> , 6 COV chlorés	Sakai et al., 2004
VESTA	1998- 2000	France	110	Formaldéhyde, acétaldéhyde, PM <sub>2,5</sub> , NO <sub>x</sub> , acariens	Zmirou and Gauvin, 2002
Clarisse et al., 2003	2001	France (Paris)	61	6 aldéhydes	Clarisse et al., 2003
RIOPA (Relationship between Indoor, Outdoor and Personal Air	2001- 2008	États-Unis	279	PM <sub>2,5</sub>	Meng et al., 2009
Gilbert et al., 2005	2002	Canada	59	Formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine	Gilbert et al., 2005
Campagne nationale dans les logements français	2003- 2005	France	567	20 COV, CO, CO <sub>2</sub> , PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>10</sub> , allergènes, radioactivité	OQAI, 2007
AIRMEX (European Indoor Air Monitoring and Exposure assessment)	2003- 2008	Europe (11 pays)	103	23 COV	Geiss et al., 2011
Campagne mesure logements Strasbourg	2004- 2005	France (Strasbourg)	162	Aldéhydes	Marchand et al., 2008
Relation entre [COV] et asthme	2009 - 2010	Detroit (USA)	126	56 COV	Chin et al., 2014

**Tableau I - 4 : Etudes sur la qualité de l'air intérieur réalisées dans les bureaux (n : nombre d'échantillons).**

Etude	Années	Localisation	n	Paramètres mesurés	Références
BASE (Building Assessment Survey and Evaluation)	1994- 1998	États-Unis	100	25 COV, PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>10</sub> , radon, bioaérosols, CO, CO <sub>2</sub>	Womble et al., 1995
Campagne nationale dans les bureaux	2001- 2015	France	500	20 COV, PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>10</sub> , fibres minérales, amiante, endotoxines, allergènes, radioactivité	OQAI, 2015

**Tableau I - 5 : Etudes sur la qualité de l'air intérieur réalisées dans les écoles et crèches (n : nombre d'échantillons).**

Etude	Années	Localisation	n	Paramètres mesurés	Références
AIRMEX (European Indoor Air Monitoring and Exposure assessment)	2003-2008	Europe (11 pays)	182	23 COV	Geiss et al., 2011
Campagne nationale dans les écoles et crèches	2009-2011	France	310	Benzène, formaldéhyde, confinement	Michelot et al., 2013
Campagne nationale dans les écoles	2011-2015	France	300	COV, CO <sub>2</sub> , PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>10</sub> , allergènes, radioactivité	OQAI, 2015
Mesure dans les écoles	2010-2011	France (6 villes)	108	PM <sub>2,5</sub> , NO <sub>2</sub> , formaldéhyde, acetaldehyde, acroléine	Annesi-Maesano et al., 2012

**Tableau I - 6 : Etudes sur la qualité de l'air intérieur réalisées dans les autres établissements recevant du public (n : nombre d'échantillons).**

Etude	Années	Localisation	n	Paramètres mesurés	Références
Mesure dans les centres commerciaux	1999	Hong Kong	9	CO <sub>2</sub> , CO, hydrocarbures, formaldéhyde, PM <sub>10</sub> , bactéries	Li et al., 2001
Restaurants, bureaux, logements	1994-1995	Corée	18	Particules, CO, CO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , COV	Baek et al., 1997
Boston Exposure Assessment in Microenvironments (BEAM)	2003-2005	États-Unis (Boston)	160	16 COV	Loh et al., 2006
Mesures dans les espaces publics	2004-2005	France (Strasbourg)	7	Aldéhydes	Marchand et al., 2006

**Tableau I - 7 : Etudes concernant l'exposition individuelle dans différents environnements intérieurs (n : nombre d'échantillons).**

Etude	Années	Localisation	n	Paramètres mesurés	Références
Air pollution exposure in European cities - EXPOLIS	1996-1998	Europe (6 pays)	500	30 COV, CO, NO <sub>2</sub> , PM <sub>2,5</sub>	Jantunen, 1999
Exposition individuelle travailleurs parisiens	1999-2000	France (Paris)	62	PM <sub>2,5</sub> , NO <sub>2</sub>	Mosqueron et al., 2002

La disparité des différentes études relatives à la mesure de la pollution intérieure, tant en termes de polluants considérés que de diversité des environnements de mesures (type de bâtiment et localisation), reflète la complexité d'évaluation de la qualité de l'air dans les environnements intérieurs. Sarigiannis et al., 2011 ont d'ailleurs publié un récapitulatif des différentes données européennes disponibles entre 1990 et 2008 concernant la mesure des principaux composés organiques (benzène, toluène, xylènes, styrène, acétaldéhyde, formaldéhyde, naphthalène, limonène,  $\alpha$ -pinène et ammoniaque). Des différences significatives d'émissions de ces composés selon les pays, corrélées avec la situation géographique, le mode de vie ou l'environnement, ont été

mises en évidence. Les concentrations en formaldéhyde, qui varient entre 10 et 50  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , sont par exemple plus importantes dans le nord de l'Europe, et tout particulièrement au domicile, ce qui s'explique par la différence des habitudes de ventilation en relation avec la différence de climat entre cette région et les zones situées plus au sud.

Dans ce contexte, l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) a officiellement été créé en France en 2001. Son programme s'inscrit dans une thématique de prévention « bâtiment et santé » et vise à mettre en place des collectes permanentes de données sur les polluants présents dans les différents environnements intérieurs afin d'améliorer les connaissances relatives à l'exposition de la population. La première campagne de mesure nationale dans les logements, lieu où l'on passe la majorité du temps, réalisée en France par l'OQAI entre 2003 et 2005 dans 567 résidences réparties sur 50 départements et 74 communes (OQAI, 2007), constitue ainsi un état des lieux représentatif de la qualité de l'air intérieur à l'échelle nationale. Les concentrations des différents polluants mesurées lors de cette étude sont présentées dans les Tableau I - 8, Tableau I - 9 et Tableau I - 10.

**Tableau I - 8: Concentrations médianes et 95<sup>ème</sup> percentile en COV ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) mesurées dans les logements français lors de la campagne de mesure de l'OQAI (OQAI, 2007).**

	Composés	Médiane	95 <sup>ème</sup> percentile	Ratio I/E	% Ratios I/E $\geq 1$
<b>Aldéhydes</b>	Acétaldéhyde	11,6	30,0	8,9	99,6
	Acroléine	1,1	3,4	3,6	98,1
	Formaldéhyde	19,6	46,6	10,3	100
	Hexaldéhyde	13,6	50,1	27,2	100
<b>Hydrocarbures</b>	Benzène	2,1	7,2	1,9	90,9
	1,4-dichlorobenzène	4,2	150	2,3	95,6
	Ethylbenzène	2,3	15,0	2,3	95,6
	n-décane	5,3	53,0	2,8	94,4
	n-undécane	6,2	72,4	3,4	94,1
	Styrène	1,0	2,7	2,5	95,2
	Tétrachloroéthylène	1,4	7,3	1,2	77,1
	Toluène	12,2	82,9	3,5	96,2
	Trichloroéthylène	1,0	7,3	1,0	68,4
	1,2,4-triméthylbenzène	4,1	21,2	2,9	95,9
	m/p-xylène	5,6	39,7	2,3	92,5
	o-xylène	2,3	14,6	2,1	92,1
	<b>Ethers de glycol</b>	2-butoxyéthanol	1,6	10,3	4,0
2-butoxy-éthylacétate		<LD	<LD	1,0	2,5
1-méthoxy-2-propanol		1,9	17,5	3,8	84,4
1-méthoxy-2-propylacétate		<LD	2,3	1,0	22,1

Ratio I/E : Rapport des concentrations médianes intérieures et extérieures.

LD : Limite de détection.

**Tableau I - 9: Concentrations en monoxyde de carbone (ppm) mesurées dans les pièces principales des logements français lors de la campagne nationale de l'OQAI (OQAI, 2007).**

	Médiane	95 <sup>ème</sup> percentile
Moyenne glissante sur 15 minutes	2,9	15,3
Moyenne glissante sur 30 minutes	2,7	14,3
Moyenne glissante sur 1 heure	2,0	13,1
Moyenne glissante sur 8 heures	0,5	6,3

**Tableau I - 10: Concentrations en particules et radon dans les logements français mesurées lors de la campagne nationale de l'OQAI (OQAI, 2007).**

	Unité	Pièce	Médiane	95 <sup>ème</sup> percentile
PM <sub>10</sub>	µg.m <sup>-3</sup>	Séjour	31,3	182,0
PM <sub>2,5</sub>	µg.m <sup>-3</sup>	Séjour	19,1	132,0
Radon	Bq.m <sup>-3</sup>	Chambres	31,0	220,0
		Autres pièces	33,0	194,0

Cette étude a démontré que les composés organiques volatils sont présents en quantité importante en air intérieur, la fréquence d'apparition de ces composés dans les logements français investigués variait entre 2,3 et 100% avec des concentrations médianes comprises entre 1,0 et 19,5 µg.m<sup>-3</sup> (OQAI, 2007). De manière générale, les aldéhydes et les hydrocarbures aromatiques sont les composés les plus fréquents et présentent des concentrations élevées avec des rapports de concentrations entre l'intérieur et l'extérieur importants, ce qui signifie que ces composés sont émis par des sources intérieures. Les mesures démontrent l'omniprésence des aldéhydes à des concentrations plus importantes, puisqu'ils sont observés dans 99,4 à 100% des habitations. Le formaldéhyde et le benzène sont notamment retrouvés respectivement à plus de 19,6 µg.m<sup>-3</sup> et 2,1 µg.m<sup>-3</sup> dans 50% des logements et à des concentrations de plus de 46,6 µg.m<sup>-3</sup> et 7,2 µg.m<sup>-3</sup> dans 5% des logements. Les composés organiques volatils totaux sont détectés à des concentrations plus élevées en intérieur par rapport aux concentrations mesurées à l'extérieur (ratio I/E ≥ 1) dans la majorité des logements. En effet, 70% des COV mesurés se trouvent dans plus de 90% des logements à des teneurs supérieures en intérieur qu'en extérieur (jusqu'à 100% pour le formaldéhyde et l'hexaldéhyde) avec des ratios intérieur/extérieur allant de 1,0 à 27,2. Ces résultats confirment la présence de sources d'émission significatives de composés organiques volatils dans les logements français. Les mesures réalisées entre 2004 et 2005 à Strasbourg par Marchand et al., 2008 montrent également que le formaldéhyde et l'acétaldéhyde sont les principaux COV présents en intérieur, avec des concentrations médianes en acétaldéhyde équivalentes (11,7 µg.m<sup>-3</sup>) mais des valeurs en formaldéhyde plus élevées (28,8 µg.m<sup>-3</sup>). Dans les espaces publics, des concentrations en formaldéhyde beaucoup plus importantes (62 µg.m<sup>-3</sup>) ont par exemple été mesurées dans les bibliothèques, en lien avec l'ancienneté de l'établissement et la présence importante de livres anciens (Marchand et al., 2006). A l'échelle européenne, la campagne de mesure AIRMEX visant à mesurer 23 COVs dans différents logements, écoles et lieux publics de 11 villes fournit des concentrations sensiblement similaires à la campagne réalisée par l'OQAI pour les polluants considérés et ne montre pas de différence significative entre les mesures réalisées dans les logements et les écoles. Il est cependant possible de noter que les rapports entre les concentrations

intérieures et extérieures déterminées lors de la campagne française sont deux fois supérieures aux ratios obtenus lors de la campagne européenne. Les concentrations en composés organiques volatils étaient donc plus importantes en extérieur lors de l'étude AIRMEX, ceci s'explique par le fait que l'étude AIRMEX s'intéressait tout particulièrement aux environnements urbains. Cette remarque permet de souligner l'importance de mesurer en parallèle la qualité de l'air extérieur afin de déterminer son influence sur l'intérieur.

Les niveaux en monoxyde de carbone mesurés lors de cette campagne nationale sont relativement faibles dans les différentes pièces des logements. Dans certains logements, des valeurs plus élevées ont été mesurées selon la durée d'exposition : les concentrations en CO diminuent lorsque le temps de mesure augmente, traduisant la présence d'émissions ponctuelles visibles sur des temps courts, mais non identifiables pour des valeurs moyennées sur le long terme. Ceci traduit bien les lacunes pouvant résulter de prélèvements accumulés et moyennés qui ne permettent pas d'identifier des épisodes de pollution brefs.

Dans la moitié des logements sondés, les concentrations en particules,  $PM_{2,5}$  et  $PM_{10}$  sont respectivement supérieures à  $19,1 \mu\text{g.m}^{-3}$  et à  $31,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Dans 5% des logements, les valeurs dépassent  $132 \mu\text{g.m}^{-3}$  de  $PM_{2,5}$  et  $182 \mu\text{g.m}^{-3}$  de  $PM_{10}$ . Concernant le radon, les concentrations mesurées dans les différentes pièces des logements sont homogènes, elles sont supérieures à  $32 \text{Bq.m}^{-3}$  dans 50% des habitations et dépassent les  $200 \text{Bq.m}^{-3}$  dans 5% des logements sondés.

Les paramètres de confort (température, humidité relative, concentration en dioxyde de carbone) permettant d'évaluer la qualité de l'air intérieur ont également évalués lors de cette campagne de mesure. Les conditions médianes de température et d'humidité relative des logements français lors de la campagne de l'OQAI sont de  $21^\circ\text{C}$  et 49% d'humidité relative. Les concentrations hebdomadaires moyennes en dioxyde de carbone dans les logements sont de 756 ppm, des valeurs glissantes sur 1 heure dépassent les 1689 ppm. Dans 5% des logements, la concentration moyenne en  $\text{CO}_2$  dépasse 1484 ppm avec des valeurs horaires pouvant dépasser les 4449 ppm, ce qui traduit un problème de confinement dû à un mauvais renouvellement de l'air.

### **I.3. Effets de l'exposition à la pollution intérieure**

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) attire l'attention des politiques et du grand public sur l'impact sanitaire de la dégradation de la qualité de l'air intérieur depuis le début des années 1980. Selon un rapport de la Commission Européenne « Directorate-General for Health & Consumers » de 2011 (European Commission, 2011), deux millions d'années de vie en bonne santé seraient perdues chaque année en raison d'une médiocre qualité de l'air intérieur dont 60 % correspondent à des maladies cardiovasculaires et 35 % aux maladies respiratoires, à l'asthme et au cancer du poumon. Au total, deux tiers de l'impact sanitaire de la qualité de l'air intérieur serait causé par l'exposition aux particules fines. L'impact sanitaire lié à la pollution intérieure est donc important d'autant plus qu'elle concerne l'ensemble de la population, et plus particulièrement les personnes sensibles et fragiles, telles que les enfants et les personnes âgées, ou celles ayant des prédispositions allergiques.

L'effet d'un polluant sur la santé résulte à la fois de sa nocivité, de sa concentration, de la durée d'exposition et de la manière dont ce polluant rentre en contact avec l'organisme. Le contact peut se faire aussi bien par voie respiratoire, cas le plus fréquent en matière de pollution intérieure, par voie cutanée, et plus rarement par ingestion. Enfin, la prédisposition individuelle, génétique ou acquise, peut influencer les conséquences de l'exposition aux polluants. A l'inverse d'intoxications aiguës, une exposition prolongée à des concentrations faibles en polluant (exposition chronique) constitue un risque non négligeable. L'impact sur la santé des espèces nocives présentes en intérieur est très varié compte tenu du nombre important de composés. Les symptômes relatifs à une exposition aiguë aux polluants de l'air intérieur correspondent à une irritation de la peau et des muqueuses, des céphalées, des nausées allant jusqu'à une perte de connaissance pouvant entraîner la mort dans le cas d'intoxication au monoxyde de carbone. Les conséquences d'une exposition chronique regroupent quant à elles des pathologies respiratoires, neurologiques ou cardio-vasculaires ainsi que des risques de cancers. Généralement, les troubles ressentis sont bénins, car, dans la plupart des cas, les temps de contact avec les substances nocives sont courts et rares. La qualité de l'air intérieur peut aussi être à l'origine de pathologies comme l'asthme, le syndrome des bâtiments malsains ou encore le syndrome d'hypersensibilité chimique multiple, comme expliqué ci-après.

La qualité de l'air intérieur joue notamment un rôle important sur la sensibilisation aux allergènes des jeunes enfants et entraîne l'apparition de manifestations allergiques (eczéma, dermatite atopique, allergies alimentaires et respiratoires). Les **allergies** respiratoires provoquées par les pneumallergènes sont au premier rang des maladies chroniques de l'enfant. La rhinite allergique, qui résulte d'une réaction immunitaire anormale, est caractérisée par une obstruction nasale, des écoulements et des éternuements. Cette rhinite évolue souvent en asthme, pathologie responsable de près de 2000 décès par an en France. L'**asthme**, maladie chronique respiratoire, se caractérise par une inflammation plus ou moins importante des voies respiratoires (bronches et bronchioles) et se traduit par une difficulté à respirer, un essoufflement, une respiration sifflante ou une sensation d'oppression. Certaines études soulignent un lien entre l'exposition à des taux élevés de composés organiques volatils et l'aggravation des symptômes asthmatiques : Wieslander et al., 1996 ont montré les relations probables entre l'asthme et les émissions de surfaces intérieures nouvellement peintes fortement impactées par les concentrations en formaldéhyde. Un lien entre l'exposition à des hydrocarbures majoritaires tels que le benzène, le toluène et l'éthylbenzène et l'apparition de crise d'asthme est évoqué dans de nombreuses études (Arif and Shah, 2007; Delfino et al., 2003; Rumchev, 2004).

Le **syndrome des bâtiments malsains** ou Sick Building Syndrome (SBS) est défini comme une réaction de la majorité des occupants d'un immeuble à leur environnement intérieur. Cette réaction ne peut pas être directement reliée à des causes évidentes comme une exposition excessive à un contaminant connu ou une défectuosité du système de ventilation. Les symptômes les plus communs du SBS sont présentés dans le Tableau I - 11 (Redlich et al., 1997), ils sont généralement peu spécifiques et dépendent du bâtiment occupé. Les personnes qui développent le SBS voient généralement leurs symptômes disparaître lorsqu'elles quittent le bâtiment incriminé. Ce concept de syndrome des bâtiments malsains est apparu à la suite d'observations de symptômes non spécifiques en lien avec l'occupation temporaire des bureaux sans que des causes précises puissent être identifiées. Les facteurs à l'origine de ces troubles semblent être multiples. Pendant longtemps, l'exposition aux composés organiques volatils était pressentie comme la cause principale de SBS, sur

la base de résultats d'études en chambre expérimentale dans lesquelles des individus exposés à des mélanges de COV présentaient les symptômes fréquemment associés au SBS (Mølhave et al., 1986). D'autres études n'ont par la suite pas été capables de relier directement l'exposition aux COV avec le SBS, qui n'apparaissent donc pas comme la cause principale de cette pathologie (Sundell et al., 1993). Les origines supposées du SBS sont de natures variées et peuvent être associées à des facteurs biologiques ou particuliers (Harrison et al., 1992), à la ventilation (Bourbeau et al., 1997), aux paramètres de confort tels que la température, le taux d'humidité de l'air, l'éclairage ou l'acoustique et probablement des facteurs psychologiques (Bachmann and Myers, 1995).

**Tableau I - 11 : Symptômes les plus fréquents du syndrome des bâtiments malsains (Redlich et al., 1997).**

---

**Irritation des muqueuses**

Irritation des yeux, irritation de la gorge, toux

---

**Effets neurotoxiques**

Migraine, fatigue, manque de concentration

---

**Symptômes respiratoires**

Essoufflement, toux, respiration sifflante

---

**Symptômes cutanés**

Eruptions cutanées, démangeaisons, peau sèche

---

**Autres**

Troubles de perception des odeurs

Troubles visuels

---

Le **Syndrome d'HyperSensibilité Chimique Multiple** ou Multiple Chemical Sensitivity (MCS), décrit dès les années 1950, se caractérise par une réponse reproductible et chronique à de multiples substances chimiques, et éventuellement d'origine biologique, présentes dans l'environnement intérieur (Labarge and McCaffrey, 2000). Les patients atteints par ce syndrome présentent une sensibilité extrême aux produits chimiques du quotidien (produits de nettoyage, cosmétiques, ...) provoquant une altération considérable de leur qualité de vie. Les symptômes, de gravité variable, qui apparaissent lors de l'exposition aux produits chimiques sont multiples et se rapprochent de symptômes allergiques : affection de la sphère ORL (rhinites, maux de gorge, ...), troubles digestifs, respiratoires, cutanés, ophtalmologiques, atteintes neurologiques (céphalées, fatigue chronique, irritabilité...). Chez certains, le développement de cette affection est précédé des symptômes du SBS.

D'autre part, la toxicité spécifique de certains composés a été mise en évidence, notamment les effets cancérigènes reconnus par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC). Seuls deux composés organiques volatils retrouvés en air intérieur, le formaldéhyde et le benzène, sont classés comme cancérigènes certains pour l'homme (classe 1). Cependant, d'autres composés sont soupçonnés d'être cancérigènes et ont été classifiés par le CIRC (Tableau I - 12).

Il a été par ailleurs démontré qu'une mauvaise qualité de l'air intérieur dans les bâtiments et les effets d'inconforts en lien avec celle-ci pouvait provoquer une diminution moyenne de 6 à 9 % de la productivité des travailleurs (Wyon, 2004).

Bien qu'à l'heure actuelle les risques associés à l'exposition aux polluants sont essentiellement évalués par polluant individuellement, des études soulignent la nécessité de prise en compte de l'approche multi-polluants puisque l'exposition des individus à la pollution de l'air concerne une exposition à un cocktail de composés pouvant contribuer ensemble à des effets sanitaires (Billionnet et al., 2012; Zanobetti et al., 2014). Wolkoff et al., 1997 discutent notamment l'importance de prendre en compte des possibles réactions entre différents polluants telles que celles apparaissant entre COV et oxydants (Weschler, Brauer, et al., 1992; Weschler, Hodgson, et al., 1992) qui forment des espèces réactives responsables de symptômes du SBS.

Le nombre important de polluants présents en air intérieur à des concentrations relativement élevées, comme l'ont montré les campagnes de mesures réalisées dans différents bâtiments, peut de plus avoir des conséquences sanitaires inquiétantes qui n'ont à l'heure actuelle pas toute été identifiées. Ceci montre l'importance d'établir une réglementation dans les environnements intérieurs afin de réduire et de contrôler les concentrations en polluants.

**Tableau I - 12 : Potentiel cancérigène de quelques COV selon la classification du CIRC.**

Catégories CIRC	Composés organiques volatils
Catégorie 1 : cancérigène certain	Formaldéhyde Benzène
Catégorie 2A : cancérigène probable	Tétrachloroéthylène
Catégorie 2B : cancérigène possible	Acétaldéhyde Chloroforme 1,4-Dichlorobenzène Ethylbenzène Styrène
Catégorie 3 : agents inclassables (manque d'indications)	Acroléine 2-Butoxyéthanol Fluorène Pyrène Toluène Xylènes
Catégorie 4 : probablement non cancérigène	

## II. Politique de gestion de la pollution intérieure

### II.1. Réglementation

Jusqu'à récemment, la qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments ne faisait pas partie des préoccupations sanitaires majeures, c'est pour cela que la réglementation n'est pas aussi vaste que celle de l'air extérieur. La réglementation dans le domaine de la qualité de l'air intérieur repose d'une part sur l'établissement de normes qui fixent des concentrations limites en polluants, reconnus pour être dangereux pour la santé humaine, dans les lieux ouverts au public. Les seuls composés réglementés jusqu'à présent sont le radon, l'amiante et le monoxyde de carbone (Tableau I - 13). Les lieux ouverts au public concernés par les mesures de radon sont les établissements d'enseignement, les établissements sanitaires et sociaux, les établissements thermaux et les établissements

pénitentiaires dans 30 départements où le risque d'émission de radon est présent. Les valeurs réglementaires pour le monoxyde de carbone concernent quant à elles les bâtiments équipés d'une chaudière dont la puissance est comprise entre 4 et 400 kW. Les mesures d'amiante s'appliquent aux bâtiments construits avant 1997. Il existe néanmoins, depuis 2011, une réglementation (Décret n° 2011-1727 du 2 décembre 2011) fixant des valeurs guides à respecter pour l'exposition au formaldéhyde et au benzène dans les établissements recevant du public (Tableau I - 14). Les valeurs d'exposition fixée pour 2013 et 2015 sont dans l'ensemble déjà atteintes si l'on se réfère aux mesures réalisées lors des campagnes de l'OQAI mais les concentrations de  $2 \mu\text{g.m}^{-3}$  en benzène et  $10 \mu\text{g.m}^{-3}$  en formaldéhyde seront plus compliquées à respecter étant donné les teneurs actuelles dans certains bâtiments. D'autre part la réglementation vise à limiter les émissions des matériaux de construction (loi Grenelle 2). En France, de nombreuses actions gouvernementales visant à réduire les concentrations en composés organiques volatils dans les environnements intérieurs ont été menées, comme le montre le Tableau I - 15.

**Tableau I - 13 : Valeurs réglementaires de la qualité de l'air intérieur pour le radon, le monoxyde de carbone et l'amiante.**

Composés	Valeurs réglementaires	Situation associée	Référence
Radon	<400 Bq.m <sup>-3</sup>	Pas d'action corrective particulière	Arrêté du 22/07/2004
	Entre 400 et 1000 Bq.m <sup>-3</sup>	Actions correctives simples	
	>1000 Bq.m <sup>-3</sup>	Actions correctives éventuellement d'envergure	
Monoxyde de carbone	Entre 20 et 50 ppm	Situation anormale	Arrêté du 15/09/2009
	>50 ppm	Risque grave et immédiat	
Amiante	5 fibres.L <sup>-1</sup>	Nécessite d'engager des travaux	Article R1334-18 de la santé publique

**Tableau I - 14 Valeurs guides réglementaires d'exposition au formaldéhyde et au benzène dans l'air intérieur pour les ERP (Décret n° 2011-1727 du 2 décembre 2011).**

Substance	Numéro CAS	Valeur-guide pour l'air intérieur	
Formaldéhyde	50-00-0	30 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour une exposition de longue durée à compter du 1 <sup>er</sup> janvier 2015	10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour une exposition de longue durée à compter du 1 <sup>er</sup> janvier 2023
Benzène	71-43-2	5 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour une exposition de longue durée à compter du 1 <sup>er</sup> janvier 2013	2 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour une exposition de longue durée à compter du 1 <sup>er</sup> janvier 2016

**Tableau I - 15 : Récapitulatif des lois et dispositifs visant à améliorer la qualité de l'air intérieur en France.**

	Date	Contenu
PNSE 1	2004-2008	- Améliorer les connaissances de la QAI et renforcer la réglementation. - Mettre en place un étiquetage des émissions en COV des matériaux de construction.
Loi Grenelle 1	2009	- Nécessité d'améliorer la QAI dans les établissements recevant du public.
PNSE 2	2009-2013	- Etiquetage des matériaux de construction et de décoration. - Réduire l'exposition de la population aux substances préoccupantes en air intérieur dans les bâtiments accueillant des enfants. - Mise en place de conseillers habitat santé.
Loi Grenelle 2	2010	- Interdiction de l'utilisation du trichloréthylène, du benzène, du di-2-éthylhexylphtalate et du dibutylphtalate dans la fabrication des matériaux de construction et de décoration. - Décrets n°2011-1727, 2011-1728 et 2012-14 : Surveillance obligatoire de la QAI dans les établissements recevant du public (écoles, crèches, ...). - Décret n°2011-321 : Etiquetage obligatoire des émissions des matériaux de construction et de décoration.
PNSE 3	2015-2019	- Feuille de route gouvernementale sur la réduction de l'impact des altérations de l'environnement sur la santé. - Reconduire et améliorer les actions des précédents PNSE.
Décret 2015-1926	2015	- Simplification du décret n°2015-14 relatif à l'évaluation des moyens d'aération et à la mesure des polluants dans les ERP.

*PNSE : Plan National Santé Environnement*

Les premières campagnes nationales de mesure de la pollution de l'air intérieur en France et notamment la campagne nationale logement réalisée par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI, 2007) dans le cadre du premier Plan National Santé Environnement, ont permis d'améliorer les connaissances sur la qualité de l'air intérieur. La réglementation majeure qui résulte de ces actions gouvernementales (Loi Grenelle 2) concerne la réduction de l'exposition de la population aux composés organiques volatils issus des matériaux de construction et de décoration. Elle se distingue, d'une part, par l'interdiction d'utilisation du trichloroéthylène, du benzène, du di-2-éthylhexylphtalate et du dibutylphtalate, qui sont considérés comme des composés cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction, dans les matériaux de constructions et de décoration et d'autre part, par le contrôle et l'étiquetage des émissions de ces matériaux (décret n°2011-321). L'étiquetage environnemental des produits de construction et de décoration, des revêtements de murs et de sols, des peintures et des vernis nouvellement mis sur le marché est obligatoire depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2012. L'étiquetage intègre l'émission de formaldéhyde et l'émission totale de COV conformément aux orientations du PNSE 2. Les autres polluants pris en compte sont des substances ayant montré une forte présence dans les logements lors des mesures de l'OQAI. Cette étiquette (Figure I - 3) permet d'indiquer aux utilisateurs le niveau d'émission du produit en composés organiques volatils. La stratégie consiste à inciter, d'une part, les industriels à réduire la production de matériaux trop émissifs, et d'autre part les consommateurs à se procurer des matériaux moins nocifs. Les produits sont classés selon 4 catégories, allant de A+ (très faibles émissions) à C (fortes émissions). La classe d'émission d'un produit est définie selon la concentration d'exposition calculée à partir d'un taux d'émission mesuré pour une liste de 10 COV. Bien que cette mesure prenne en

compte la mesure totale en COV, la liste des COV ciblés est restreinte lorsque l'on connaît la diversité des substances présentes en air intérieur. Cette concentration est ensuite comparée aux niveaux des classes d'émission pour chaque COV contrôlés permettant ainsi de déduire une classe d'émission associée à chaque composé (Tableau I - 16). La catégorie la plus défavorable est alors attribuée au matériau. Même si l'étiquetage vise à réduire les sources d'émissions des principaux polluants volatils, il reste un outil d'information pour l'utilisateur et aucun matériau n'est interdit sur le marché même s'il dépasse certains seuils d'émissions.



Figure I - 3 : Etiquetage environnemental de l'émission en air intérieur des matériaux de construction (<http://www.developpement-durable.gouv.fr>)

Tableau I - 16 : Liste des 10 COV contrôlés et niveaux de concentration ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) associés aux 4 classes d'émission selon la loi Grenelle 2.

Composés	Niveaux d'émission ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )			
	Classe C	Classe B	Classe A	Classe A+
Formaldéhyde	>120	<120	<60	<10
Acétaldéhyde	>400	<400	<300	<200
Toluène	>600	<600	<450	<300
Tétrachloroéthylène	>500	<500	<350	<250
Xylène	>400	<400	<300	<200
1,2,4-triméthylbenzène	>2000	<2000	<1500	<1000
1,4-dichlorobenzène	>120	<120	<90	<60
Ethylbenzène	>1500	<1500	<1000	<750
2-butoxyéthanol	>2000	<2000	<1500	<1000
Styrène	>500	<500	<350	<250
Concentration totale en COV	>2000	<2000	<1500	<1000

Le décret n°2011-1728, du 2 décembre 2011, prévoyait quant à lui de rendre obligatoire la surveillance de la qualité de l'air intérieur dans les établissements recevant du public (ERP). Cette réglementation devait entrer en application de façon progressive en fonction des différents établissements recevant du public : les établissements d'accueil d'enfants de moins de six ans et les écoles maternelles (avant 2015), les écoles élémentaires (avant 2018), les établissements d'accueil de loisirs et d'enseignement du second degré (avant 2020), et pour terminer les autres ERP (avant 2023). Les paramètres soumis à cette réglementation concernaient la mesure des concentrations en formaldéhyde, en benzène et en dioxyde de carbone (pour le confinement), ainsi que le contrôle des dispositifs de ventilation à réaliser au frais du propriétaire ou de l'exploitant de l'établissement. Une vérification doit ensuite être réalisée tous les sept ans ou dans les deux années qui suivent s'il y a dépassement de la valeur de référence fixée pour au moins un polluant, ainsi qu'une expertise afin

de remédier aux sources. Le 24 septembre 2014, le Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie, annonçait le report de l'obligation de la surveillance de la qualité de l'air intérieur dans les établissements recevant du public, initialement prévue pour le 1<sup>er</sup> janvier 2015 pour les crèches et les écoles maternelles. Le décret n°2015-1926 du 30 décembre 2015 modifie et simplifie le dispositif présenté dans le décret n°2012-14 du 5 janvier 2015 portant sur l'évaluation des moyens d'aération et à la mesure des polluants effectués au titre de la surveillance de la qualité de l'air intérieur des ERP. Les principales modifications concernent les points suivants :

- La surveillance périodique des établissements recevant du public est repoussée de 3 ans ; elle sera à réaliser avant le 1<sup>er</sup> janvier 2018 pour les écoles maternelles et élémentaires.
- Les établissements ayant fait l'objet de mesures lors de la campagne nationale école de l'OQAI ne devront fournir de nouvelles mesures que dans un délai de 7 ans après le premier jour de la campagne de mesure, à condition qu'aucun dépassement des valeurs limites ne soit constaté.
- La campagne de mesure de l'ensemble des polluants n'est plus obligatoire pour les établissements réalisant un plan d'actions visant à prévenir la présence de polluants dans l'air intérieur.
- L'évaluation des systèmes d'aération ne doit plus être obligatoirement réalisée par des organismes agréés mais peut être effectuée par les services techniques de la collectivité.

La réglementation en matière d'aération des locaux est principalement fondée sur la concentration en dioxyde de carbone dans l'air intérieur. Le décret n°2012-14 du 5 janvier 2015 portant sur l'évaluation des moyens d'aération et la mesure des polluants effectuée au titre de la surveillance de la qualité de l'air intérieur des ERP, prévoit dans cette optique la mesure en continu de la concentration de CO<sub>2</sub> dans les bâtiments afin de déterminer un indice de confinement ICONÉ (CSTB, 2012). La mesure de la concentration en dioxyde de carbone doit s'effectuer à l'aide d'un analyseur portatif et compact fonctionnant sur le principe d'absorption infrarouge non dispersif (NDIR) selon la norme NF EN ISO 16000-26. Elle est mesurée en continu, en période d'occupation des locaux, pendant une semaine (environ 4,5 jours), avec une fréquence d'acquisition de 10 minutes. Le calcul de l'indice de confinement (Équation 1) est basé sur la fréquence des données mesurées en présence des occupants partitionnées en trois classes selon le niveau de concentration : n<sub>0</sub> est le nombre de valeurs inférieures ou égales à 1000 ppm, n<sub>1</sub> est le nombre de valeurs comprises entre 1000 et 1700 ppm et n<sub>2</sub> est le nombre de valeurs supérieures à 1700 ppm. Le confinement d'une pièce est considéré comme très élevé lorsque l'indice ICONÉ est supérieur à 4. Dans ce cas, des dispositions doivent être envisagées afin d'améliorer la ventilation.

$$ICONÉ = \left[ \frac{2,5}{\log_{10}(2)} \right] \log_{10}(1 + f_1 + 3f_2)$$

f<sub>1</sub> : proportion de valeurs comprises entre 1000 et 1700 ppm  $\left( f_1 = \frac{n_1}{n_0+n_1+n_2} \right)$

f<sub>2</sub> : proportion de valeurs supérieures à 1700 ppm  $\left( f_2 = \frac{n_2}{n_0+n_1+n_2} \right)$

## II.2. Classification des polluants prioritaires

En 2002, l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur a établi en France une classification des principaux polluants en fonction (i) des connaissances relatives aux propriétés toxicologiques de chaque substance (agent cancérogène, valeurs toxicologique aiguë et/ou chronique), (ii) l'exposition des populations (fréquence, durée et intensité), (iii) la fréquence d'apparition des polluants dans les environnement intérieur. Cette démarche permet d'établir un indice de hiérarchisation (IH noté sur 20) propre à chaque substance, qui est calculé par la somme de 3 sous-indices : l'indice de potentiel de risque aigu (IA noté sur 5), l'indice de potentiel de risque chronique (IC noté sur 10) et l'indice de fréquence d'apparition à l'intérieur des bâtiments (IF noté sur 5). Les principaux polluants sont ainsi répartis en deux classes distinctes. Les polluants, au nombre de 15 dans les logements, ayant un indice de hiérarchisation supérieur ou égal à 15 sont désignés comme « hautement prioritaires » alors que 44 autres composés avec un indice IH supérieur ou égal à 10 sont classés comme « très prioritaires ».

Au niveau européen, le projet INDEX (Indoor Exposure Limits in EU) avait pour but d'élaborer une liste dans le futur et de proposer des suggestions et des recommandations de valeurs guides de qualité de l'air intérieur (Murena, 2004). Les substances à hiérarchiser concernaient les composés chimiques individuels non soumis à des directives ou réglementations, ayant un impact sanitaire connu et des sources intérieures d'émissions identifiées. La classification finale est basée sur une liste de 14 composés d'intérêt répartis en trois groupes distincts : substances « hautement prioritaires », substances « faiblement prioritaires » et les substances pour lesquelles des données complémentaires sont attendues.

L'Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail (Afsset), aujourd'hui Agence nationale chargée de la sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES), a par la suite, en 2007, élaboré sa propre liste des substances candidates pour la proposition de Valeurs Guides de l'Air Intérieur (VGAI) basée sur le croisement des données de la hiérarchisation établie par l'OQAI et le projet INDEX. Ces deux classifications antérieures se recoupent concernant le formaldéhyde et le benzène (considérés comme « hautement prioritaires ») mais ne sont pas homogènes pour les autres substances. Les différences sont attribuées à des méthodes de hiérarchisation différentes et à une mise à jour des données toxicologiques entre les deux études ; les résultats obtenus dans le cadre du projet INDEX sont en effet plus récents que l'étude réalisée par l'OQAI. Le Tableau I - 17 présente un récapitulatif de la hiérarchisation des polluants prioritaires de l'air intérieur selon les trois études : les substances définis comme « hautement prioritaires » (groupe A) et « très prioritaires » par l'OQAI dans différents bâtiments (logements, écoles et bureaux), les substances « hautement prioritaires » (groupe G1) et « faiblement prioritaires » (groupe G2) de la liste INDEX, et le bilan proposé par l'ANSES.

**Tableau I - 17 : Hiérarchisation des polluants « hautement prioritaires » de l'air intérieur selon l'OQAI, le projet INDEX et l'ANSES.**

Polluants	OQAI			INDEX	ANSES
	Logements	Ecoles	Bureaux		
1,4-dichlorobenzène	A	B	B	-	A
Acétaldéhyde	A	A	B	G2	B
Acroléine	A	B	-	-	-
Arsenic	A	-	-	-	-
Benzène	A	A	A	G1	A
Benzo[a]anthracène	A	B	-	-	-
Benzo[a]pyrène	A	B	-	-	-
Cadmium	A	-	B	-	-
Chloroforme	A	B	-	-	A
di-2-éthylhexylphtalate	A	B	-	-	A
Formaldéhyde	A	A	A	G1	A
Monoxyde de carbone	A	-	-	G1	A
Plomb	A	B	B	-	B
PM <sub>10</sub>	A	A	-	-	A
PM <sub>2,5</sub>	A	A	A	-	A
Ethylbenzène	B	B	A	-	-
Mélange PCB (polychlorobiphényles)	B	-	A	-	-
Dioxyde d'azote	-	-	-	G1	A
Naphtalène	-	-	-	G1	A
Styrène	-	-	-	G2	B
Toluène	-	-	-	G2	B
Xylènes	-	-	-	G2	B

A : substances « hautement prioritaires »

B : substances « très prioritaires »

G1 : substances « hautement prioritaires »

G2 : substances « faiblement prioritaires »

### II.3. Valeurs guides de la qualité de l'air intérieur

A défaut d'une réglementation suffisante pour les concentrations limites en polluants de l'air intérieur, des valeurs guides de la qualité de l'air intérieur (VGAI) sont proposées afin de servir de référence en cas d'exposition par inhalation chronique ou aiguë. Ces valeurs sont représentatives d'une exposition à un polluant dans une certaine concentration pendant un temps défini qui, selon les connaissances actuelles, n'aura pas d'effet sur la santé de l'individu. Les seuils d'exposition sont en effet évalués à l'aide de données toxicologiques, cliniques et épidémiologiques, c'est pourquoi elles font office de valeurs sanitaires. Les VGAI sont disponibles à titre indicatif et n'ont aucune valeur législative. Elles jouent le rôle de référence dans la comparaison des résultats de campagnes de mesures en air intérieur. En France, ces VGAI, consultables dans la base de données de l'OQAI, sont établies par l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de la santé et du travail (ANSES). De plus, le Haut Conseil de la Santé Publique (HCSP) met à disposition des valeurs de « gestion » afin de compléter les informations données par l'ANSES. En Europe, les valeurs guides

utilisées sont les résultats reconnus du projet INDEX (Sarigiannis, Karakitsios et al. 2011). A l'échelle mondiale, les VGAI sont, quant à elles, établies par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS. Ces valeurs sont répertoriées dans le Tableau I - 18.

**Tableau I - 18 : Valeurs guides de l'air intérieur et valeurs de gestion de la qualité de l'air intérieur (OQAI, 2011).**

		France		International	
		ANSES	HCSP	Europe/Index	OMS
Formaldéhyde	Court terme	50 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (2 h)	-	30 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (30 min)	100 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (30 min)
	Long terme	10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (> 1an)	Valeur d'action rapide : 100 $\mu\text{g.m}^{-3}$	-	100 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (> 1 an)
			Valeurs d'information et de recommandations : 50 $\mu\text{g.m}^{-3}$		
			Valeur repère : 30 $\mu\text{g.m}^{-3}$		
			Valeur cible : 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$		
Monoxyde de carbone	24 h	-	-	-	7 $\text{mg.m}^{-3}$
	8 h	10 $\text{mg.m}^{-3}$	-	10 $\text{mg.m}^{-3}$	10 $\text{mg.m}^{-3}$
	1 h	30 $\text{mg.m}^{-3}$	-	30 $\text{mg.m}^{-3}$	35 $\text{mg.m}^{-3}$
	30 min	60 $\text{mg.m}^{-3}$	-	-	-
	15 min	100 $\text{mg.m}^{-3}$	-	-	100 $\text{mg.m}^{-3}$
Benzène	Court terme	30 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (1-14 jours)	-	Concentration aussi faible que possible	-
	Long terme – effet seuil	10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (> 1 an)	Valeur d'action rapide : 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$		-
	Long terme – effet sans seuil	2 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour une exposition la vie entière correspondant à un risque de $10^{-5}$ (a)	Valeur repère : 5 $\mu\text{g.m}^{-3}$		1,7 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour une exposition la vie entière correspondant à un niveau de risque de $10^{-5}$ (a)
			Valeur cible : 2 $\mu\text{g.m}^{-3}$		
Trichloroéthylène	Court terme	-	-	-	-
	Long terme – effet sans seuil	20 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour une exposition la vie entière correspondant à un niveau de risque de $10^{-5}$ (b)	Valeur d'action rapide : 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$	-	23 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour une exposition la vie entière correspondant à un niveau de risque de $10^{-5}$ (b)
			Valeur repère : 2 $\mu\text{g.m}^{-3}$		
Tétrachloroéthylène	Court terme	1380 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (1-14 jours)	-	-	-
	Long terme	250 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (> 1 an)	Valeur d'action rapide : 1250 $\mu\text{g.m}^{-3}$	-	250 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (> 1 an)
			Valeur repère : 250 $\mu\text{g.m}^{-3}$		

Dioxyde d'azote	Court terme	200 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (1 h)	-	200 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (1 h)	200 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (1 h)
	Long terme	20 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (> 1 an)	-	40 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (> 1 an)	40 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (> 1 an)
Benzo(a)pyrène	Court terme	-	-	-	-
	Long terme	-	-	-	0,12 $\text{ng.m}^{-3}$ pour une exposition la vie entière correspondant à un niveau de risque de $10^5$ (c)
Acétaldéhyde	Court terme	3000 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (1h)	-	200 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (d)	-
	Long terme	160 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (> 1 an)	-	200 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (> 1 an)	-
Xylènes	Court terme	-	-	20 $\text{mg.m}^{-3}$ (d)	-
	Long terme	-	-	200 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (> 1 an)	-
Toluène	Court terme	-	-	15 $\text{mg.m}^{-3}$ (d)	-
	Long terme	-	-	300 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (> 1 an)	-
Styrène	Court terme	-	-	2000 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (d)	-
	Long terme	-	-	250 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (> 1 an)	-
Ammoniac	Court terme	-	-	100 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (d)	-
	Long terme	-	-	70 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (> 1 an)	-
PM <sub>2,5</sub>	24 heures	(e)	-	-	25 $\mu\text{g.m}^{-3}$
	Long terme	(e)	-	-	10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (> 1 an)
PM <sub>10</sub>	24 heures	(e)	-	-	50 $\mu\text{g.m}^{-3}$
	Long terme	(e)	-	-	20 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (> 1 an)

(a) L'ANSES et l'OMS proposent également des valeurs respectivement égales à 0,2 et 0,17  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour une exposition la vie entière correspondant à un niveau de risque de  $10^6$

(b) L'ANSES et l'OMS proposent également des valeurs respectivement égales à 2 et 2,3  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour une exposition la vie entière correspondant à un niveau de risque de  $10^6$

(c) L'OMS propose également une valeur égale à 0,012  $\text{ng.m}^{-3}$  pour une exposition la vie entière correspondant à un niveau de risque de  $10^6$

(d) durée associée à la VGAI non précisée

(e) L'ANSES recommande l'utilisation des valeurs proposées par l'OMS

Compte-tenu de la législation en cours ou à venir et de l'impact sanitaire de la diversité des polluants dans les environnements intérieurs, il est indispensable de mettre en place une stratégie d'évaluation de la qualité de l'air intérieur qui passe par un choix judicieux des instruments de mesure.

### III. Stratégie de mesure des polluants en air intérieur

L'étude de la pollution chimique gazeuse de l'air intérieur nécessite des systèmes analytiques performants de détection de gaz afin d'identifier les polluants présents et de suivre l'évolution de leur concentration dans les environnements confinés. Les méthodes utilisées sont pour l'heure très diverses du fait d'un manque de réglementation en terme de mesure des polluants intérieurs et dépendent de l'application visée (diagnostic de la QAI, études de processus rapides, réactivité, détermination des sources et étude d'exposition). Le choix de la méthode de mesures varie selon les besoins en termes de résolution temporelle et de précision et également du polluant à analyser. Les techniques habituelles de mesures sont souvent, pour la plupart, chronophages, onéreuses et nécessitent du personnel qualifié.

La détermination des concentrations en polluants peut s'effectuer de trois façons. La première consiste à des prélèvements ponctuels, soit par récupération d'un volume d'air de l'environnement dans un récipient, soit par passage d'un volume d'air à travers un matériau adsorbant. La seconde méthode concerne des prélèvements accumulés. En effet, il peut être plus adéquat de déterminer une concentration en polluant sur de longues périodes afin de connaître une teneur moyenne sur une échelle de temps donnée, représentative de la qualité de l'air globale du milieu considéré. Ceci permet de mettre en évidence la présence à des teneurs faibles d'un polluant sur le long terme pour des effets chroniques sur la santé mais ne donne aucune indication pour des effets aigus si le composé est toxique à des concentrations élevées sur des temps restreints. La dernière technique se base sur une mesure directe et en continu (mesures on-line) d'un ou plusieurs polluants déterminés, à l'aide d'analyseurs automatiques in-situ.

Concernant les mesures réglementées à effectuer pour la détermination de la qualité de l'air dans les ERP, les méthodes d'échantillonnage et d'analyse sont normalisées selon la norme ISO 16000. Elles concernent les techniques usuelles d'échantillonnage sur le terrain (prélèvement sur adsorbant) et d'analyse en différée au laboratoire (GC-MS et HPLC-UV) qui conviennent à un déploiement facile et aux activités des occupants, même si elles ne permettent pas une résolution temporelle fine et un résultat rapide. Le prélèvement du formaldéhyde et des autres composés carbonylés doit être réalisé sur cartouche DNPH alors que l'échantillonnage des autres COV s'effectue sur le sorbant Tenax TA.

Par ailleurs, les techniques analytiques traditionnelles de laboratoire ou que l'on retrouve dans les stations de surveillance de la pollution extérieur ne sont pas forcément adaptées à la surveillance des environnements intérieurs. En effet, les techniques de mesure doivent répondre à des contraintes spécifiques liées à leur déploiement sur le terrain, aux caractéristiques du bâtiment et aux activités des occupants : nuisances sonores, encombrement, poids (mobilité et portabilité), nécessité d'intervention régulière de personnels qualifiés.

### III.1. Méthodes de mesure de la qualité de l'air intérieur

#### III.1.1. Les méthodes de mesures on-line

Les analyses en temps réel réalisées à l'aide d'appareils de mesure en continu permettent d'identifier et de quantifier précisément une grande diversité de polluants. Le principe de détection est basé sur une propriété physico-chimique spécifique au polluant considéré. Ces appareils prélèvent l'air ambiant en continu par aspiration, avec éventuellement, une étape de pré concentration de l'échantillon puis de désorption thermique si nécessaire, et délivrent un signal en permanence représentatif de la concentration du polluant analysé. Leur résolution temporelle se situe entre quelques minutes à une heure. Les principaux analyseurs de gaz utilisés pour la l'évaluation de la pollution dans les environnements intérieurs sont répertoriés dans le Tableau I - 19. Ces techniques ne sont pas concernées par les normes actuelles d'évaluation des teneurs en COV dans les environnements intérieurs mais leur précision et finesse temporelle permettent l'étude du comportement de nombreux polluants de l'air intérieur et de leur réactivité chimique. Elles ont été développées et sont habituellement utilisées pour des mesures en air extérieur et en laboratoire. Généralement, les polluants sont mesurés par des analyseurs certifiés qui utilisent le plus souvent les méthodes de référence ou des méthodes équivalentes décrites dans les directives européennes pour la surveillance des polluants extérieurs. Ces méthodes spécifiques pour chaque polluant (Tableau I - 19) sont préconisées par la directive européenne 2008/50/CE et l'Association Française de Normalisation (AFNOR).

**Tableau I - 19: Récapitulatif des principaux analyseurs automatiques de gaz.**

Gaz cible	Détection	Gamme de détection (d'après environnement-sa.fr)	Résolution
NO <sub>x</sub>	Chimiluminescence	0,4 ppb - 20 ppm	min
SO <sub>2</sub>	Fluorescence UV	0,4 ppb - 10 ppm	min
CO	Infrarouge	50 ppb - 200 ppm	min
O <sub>3</sub>	Absorption UV	0,4 ppb - 10 ppm	min
COV	GC-FID / GC-MS		Heure/ min
	μ-GC	qqq ppb - 1000 ppm	min
	PTR-MS / SIFT-MS/ CI-MS		sec

La mesure du monoxyde et du dioxyde d'azote est basée sur le principe de chimiluminescence. Le monoxyde d'azote est tout d'abord oxydé par des molécules d'ozone. Cette réaction produit du dioxyde d'azote excité qui va générer un rayonnement lumineux (600 à 1200 nm) lorsqu'il retombe dans un état fondamental stable. Afin de quantifier le dioxyde d'azote présent dans l'air, ce dernier doit avant tout être réduit en monoxyde d'azote par passage dans un four de molybdène à haute température (>300 °C), la concentration en NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>) peut ainsi être mesurée par oxydation avec l'ozone. Le principe de mesure du dioxyde de soufre est basé sur la fluorescence UV. Sous l'effet d'un rayonnement UV, les molécules SO<sub>2</sub> excitées émettent des rayonnements fluorescents (320 à 380 nm). Le monoxyde de carbone est quant à lui analysé par absorption infra rouge alors que l'ozone est mesuré à l'aide de son absorption dans l'ultra-violet.

Les analyseurs utilisés pour la détection des COV sont de natures variées. Les méthodes PTR-MS (Proton Transfert reaction Mass Spectrometer), SIFT-MS (Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometer) et CI-MS (Chemical ionisation Mass Spectrometry) sont des techniques très performantes avec une résolution temporelle de l'ordre de la seconde, des limites de détection relativement basses (quelques ppt à quelques ppb), permettant l'identification d'une trentaine de COV. Les micro-GC (chromatographie en phase gazeuse) ou GC portables permettent quant à eux une quantification d'un plus grand nombre d'espèces avec une limite de détection de quelques ppb mais une résolution temporelle plus longue (minutes). Les analyseurs GC-online présentent pour leur part une résolution temporelle plus contraignante (heure) mais sont adaptés à l'identification des sources de COV en air intérieur. Ces analyseurs on-line très performants comportent néanmoins des inconvénients majeurs puisqu'ils sont très onéreux (quelques dizaines de milliers d'euros à plusieurs centaines de milliers d'euros), qu'ils nécessitent une maintenance périodique et une calibration régulière qui requiert du personnel qualifié. Par ailleurs, ils sont encombrants et sont une source de nuisances sonores. Leur déploiement sur le terrain est également compliqué puisqu'il y a une nécessité d'alimenter certains de ces instruments (GC) en gaz (hélium, hydrogène, air sec). C'est pour cela qu'elles ne sont utilisées exclusivement que pour des campagnes de mesures intensives dans des locaux, de préférence inoccupés. Il existe également des analyseurs automatiques plus compacts pour la mesure des COV tels que des analyseurs d'hydrocarbures totaux à détection par ionisation de flamme ou encore des analyseurs de BTEX par détection à photoionisation. On retrouve même quelques détecteurs PID portables (ex : Photocheck Tiger) utilisés notamment pour la détection de fuites en milieu industriel.

### III.1.2. Les méthodes de mesures off-line

#### A. L'échantillonnage actif

Ce type de prélèvement consiste, d'une part, à récolter et à stocker directement un échantillon d'air, soit par pompage (sac d'échantillonnage) soit par aspiration par différence de pression dans des canisters. Les composés devant être analysés peuvent être d'autre part piégés sur un tube contenant un adsorbant. Dans ce cas, les supports sont de natures variées et dépendent de la molécule à piéger. Des cartouches imprégnées de DNPH permettent par exemple de prélever des composés organiques oxygénés (norme ISO 16000-3:2011) alors que des adsorbants carbonés sont destinés à l'échantillonnage des autres hydrocarbures (norme ISO 16000-6:2011). Les tubes échantillonnés sont ensuite analysés en laboratoire. Les composés piégés sur des adsorbants carbonés sont dans un premier temps désorbés thermiquement ou extraits à l'aide d'un solvant et sont ensuite analysés en chromatographie en phase gazeuse. Les composés oxygénés piégés sur des cartouches de DNPH sont, pour leur part, élués par de l'acétonitrile puis analysés en HPLC-UV. A la différence de l'échantillonnage passif, l'échantillonnage actif est utilisé pour des mesures de plus courte durée (généralement réalisé en moins de 1 h) puisque le débit d'échantillonnage est plus important et va varier selon le temps de mesurage.

Les **sacs d'échantillonnage** permettent de recueillir une multitude de composés gazeux (COV légers, CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> ...) contenus dans l'air. Ils sont fabriqués en matériaux polymérisés et sont disponibles en différents volumes. Le type de composé à capter va orienter le choix du type de sac à

utiliser en fonction de l'inertie entre le matériau et le gaz. Les sacs en Téflon sont par exemple adaptés à l'échantillonnage des COV. L'utilisation d'un préfiltre à l'entrée du sac est recommandée si une quantité importante de poussière est présente dans le milieu. L'air est emmené dans le sac à l'aide d'une pompe pour laquelle le débit de prélèvement est fixé par l'utilisateur en fonction du temps d'échantillonnage désiré. Le principal défaut de ces sacs repose sur leur contamination par des composés susceptibles d'interagir avec la surface interne ainsi que l'influence de la température et des phénomènes de diffusion probables des composés à travers le sac.

Les **canisters** sont des conteneurs sphériques en acier inoxydable dont la paroi interne est traitée afin d'éliminer toute interaction éventuelle avec l'échantillon. Le canister est préalablement nettoyé à l'air pur et humide et est maintenu sous vide avant échantillonnage. Le prélèvement s'effectue automatiquement par ouverture de la vanne, un régulateur de débit permet de moduler le temps de prélèvement. En laboratoire, les COV capturés dans les canisters sont préconcentrés sur un adsorbant puis désorbés thermiquement pour être analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les canisters sont considérés comme des échantillonneurs actifs puisque le prélèvement de l'air est forcé par aspiration. Cette technique permet la mesure d'une large gamme de COV légers, tels que les hydrocarbures C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> et des composés oxygénés (Hoshi et al., 2007).

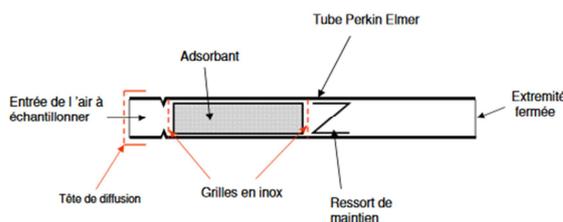
Le **piégeage par adsorption** permet de capter les composés à mesurer par prélèvement de l'air à l'aide d'une pompe sur une cartouche contenant une matière adsorbante spécifique selon la famille du polluant considéré. Le débit de prélèvement est ajustable afin de faire varier le temps d'échantillonnage de quelques minutes à 24 heures, permettant d'obtenir une concentration moyennée pendant un temps défini. La mise en œuvre est peu coûteuse et relativement simple. Le dosage a posteriori en laboratoire et la faible résolution temporelle de ces techniques sont des inconvénients majeurs d'utilisation de ces méthodes. Cette technique permet l'échantillonnage de différentes catégories de COV. Un adsorbant à base de DNPH permet le prélèvement des composés carbonylés suivi d'une élution à l'acétonitrile puis d'une analyse par HPLC-UV. Des adsorbants de type carbonés tels que le charbon actif, les noirs de carbone utilisés dans les adsorbants Carbotrap et Carbopack, les tamis moléculaire (charbons nanoporeux, zéolites) ou encore les polymères organiques (Tenax), sont, quant à eux, privilégiés pour le prélèvement d'hydrocarbures tels que les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes). Les composés piégés sont ensuite désorbés thermiquement en laboratoire et dosés par chromatographie en phase gaz. Cette technique d'échantillonnage actif pour le dosage des composés carbonylés sur DNPH et des composés organiques volatils sur le sorbant Tenax TA en air intérieur est normalisée selon les normes ISO 16000-3 et ISO 16000-6.

## B. L'échantillonnage passif

Les méthodes de prélèvements passives reposent sur l'exposition d'un échantillonneur (filtre) à l'air ambiant. Le polluant gazeux contenu dans l'air est transporté vers l'échantillonneur par simple diffusion moléculaire. Cette méthode ne nécessite donc pas de pompe. Ces techniques permettent une analyse sur des durées d'exposition plus longues, variant de quelques heures à plusieurs semaines, fournissant ainsi des résultats intégrés sur une période temporelle large et ne permettent pas de discerner un évènement particulier de pollution. Le fait de pouvoir prélever en continu dans

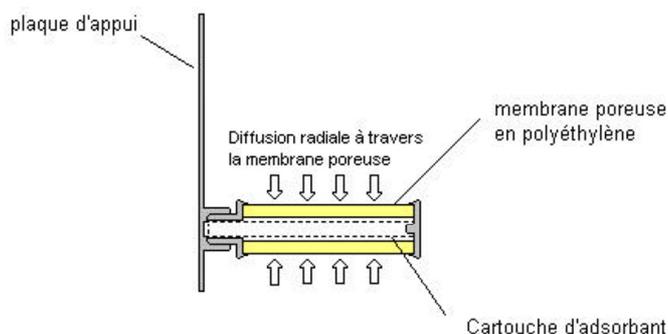
des locaux sans gêner les occupants avec l'encombrement et le bruit des pompes est un réel avantage. Par contre, l'incertitude sur la mesure est beaucoup plus significative puisqu'il existe une erreur importante sur la diffusion moléculaire (Gair and Penkett 1995). Les mesures longue durée des composés organiques volatils et du formaldéhyde en air intérieur par échantillonnage diffusif sont décrites dans les normes ISO 16000-4: 2011 et ISO 16000-5: 2007.

L'**échantillonnage passif sur cartouche** (Figure I - 4) permet de piéger les COV sur un support par diffusion moléculaire à travers la membrane poreuse que contiennent les tubes. Il existe deux géométries pour ce type de préleveur. Les **tubes à diffusion axiale** captent les polluants selon un axe perpendiculaire à la surface de piégeage. Ils contiennent un adsorbant thermodésorbable de faible surface rendant ainsi le parcours de diffusion de l'air long et donc un débit de prélèvement très faible pour des durées d'exposition importantes. Ces tubes axiaux sont principalement de type Perkin Elmer.



**Figure I - 4 : Schéma du principe d'échantillonnage passif sur tube à diffusion axiale Perkin Elmer (INERIS, 2004)**

Les **échantillonneurs à symétrie radiale** (Figure I - 5) sont composés d'une cartouche en acier inoxydable recouverte d'une membrane poreuse cylindrique contenant un adsorbant thermodésorbable ou chimidésorbable. Ce type d'échantillonneur présente un débit de prélèvement plus important que les tubes à symétrie axiale puisque la diffusion des polluants s'effectue sur toute la surface du tube. La Figure I - 5 présente le principe de fonctionnement de ce type d'échantillonnage. Pour ce principe d'échantillonnage les tubes à diffusion radiale de type Radiello (LCSQA, 2002) sont souvent les plus utilisés. L'utilisation de tubes passifs à diffusion axiale et radiale a notamment été décrite par le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air pour la mesure du benzène dans l'air ambiant (LCSQA, 2009).



**Figure I - 5 : Schéma du principe d'échantillonnage passif à symétrie radiale (LCSQA, 2002).**

Les **badges** sont des échantillonneurs qui ont été développés essentiellement pour permettre l'évaluation de l'exposition individuelle en présence de sources de pollution. Ces badges sont constitués d'un lit de charbon actif recouvert d'une membrane poreuse maintenue entre deux grilles métalliques et d'un support. Leur large surface d'échantillonnage permet des débits de prélèvement importants. Cependant, l'effet de la vitesse du vent dans le cas d'une étude sur l'exposition individuelle peut interférer sur les résultats (Gair and Penkett 1995). Les composés organiques piégés doivent être extraits par élution à l'aide d'un solvant et sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les badges GABIE et 3M sont les plus utilisés pour l'étude des composés organiques volatils. Une comparaison sur le terrain, dans une unité de production de peintures, des performances de ces deux badges, testés sur cinq solvants (méthylisobutylacétone, acétate de butyle, toluène, éthylbenzène et xylènes) montre une fiabilité des résultats par rapport au prélèvement sur tube de charbon actif pris comme méthode de référence (Delcourt and Sandino, 2000). Les badges OGAWA permettent, quant à eux, l'analyse simultanée de  $\text{NO}_2$  et des  $\text{NO}_x$ . Ce badge cylindrique double face contient deux filtres spécifiques. Le premier est un filtre imprégné d'une solution triéthanolamine piégeant le  $\text{NO}_2$ , le second recouvert de triéthanolamine et de 2-phényl-4,4,5,5-tétraméthylimidazoline-3-oxyle-1-oxyle entraîne l'oxydation de NO en  $\text{NO}_2$  et permet ainsi le prélèvement des oxydes d'azote totaux. L'analyse en laboratoire s'effectue par spectrophotométrie à 545 nm.

De nombreuses méthodes de mesure des polluants gazeux de l'air intérieur sont donc disponibles et présentent, selon les techniques, des avantages et inconvénients qui leur sont propres. Les analyseurs automatiques permettent une surveillance en continu de tous les composés. Cependant, leur coût et leur encombrement sont des freins à leur utilisation permanente. D'autre part, les prélèvements sur cartouche, faciles d'utilisation et ayant un coût restreint sont idéaux pour la mesure de la concentration moyenne en polluant chimique sur des périodes variant de quelques heures à quelques jours et peuvent également permettre l'évaluation de l'exposition individuelle des personnes. Leur inconvénient majeur réside dans leur incapacité à fournir des suivis en temps réel et en continu afin d'identifier des événements de pollution. Seul l'échantillonnage des composés organiques volatils sur cartouches d'adsorbant est sujet à la normalisation ISO 16000. Dans ce contexte d'évaluation longue durée et continue de la qualité de l'air intérieur, le choix des méthodes de mesure à utiliser n'est pas aisé.

### III.2. Choix de la méthode de mesure de la qualité de l'air intérieur

Il n'existe pas, à l'heure actuelle, de méthode de mesure unique des substances présentes dans les environnements intérieurs, la technique utilisée dépend essentiellement de la problématique considérée et de son coût. Deux composantes principales entrent en compte dans le choix du protocole de mesure : les caractéristiques de la technique analytique (sa limite de détection/quantification adaptée aux concentrations intérieures, sa spécificité, la méthode de prélèvement (actif ou passif)) et la stratégie d'échantillonnage adaptée à la problématique (temps d'échantillonnage, répartition spatiale et temporelle). Le moyen de mesure doit également répondre aux contraintes spécifiques liées aux environnements intérieurs. En effet, la dimension de l'analyseur (mobilité, portabilité) est un critère primordial, tout comme son encombrement ou la nuisance sonore qu'il peut générer.

La caractérisation de la qualité de l'air intérieur dans un contexte de recherche scientifique visant par exemple à lever des problématiques de réactivité chimique ou de qualification détaillée des sources d'émissions ainsi que des variations spatio-temporelles de composés d'intérêt en air intérieur, nécessite des outils complexes et très précis en termes de quantification et de temps de réponse. Dans ce cas, le couplage de plusieurs analyseurs onlines performants est la méthode la plus adaptée. A contrario, des études à grande échelle, comme la surveillance réglementée des établissements recevant du public ou encore le diagnostic de bâtiments pour lesquels une plainte des occupants est signalée (mal-être, odeurs, symptômes sanitaires) nécessitent des outils pouvant être mis à disposition des particuliers ou destinés à être mis en œuvre par des particuliers pour des mesures longue durée. Ces dispositifs doivent donc être suffisamment robustes, peu coûteux, peu encombrants et faciles à mettre en œuvre : c'est le cas des échantillonneurs passifs, qui manquent cependant de finesse en termes de résolution temporelle.

On note un manque de connaissance certain concernant la qualité de l'air intérieur du fait de sa complexité et de la diversité des environnements mais également du déploiement des systèmes analytiques. Le choix du dispositif de caractérisation de la qualité de l'air intérieur est donc primordial : il est important de déterminer le meilleur compromis entre la finesse de la mesure désirée et donc le coût et la sophistication du dispositif et son potentiel de déploiement à grande échelle, qui sont bien souvent diamétralement opposés.

Mais existe-il d'autres outils complémentaires aux traditionnelles techniques analytiques, développées pour le suivi de la pollution extérieure et l'étude en laboratoire, et aux méthodes d'échantillonnage afin de répondre efficacement aux besoins en termes de déploiement de systèmes d'évaluation de la qualité de l'air intérieur ? Ces outils doivent être adaptés à un déploiement longue durée, fournir une finesse spatio-temporelle en adéquation avec l'application et la mesure à réaliser, avoir un coût réduit et être accessible à un large public.

Des technologies émergentes basées sur des micro-capteurs de gaz low-cost (Hart and Martinez, 2006) constituent, depuis quelques années, des outils alternatifs intéressants pour des mesures indicatives de la pollution de l'air. Ces systèmes compacts sont capables de fournir des données en temps réel avec une bonne résolution temporelle et sont adaptés à un large déploiement dans les environnements intérieurs. Les micro-capteurs de gaz permettent soit un suivi spécifique d'un polluant cible, soit à une reconnaissance qualitative de signature de pollution. Ils sont étudiés et ont un intérêt dans de nombreux domaines, notamment dans plusieurs applications environnementales (Capelli et al., 2014). De tels dispositifs ont récemment été étudiés au département SAGE pour le suivi de la pollution atmosphérique dans le cadre de la thèse de Zaher Al Barakeh, 2012, des capteurs CAIRPOL pour la mesure du NO<sub>2</sub> sont également utilisées par le laboratoire PC2A depuis 2014. Dans ce travail de thèse, nous proposons d'étudier l'efficacité de micro-capteurs de gaz commerciaux comme systèmes de suivi de la qualité de l'air intérieur.

## IV. Objectifs et démarche de la thèse

L'objectif de ce travail de thèse repose sur l'évaluation des performances et des contraintes liées à l'utilisation de systèmes multi-capteurs, comme méthode complémentaire, dans le cadre de la mesure continue et longue durée de la qualité de l'air intérieur. Le manque actuel de connaissance sur le comportement des capteurs commerciaux en conditions réelles d'utilisation et surtout en matière de protocole d'évaluation des performances métrologiques de ces dispositifs est un réel frein au développement de cette instrumentation. Dans ce cadre, le LCSQA s'intéresse récemment à la mise en place d'un protocole d'évaluation des performances de micro-capteurs de gaz (Redon, 2015) à destination des utilisateurs tels que les AASQA (Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Ar), en s'appuyant sur la démarche proposée par le Joint Research Centre (Spinelle et al., 2013).

Dans cette thèse, nous étudierons des micro-capteurs de gaz commerciaux de type électrochimique, à infrarouge, à photionisation et un ensemble de capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs. La première partie de ce travail consiste donc à développer un système compact et low-cost à base de capteurs de gaz commerciaux en accord avec le suivi de la qualité de l'air intérieur. Le dispositif devra être autonome, robuste et pouvoir être déployé sur le terrain pendant une longue période afin de fournir un flux d'informations continu sur l'environnement gazeux qui l'entoure. Des capteurs seront mis en œuvre soit pour la mesure spécifique de polluants cibles, cas le plus « simple » où l'on compare les performances des capteurs aux données fournies par des instruments de référence, soit pour un suivi non-spécifique, c'est-à-dire pour des mesures qualitatives de l'environnement gazeux afin d'identifier des signatures de pollution. Pour ce dernier point, l'intérêt majeur est de remédier au manque de sélectivité de certains capteurs de gaz afin de fournir des informations rapides, qualitatives ou semi-quantitatives, sur l'état de l'environnement gazeux. Les données issues d'un ensemble de différents capteurs non-spécifiques sont pour cela traitées à l'aide d'algorithmes de reconnaissance de formes (apprentissage supervisé ou non supervisé) afin de catégoriser chaque mesure selon des situations caractéristiques d'un type de pollution.

L'évaluation des performances des systèmes multi-capteurs sera réalisée dans différents environnements de mesure : dans des conditions contrôlées en laboratoire, dans une pièce expérimentale de 40 m<sup>3</sup> représentative des conditions réelles (Harb et al., 2016) et pour terminer lors d'une campagne de mesure intensive réalisée dans une salle de classe. Plusieurs systèmes multi-capteurs seront testés simultanément afin d'assurer une répétabilité et une reproductibilité satisfaisante de la réponse des capteurs. Ces trois configurations expérimentales permettront d'étudier le comportement des différents capteurs, dans des conditions réelles d'utilisation et sur le long terme, en fonction, dans un premier temps, de l'évolution des paramètres environnementaux (température, humidité...). Il conviendra ensuite de caractériser les performances des différents capteurs lors d'injections de composés individuels, afin notamment de définir leur sensibilité. Ensuite, l'évolution de la réponse des capteurs dans des cas plus complexes, tels que le mélange de différents composés organiques volatils, ou encore en conditions réelles en présence d'un « cocktail » de différents composés chimiques, sera étudiée en comparaison avec des données fournies par des méthodes analytiques conventionnelles. Enfin, des algorithmes de reconnaissance de formes seront développés et adaptés aux systèmes multi-capteurs dans le cadre de mélanges de

composés organiques volatils réalisés en laboratoire, puis seront transposés aux données issues des environnements intérieurs. L'utilisation de systèmes multi-capteurs sera enfin discutée vis à vis de la dynamique de la qualité de l'air intérieur, ce comportement sera étudié dans le cadre des données relatives à la campagne terrain et lors d'autres études réalisées dans la pièce expérimentale, relatives à l'évaluation des performances de systèmes de traitement de l'air tels qu'un mur végétalisé (Caron et al., 2016) ou des systèmes de traitement de l'air photocatalytiques.

Dans le second chapitre, l'état des connaissances, et notamment les critères de performances et le principe de fonctionnement des différentes techniques de détection, des micro-capteurs de gaz seront présentés. De même, le cas des nez électroniques, ensemble de capteurs non-spécifiques pour la reconnaissance d'empreinte, ainsi que les algorithmes de traitement du signal déjà utilisés pour la mesure de composés chimiques gazeux sera exposé. Lors du troisième chapitre de ce manuscrit, les modules multi-capteurs utilisés dans ces travaux ainsi que leur conception seront décrits, ainsi que les techniques d'analyse du signal associées à l'identification de signatures de pollution. Ensuite, les différents environnements et les conditions dans lesquels ces capteurs ont été mis en œuvre, l'enceinte climatique, la pièce expérimentale et la campagne de mesure seront définis dans le quatrième chapitre. Dans les deux derniers chapitres, nous traiterons et discuterons les résultats obtenus lors de ces travaux de thèse. Tout d'abord, nous évaluerons le comportement des capteurs sous atmosphère de référence (air zéro ou air ambiant) selon les paramètres environnements et sur le long terme, nous nous intéresserons ensuite aux performances des différents capteurs vis-à-vis d'un gaz cible. Puis, nous étudierons des cas plus complexe en présence de nombreux composés chimiques lors desquels sera notamment testée une méthode de reconnaissance de forme. Enfin, ces dispositifs multi-capteurs seront appliqués à la dynamique de la qualité de l'air intérieur, dans le cadre de la campagne de mesure réalisée dans une salle de classe (Verrièle et al., 2015) et pour l'évaluation de l'efficacité de systèmes de traitement de l'air (Caron et al., 2016).



***Chapitre 2 : Systèmes multi-capteurs et traitement du signal :***  
***Etat de l'art***



*Le premier chapitre a permis de dresser le tableau complexe relatif à la problématique de la qualité de l'air intérieur. Les polluants, avec essentiellement les COV et les particules, dans des gammes de concentration très variables, sont nombreux. Les sources d'émissions et les impacts sanitaires de ces polluants sont très diversifiés et ne sont pas forcément bien identifiés dans ce domaine. La réglementation, contrairement à l'air extérieur, émerge tout juste sur le sujet. De plus, dans ce contexte spécifique aux environnements intérieurs, les techniques traditionnelles d'analyse des polluants ne sont pas toujours adaptées à la situation. En effet, le design de ces instruments, conçus à la base pour des mesures en laboratoire ou en stations de surveillance, ne correspond pas aux contraintes de mesures en environnements intérieurs et à la présence d'occupants. Le coût élevé, l'encombrement, la nuisance sonore et le fonctionnement complexe de ces instruments ne conviennent pas au déploiement de dispositifs d'évaluation de la qualité de l'air intérieur longue durée. Dans ce contexte, les récentes avancées technologiques en micro capteurs de gaz représentent une grande opportunité pour le développement de réseaux de mesures. La sensibilité aux gaz mesurés est très variable selon la technique utilisée, de même que la durée de vie, la stabilité, et la sensibilité aux interférents. La sélection de capteurs de gaz doit donc faire appel à ces différents critères et dépend également de l'application visée. Ce chapitre présente dans un premier temps, le principe de fonctionnement des principales techniques de détection utilisées pour les capteurs de gaz. Nous focaliserons notre étude exclusivement sur les capteurs pour la détection des composés gazeux et ne considérerons pas les récentes apparitions de capteurs miniatures pour la mesure des particules. De même, les techniques de détection présentées par la suite concernent les principales méthodes disponibles dans le commerce et nous excluons les capteurs en phase de développement dans des travaux de recherche (nouveaux matériaux sensibles, procédés de synthèses...) Ensuite, nous introduirons tout particulièrement le concept de nez électroniques, ensemble de différents capteurs généralement peu sélectifs, ainsi que les différentes méthodes d'analyse du signal employées avec ce type de dispositif.*

## **I. Généralités concernant les capteurs de gaz**

### **I.1. Principe de base**

Un capteur est le premier élément constitutif d'un système d'acquisition de données (Figure II - 1). Une chaîne de mesure est constituée d'une partie « capteur » permettant l'analyse de l'échantillon par interaction avec une surface sensible qui est traduite en information électrique par le transducteur ainsi que d'une partie « intelligente » afin de traiter et analyser le signal. Le prétraitement du signal permet notamment de l'amplifier et de le mettre en forme avant transmission (conversion numérique, filtrage, ...). Cette partie est généralement intégrée à l'instrument et est réalisée à l'aide d'un microprocesseur.

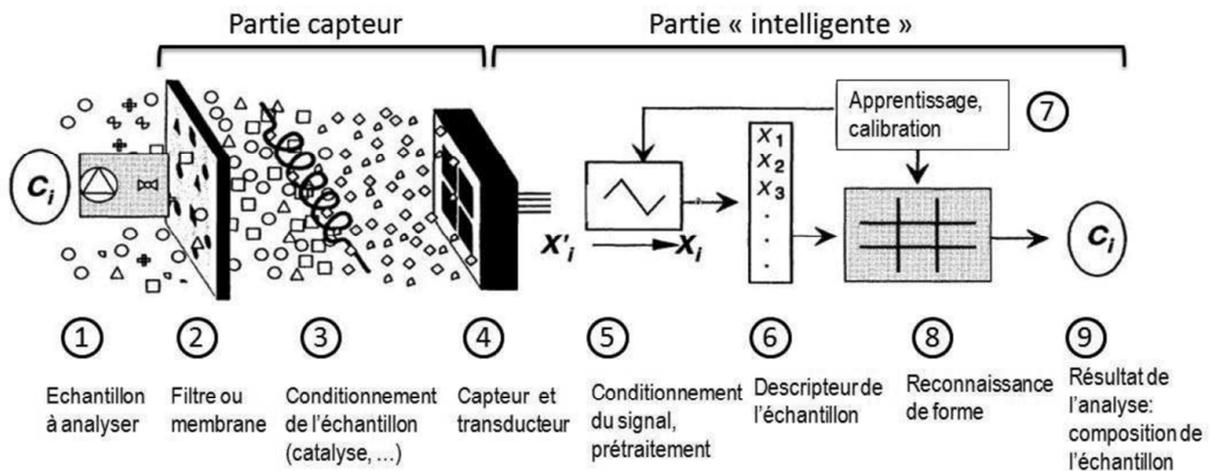


Figure II - 1 : Schématisation d'un système d'acquisition de mesure (Menini, 2011 d'après Göpel, 1994).

Un capteur est un appareil basé sur un phénomène physique, chimique ou biologique permettant de transformer une grandeur caractéristique à mesurer (concentration, température, pression...), appelée le mesurande  $m$ , en un signal électrique mesurable  $S$ . On désigne cette transformation par le terme transduction. A la différence d'un instrument de mesure qui est un appareil autonome disposant notamment d'un affichage et d'un système de stockage de données, un capteur n'est qu'une simple interface entre un processus et un signal électrique. Cette grandeur électrique ne dépend pas seulement du mesurande, mais peut aussi être fonction de grandeurs d'influences  $\theta$  (humidité, température ...), elle est définie par la relation :

$$S = f(m, \theta)$$

Du point de vue électrique, les capteurs se distinguent en deux familles : les capteurs actifs et les capteurs passifs. Un capteur actif délivre lui-même un signal et fonctionne comme un générateur d'énergie électrique. Il assure la conversion de la grandeur physique à mesurer en énergie électrique. Cette énergie électrique est soit une charge  $q$ , un courant  $i$ , qui peuvent être convertis en tension, ou directement une tension  $u$ . Le fonctionnement de ces capteurs actifs repose sur 5 principes physiques de transduction différents, tous réversibles :

- l'effet **thermoélectrique** : la différence de température entre deux matériaux conducteurs différents crée une différence de potentiel entre les métaux et entraîne la production d'électricité
- l'effet **photoélectrique** : l'influence d'une onde électromagnétique (rayonnement lumineux) entraîne la libération de charges électriques d'un matériau
- l'effet **Hall** : un champ magnétique et un courant électrique créent une différence de potentiel dans le matériau
- l'effet d'**induction électromagnétique** : la variation du flux d'induction magnétique dans un circuit électrique induit une tension électrique
- l'effet **piézoélectrique** : sous l'action d'une contrainte mécanique les matériaux piézoélectriques ont la capacité de se déformer et de se polariser électriquement

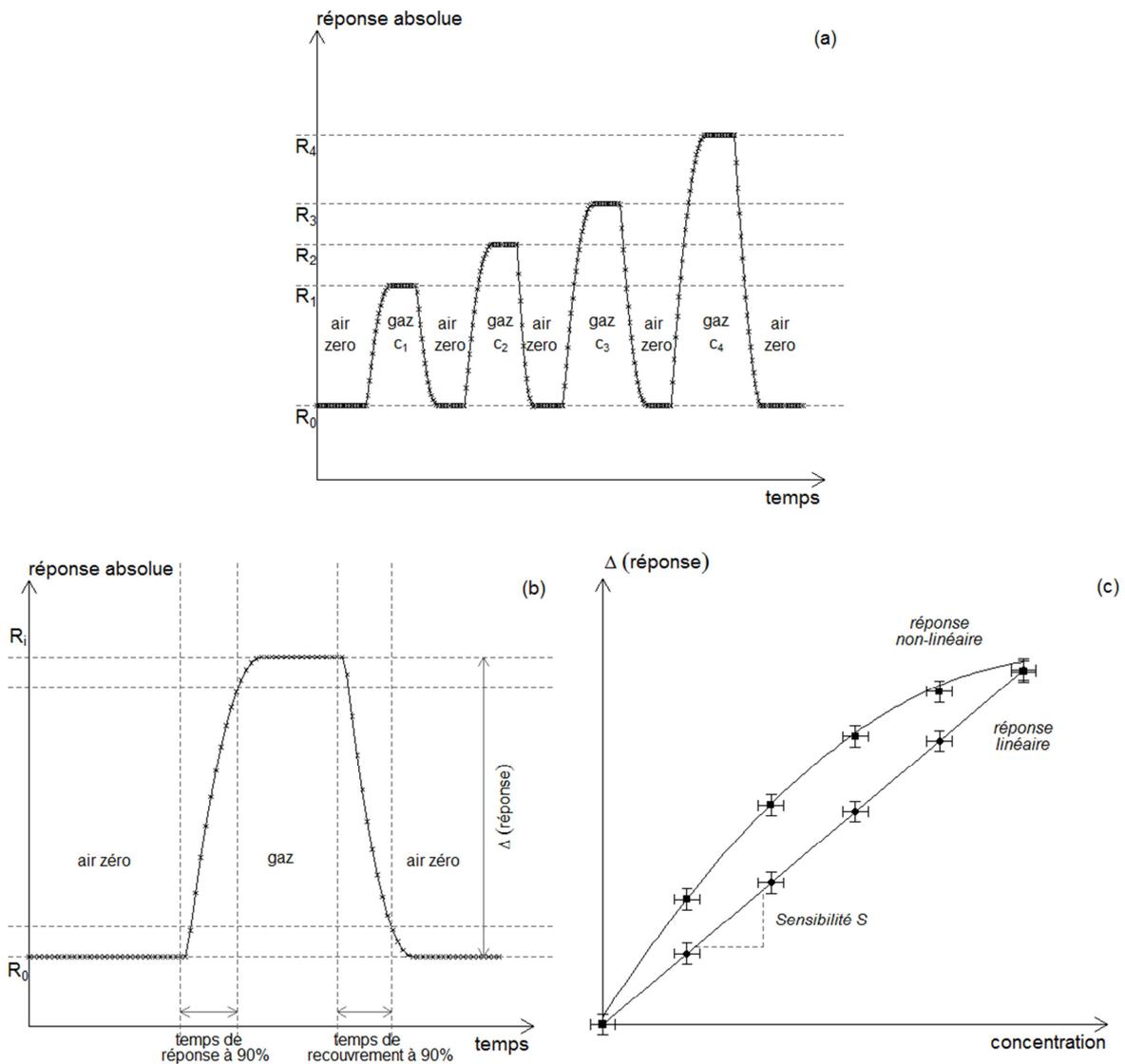
A l'inverse, dans le cas d'un capteur de type passif, on exploite les variations d'impédance (résistance  $R$ , impédance  $L$  ou capacité  $C$ ) dont l'un des paramètres physiques est sensible au mesurande. Ce capteur fonctionne comme un récepteur électrique et nécessite une source d'énergie extérieure afin de délivrer un signal. La variation d'impédance résulte soit de la modification des propriétés géométriques (variation de dimension ou déformation) du matériau, soit de la variation des propriétés physiques intrinsèques du matériau (conductivité  $\sigma$ , permittivité  $\epsilon$  ou perméabilité  $\mu$ ).

De manière générale, les capteurs dits « chimiques » permettent de déterminer des mesurandes chimiques (pression partielle, concentration, ...), qu'ils soient liquides ou gazeux et combinent généralement la fonction d'identification et de quantification. Plus spécifiquement, un capteur de gaz est un système relativement simple, constitué d'une surface sensible qui va réagir au contact des molécules de l'espèce à mesurer, présentes dans l'air, et d'un système de transduction, aussi bien actif que passif, qui va transformer cette interaction en un signal électrique de sortie. C'est pour cela que les principes de transduction, en termes de capteurs de gaz, sont très variés : optique, massique, thermoélectrique, électrique, électrochimique... (Hulanicki et al., 1991).

De façon générale, les capteurs jouent un rôle essentiel dans les systèmes industriels de pilotage ou de régulation (contrôle des procédés, équipement). Leur domaine d'activité s'étend également aux applications de type grand public ou de domotique. Plus spécifiquement, les capteurs chimiques trouvent leur utilité dans différents domaines (Fabry and Gondran, 2008) : l'environnement (analyse d'effluents, contrôle des émanations de gaz, ...), le secteur automobile (contrôle de la combustion, de l'habitacle, ...), l'agroalimentaire (contrôle de procédés et de qualité des produits), l'agriculture (analyse des sols et des eaux d'irrigation), le biomédical (diagnostic) et la domotique.

## **1.2. Critères de performances des capteurs de gaz**

Le choix du type de capteurs à utiliser dépend de l'application envisagée et de l'adéquation des performances du capteur avec cette application. Ces performances sont généralement définies selon trois critères principaux: la sensibilité, la sélectivité et enfin la stabilité, que l'on nomme les « 3S » (Bochenkov and Sergeev, 2010). Néanmoins, de nombreux autres paramètres peuvent également permettre d'établir les critères de performances d'un capteur. Afin de présenter ces principales caractéristiques, nous nous appuyerons dans ce paragraphe, sur la Figure II - 2, présentée ci-dessous tirée d'un cas idéal. Cette figure illustre l'évolution typique de la réponse d'un capteur de gaz lorsque celui-ci est successivement exposé à de l'air zéro (air prore) et à différentes concentrations de gaz, faisant varier la réponse du capteur en fonction du temps. De cette évolution, il est possible de déduire les principales caractéristiques du capteur (temps de réponse, sensibilité ...) ou encore d'établir la courbe de calibration de la réponse du capteur en fonction de la concentration du gaz étudié.



**Figure II - 2 : (a) Evolution de la réponse  $R_i$  d'un capteur de gaz en fonction du temps lors de l'exposition successive à de l'air zéro et à différentes concentrations  $c_i$  de gaz, (b) détermination du temps de réponse et de recouvrement à 90 % et (c) courbe de calibration de la réponse en fonction de la concentration.**

La **sensibilité** d'un capteur est définie comme le rapport entre la variation de sa réponse (signal de sortie, résistance, conductance, ...) lors de l'exposition à un gaz et la variation du mesurande correspondante (concentration de gaz). Un capteur de gaz est d'autant plus sensible qu'une faible variation du mesurande entraîne une importante variation de la réponse du capteur. La sensibilité est définie par la relation suivante :

$$S_i = \frac{\partial \Delta R}{\partial c_i}$$

avec  $S_i$  la sensibilité du capteur au gaz  $i$ ,  $R$  la réponse du capteur lors de l'exposition au gaz et  $c_i$  la concentration du gaz.

Dans le cas où la relation entre la variation de la réponse du capteur et la concentration est linéaire (Figure II - 2 (c)), la sensibilité est constante et correspond à la pente de la courbe de calibration. Dans certains cas, il est nécessaire de considérer la « réponse relative » du capteur, dont le principe de calcul peut varier (Gardner and Bartlett, 1994; Scott et al., 2006), plutôt que sa réponse absolue afin de comparer les réponses et sensibilités de capteurs différents. Quelques principes de calcul de la réponse relative sont présentés ci-dessous. En effet pour des capteurs, comme ceux basés sur des oxydes métalliques semi-conducteurs, l'évolution du signal de sortie avec la concentration d'un gaz est fortement non-linéaire. Le signal électrique est également non nul à concentration nulle, la ligne de base du signal pouvant différer d'un capteur à l'autre. De plus, la réponse des capteurs est amenée à varier différemment en présence de certains gaz selon leur nature oxydante ou réductrice. C'est pour ces raisons que la réponse relative est utilisée. Dans ce cas la sensibilité relative du capteur sera exprimée par le rapport entre la réponse relative de capteur et la variation de concentration. Puisque l'évolution du signal n'est pas linéaire, la sensibilité de ce type de capteur n'est pas constante, elle peut alors être définie dans la partie linéaire de la courbe de calibration où la concentration est faible ou pour une concentration donnée.

<b>Calcul différentiel</b>	$X_i^d = R_i - R_0$	ou	$X_i'^d = R_0 - R_i$
<b>Calcul relatif</b>	$X_i^r = \frac{R_i}{R_0}$	ou	$X_i''^r = \frac{R_0}{R_i}$
<b>Calcul différentiel relatif</b>	$X_i^{dr} = \frac{R_0 - R_i}{R_0}$	ou	$X_i'^{dr} = \frac{R_0 - R_i}{R_i}$

avec  $X_i$  la réponse relative du capteur en présence du gaz  $i$ ,  $R_i$  la réponse du capteur en présence du gaz  $i$  et  $R_0$  la réponse du capteur sous air zéro ou air de référence.

La **sélectivité** d'un capteur correspond à sa faculté à mesurer la variation de concentration d'un gaz cible sans prendre en compte les éventuelles variations associées à d'autres gaz interférents. Elle est généralement définie comme le rapport de sensibilité au gaz cible sur la sensibilité d'un autre gaz pour des concentrations données.

La **stabilité** caractérise la capacité d'un capteur à fournir une réponse constante dans des conditions fixes. Deux types de manque de stabilité, autrement dit de dérive, du capteur peuvent être observés : la dérive de la réponse absolue du capteur et la dérive de la sensibilité du capteur à un gaz donné. La stabilité est différente selon l'échelle de temps sur laquelle elle est observée. Cette dérive peut provenir de la détérioration du capteur dans le temps ou alors de son exposition à des conditions environnementales excessives (Ihokura and Watson, 1994). La dérive de la grandeur électrique en sortie peut être corrigée par calibrage régulier des capteurs en fonction d'un gaz cible ou sous une atmosphère de référence. Par contre, cette correction ne permet pas de résoudre les problèmes liés à une éventuelle dérive de la sensibilité elle-même.

D'autres caractéristiques permettent également de définir les performances des capteurs de gaz. On peut notamment citer le **temps de réponse** du capteur, qui caractérise le temps nécessaire au capteur pour qu'il réagisse à un événement particulier (Figure II - 2 (b)), comme l'injection d'un gaz ou un changement de concentration. A l'inverse, le **temps de recouvrement** correspond au temps nécessaire pour que le capteur retrouve son état d'origine lors du retour aux conditions initiales. Ce dernier permet également de traduire la capacité du capteur à retourner dans son état d'origine (même ligne de base) à la suite d'une exposition à un gaz, appelée **réversibilité**. Les temps de montée et de descente du signal du capteur, déterminés graphiquement, prennent en compte le temps de réponse et de recouvrement du capteur mais également les caractéristiques de l'environnement dans lequel le capteur évolue (volume de l'enceinte de mesure et débit d'air par exemple). Ces performances doivent donc être estimées en tenant compte des paramètres du système étudié. En pratique, les temps de réponse et de recouvrement sont pondérés d'un facteur 0.9, puisque l'on estime qu'au-delà de 90% le temps de réaction n'évolue plus linéairement.

La **résolution** correspond à la plus petite variation de mesurande pouvant être différenciée par le capteur. L'**étendue de mesure** est la plage de valeurs entre le minimum (**limite de détection**) et le maximum du mesurande pouvant être mesurée. La **précision** d'un capteur caractérise sa capacité à fournir une mesure exacte, qui coïncide avec la valeur que l'on cherche à mesurer, cette exactitude est une appréciation qualitative des résultats mais peut s'exprimer par l'incertitude de mesure. La **reproductibilité** des données est également une caractéristique importante à prendre en compte pour la caractérisation de capteurs de gaz, elle traduit la capacité d'un capteur à fournir la même réponse dans des conditions similaires. Il est également possible d'évoquer la **reproductibilité technologique** lors de la production industrielle : la similitude macroscopique des capteurs est facilement reproductible, alors qu'au niveau microscopique des différences de la couche sensible peuvent induire une diminution de la reproductibilité d'un capteur à l'autre.

Des caractéristiques ne traduisant pas directement les performances de mesure des capteurs peuvent également intervenir lors du choix du dispositif pour une application donnée. On peut par exemple citer la durée de vie du capteur et sa robustesse, la maintenance qu'il peut nécessiter ainsi que sa facilité d'exécution, sa capacité à être miniaturisé et donc à être intégré dans des systèmes autonomes et portables, et surtout son coût.

## II. Les principaux types de capteurs de gaz

Comme nous l'avons vu précédemment, les principes de transduction capables de transformer une grandeur physicochimique en un signal électrique sont très variés (Hulanicki et al., 1991), de même que les critères d'évaluation des performances des capteurs de gaz. Ainsi, plusieurs grandes familles de capteurs de gaz apparaissent suivant le type de mesure réalisée et présentent des caractéristiques différentes. Korotcenkov, 2007 a notamment proposé une comparaison qualitative de certains critères de performances des principales techniques de détection de gaz. La méthode d'évaluation de ces performances n'est par contre pas détaillée dans son document, mais ce récapitulatif présenté dans le Tableau II - 1 représente pour nous une synthèse des caractéristiques

des différents types de capteurs de gaz qui coïncide avec les critères généralement évoqués dans la littérature.

**Tableau II - 1 : Comparaison qualitative des caractéristiques des différentes familles de capteurs de gaz (Korotcenkov, 2007).**

	Semi-conducteur	Combustion catalytique	Electrochimique	Conductivité thermique	Absorption infrarouge	Détecteur par photoionisation
<b>Sensibilité</b>	Excellente	Bonne	Bonne	Mauvaise	Excellente	Excellente
<b>Sélectivité</b>	Médiocre	Mauvaise	Bonne	Mauvaise	Excellente	Médiocre
<b>Précision</b>	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne	Excellente	Excellente
<b>Temps de réponse</b>	Excellent	Bon	Médiocre	Bon	Médiocre	Bon
<b>Stabilité</b>	Bonne	Bonne	Mauvaise	Bonne	Bonne	Bonne
<b>Robustesse</b>	Bonne	Bonne	Médiocre	Bonne	Excellente	Bonne
<b>Maintenance</b>	Excellente	Excellente	Bonne	Bonne	Médiocre	Médiocre
<b>Coût</b>	Excellent	Excellent	Bon	Bon	Médiocre	Médiocre
<b>Intégration dans un système portable</b>	Excellente	Bonne	Médiocre	Bonne	Mauvaise	Excellente

Afin de répondre à un besoin exigeant en termes de performances, les capteurs de gaz doivent être le plus sensible possible et de préférence être sélectifs aux gaz cibles dans des gammes de concentration guidées par le domaine d'application, c'est-à-dire que la présence d'interférents ne doit pas influencer la réponse du capteur. Ces capteurs doivent également avoir un temps de réponse en accord avec l'application visée, être fiable dans le temps et doivent être facilement miniaturisés et adaptés à une production industrielle de faible coût. A ce jour, malgré la diversité des techniques de capteurs de gaz, aucun capteur ne remplit simultanément tous ces critères. Parmi tous les micro-capteurs disponibles dans le commerce, quatre technologies se distinguent de par leurs caractéristiques : (i) les capteurs à absorption infrarouge non dispersive (NDIR) permettent d'obtenir des mesures très précises et fiables (excellente sensibilité, sélectivité et précision) mais sont cependant plus coûteux et difficilement miniaturisés ; de même, (ii) les détecteurs à photoionisation (PID) sont très sensibles et précis mais présentent une faible sélectivité ; (iii) les capteurs électrochimiques sont utilisés pour la mesure sélective de nombreux composés gazeux ; (iv) les capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs montrent une sensibilité importante pour un temps de réponse parmi les plus courts, ils sont économiques et de faible taille ce qui permet de les intégrer facilement dans des systèmes de mesure. Ces derniers apparaissent donc comme des candidats très prometteurs pour l'évaluation de la qualité de l'air dans les environnements intérieurs. Malgré leur manque de sélectivité et de stabilité à long terme, les capteurs de gaz à semi-conducteurs, présentent de nombreux avantages et suscitent grandement l'intérêt aussi bien dans le domaine de la recherche qu'au niveau industriel.

Le principe de fonctionnement de ces quatre techniques, qui seront utilisées dans ce travail de thèse, est décrit à la suite de cette partie. Il existe toutefois de nombreuses autres techniques de

détection. Les capteurs à combustion catalytique reposent sur la mesure de la chaleur de combustion des gaz ou des vapeurs inflammables à la surface d'un catalyseur métallique, appelée pellistor ou entre deux filaments en platine chauffés, l'un recouvert d'une couche catalytique qui s'échauffe en présence d'un gaz combustible, l'autre passif sert de compensateur thermique. La combustion des molécules de gaz à la surface de l'élément détecteur entraîne une augmentation de sa température et donc une modification de sa résistance. Le principe de détection des capteurs à conductivité thermique, également appelés catharomètres, repose sur la mesure de la variation de conductivité thermique d'un mélange gazeux provoquée par la présence de gaz inflammables. L'élément sensible est constitué d'un fil de platine chauffé électriquement. L'élément de référence est placé dans un compartiment fermé avec un air de référence. L'équilibre thermique du fil, donc sa résistance, est modifié par la variation de conductivité thermique du milieu gazeux environnant.

## II.1. Les capteurs à absorption infrarouge non dispersive (NDIR)

Dans le domaine des capteurs optiques, il n'y a pas toujours d'interaction directe entre le gaz analysé et une partie sensible du dispositif entraînant un changement des propriétés physiques. Dans ce cas, un rayonnement lumineux fait office de sonde afin d'examiner une propriété spécifique du gaz à analyser (raies d'absorption IR, rayonnement UV).

Le principe de détection des capteurs optiques de type infrarouge est basé sur le spectre d'absorption IR du gaz à caractériser. Dans ces capteurs, une source infrarouge (lampe IR) illumine le gaz à mesurer dans une chambre d'échantillonnage et les molécules présentes absorbent une partie du rayonnement infrarouge (Figure II - 3). Celles-ci absorbent de l'énergie à une longueur d'onde caractéristique, qui dépend de leur énergie de vibration (Figure II - 4). L'atténuation d'intensité du rayonnement infrarouge est mesurée par un détecteur, qui est généralement une photodiode, qui exploite l'effet photoélectrique, ou une thermopile basée sur l'effet thermoélectrique. Cette atténuation du rayonnement dépend de la quantité de gaz présent sur son trajet selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

où A est l'absorbance,  $I_0$  est l'intensité du faisceau lumineux émis, I est l'intensité du faisceau mesuré,  $\varepsilon$  est le coefficient d'absorption qui dépend de la longueur d'onde, de la nature du composé et de la température, l est la longueur du trajet optique et c est la concentration du gaz.

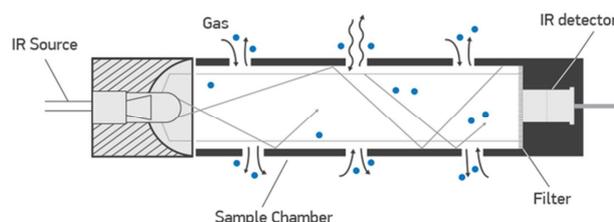


Figure II - 3 : Principe de détection infrarouge dans un capteur NDIR (<http://www.intl-lighttech.com/applications/light-sources/ndir-gas-sensor-lamps>)

Dans le cas d'une détection infrarouge non dispersive, le rayonnement lumineux cible une longueur d'onde précise pour laquelle la molécule à analyser présente un maximum d'absorption. La sélection de la longueur d'onde de la source lumineuse est obtenue en utilisant soit directement une source avec un spectre d'émission très étroit (laser), soit des filtres qui sélectionnent une certaine gamme de longueurs d'onde. De par ce principe de fonctionnement, d'autres molécules ne doivent idéalement pas interférer sur la détection d'autres composés mais certaines sensibilités croisées ne sont pas inévitables. Ces interférences peuvent apparaître du fait de l'absorption de vapeur d'eau et d'autres gaz et une dérive due à des changements de la source lumineuse. Les capteurs de type NDIR peuvent théoriquement être utilisés pour la mesure de tous les composés gazeux organiques et inorganiques qui absorbent dans l'IR. Ces capteurs commerciaux sont essentiellement utilisés pour la détection des alcanes, qui partagent cependant une bande d'absorption similaire provenant de la liaison C-H ( $\sigma \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$ ) provoquant des problèmes de sélectivité ou encore pour la détection du monoxyde de carbone ( $\sigma = 2174 \text{ cm}^{-1}$ ). Leur principal intérêt concerne la mesure du dioxyde de carbone, pour lequel ce type de capteur présente de bonne performance. Le  $\text{CO}_2$  présente en effet une bande d'absorption ( $\sigma = 2349 \text{ cm}^{-1}$ ) bien caractéristique qui rend les capteurs très sélectifs (Chen et al., 2002; Pandey and Kim, 2007). Dans cette thèse, nous utiliserons un capteur NDIR-A1 de la société Alphasense, destiné à la mesure du dioxyde de carbone entre 0 et 5000 ppm.

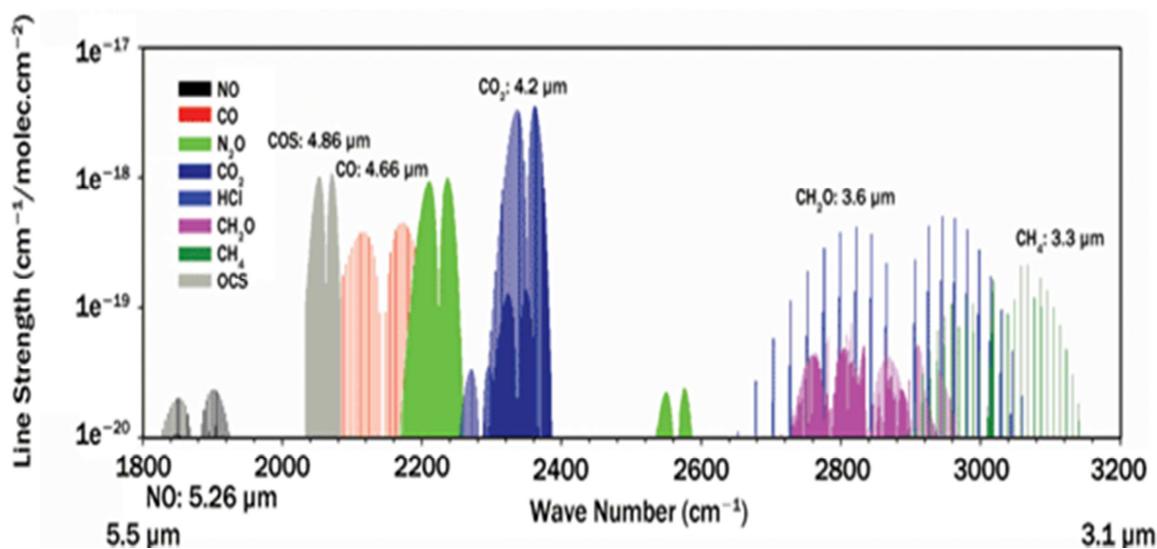
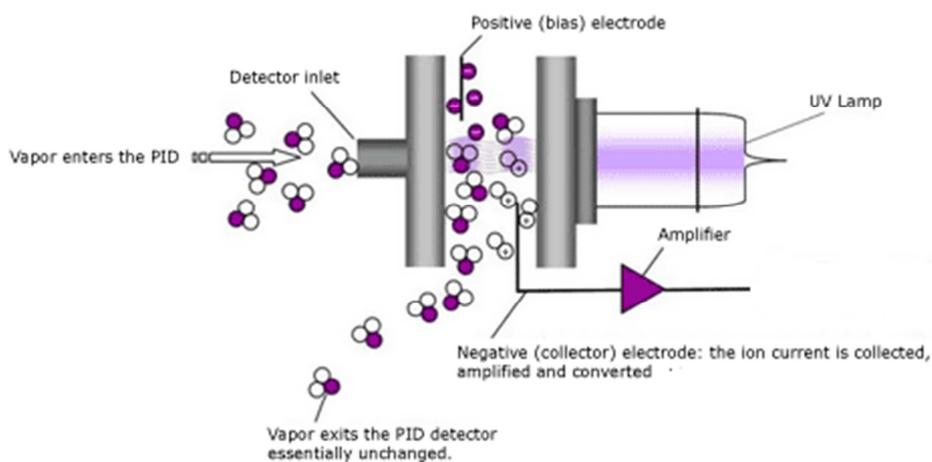


Figure II - 4 : Spectre d'absorption IR des principales molécules détectées (Tittel et al., 2014).

## II.2. Les capteurs à détection par photoionisation (PID)

La mesure par photoionisation, basée sur un effet photoélectrique, consiste à éclairer les molécules d'un composé volatil par un rayonnement ultraviolet (UV) de haute énergie. L'absorption de photons par une molécule permet d'arracher un électron à cette dernière afin de la ioniser. Ces ions chargés sont ensuite attirés par un champ électrique externe, généré par deux électrodes (cathode et anode), et créent un courant électrique (Figure II - 5). Ce signal est alors amplifié et est proportionnel au nombre d'ions formés et donc à la concentration en molécules ionisées. Les capteurs PID permettent de détecter des composés organiques volatils ayant des potentiels d'ionisation inférieurs à l'énergie générée par la lampe UV, c'est-à-dire que ces molécules peuvent être fragmentées par des énergies inférieures à ce potentiel. Cette énergie dépend de la nature de

lampe utilisée : Xénon=9,6 eV, Deutérium=10,2 eV, Krypton=10,6 eV et Argon=11,7 eV. La liste des composés organiques volatils pouvant être détectés par ces différentes lampes est présentée dans le Tableau II - 2. Par conséquent, le choix de la lampe va définir le spectre de COV détectables ; une lampe à Argon permet de détecter une large gamme de COV alors qu'une lampe au Xénon peut augmenter la sélectivité à la plupart des aromatiques et des composés insaturés contenant au moins 6 atomes de carbones. Les lampes standards sont celles à 10,6 eV, les lampes à 11,7 eV sont très peu utilisées du fait de leur durée de vie très limitée (quelques mois tout au plus). Quant aux lampes à 9,6 eV, elles sont notamment dédiées à la détection des composés aromatiques. Dans ces travaux, un détecteur PID-AH de la société Alphasense équipé d'une lampe à 9,6 eV sera utilisé pour le suivi des COV en intérieur.



**Figure II - 5 : Principe de détection par photoionisation**  
(<http://www.equipcosservices.com/support/tutorials/introduction-to-photoionization/>)

**Tableau II - 2 : Liste des composés organiques volatils détectables selon la source utilisée dans les capteurs PID (Alphasense, 2010)**

Type de lampe	COV détectés
Xénon (9,6 eV)	La majorité des aromatiques et des hydrocarbures insaturés contenant au moins 6 atomes de carbone, sélectivité accrue pour les BTEX
Krypton (10,6 eV)	La majorité des COVs composés de plus de 2 atomes de carbone, excepté les composés chloré, fluoré ou bromé : <ul style="list-style-type: none"> <li>- Tous les hydrocarbures (alcane, alcènes, alcynes), sauf éthane, propane et acétylène</li> <li>- Tous les alcools excepté le méthanol</li> <li>- Tous les aldéhydes, excepté le formaldéhyde</li> <li>- Toutes les cétones</li> <li>- Esters</li> <li>- Amines</li> </ul>
Argon (11,7 eV)	Tous les COVs détectés par la lampe au Krypton plus l'acétylène, le méthanol, le formaldéhyde et jusqu'à 80 % des COVs fluorés, chlorés et bromés

## II.3. Les capteurs électrochimiques

### II.3.1. Les capteurs potentiométriques à électrolyte solide

Le mécanisme de fonctionnement de ce type de capteur repose sur les réactions électrochimiques pouvant se produire entre le gaz présent au sein du capteur et un électrolyte. Ces capteurs sont plus précisément appelés capteurs à électrolyte solide et sont équivalents aux capteurs potentiométriques classiques que l'on trouve pour la phase liquide. Ils se basent sur les transferts de charges électriques entre le gaz que l'on désire mesurer et les ions contenus dans un électrolyte solide.

Dans ce type de capteur, l'électrolyte solide physiquement imperméable au gaz est relié à une électrode de référence et une électrode de mesure (Figure II - 6). Un milieu de référence contenant un mélange d'air et de la molécule à mesurer est maintenu à une pression constante  $p_{ref}$ . Ce milieu est séparé du compartiment de mesure où l'on cherche à déterminer la pression partielle  $p_{mes}$  du gaz. La mesure de la différence de potentiel entre les deux électrodes (Figure II - 6) permet donc de déterminer un courant électrique fonction de la concentration de gaz :

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{mes}}{p_{ref}}$$

avec R la constante des gaz parfaits, T la température et F la constante de Faraday.

Les capteurs potentiométriques à base de zircone  $ZrO_2$  rencontrent notamment un succès industriel pour la détection de différents gaz (Miura et al., 2003; Fergus, 2007).

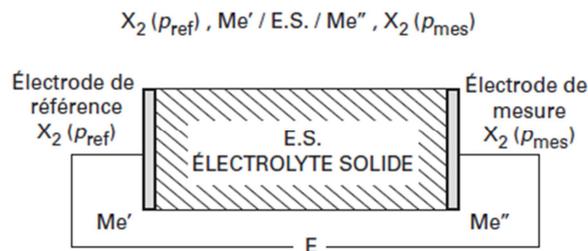


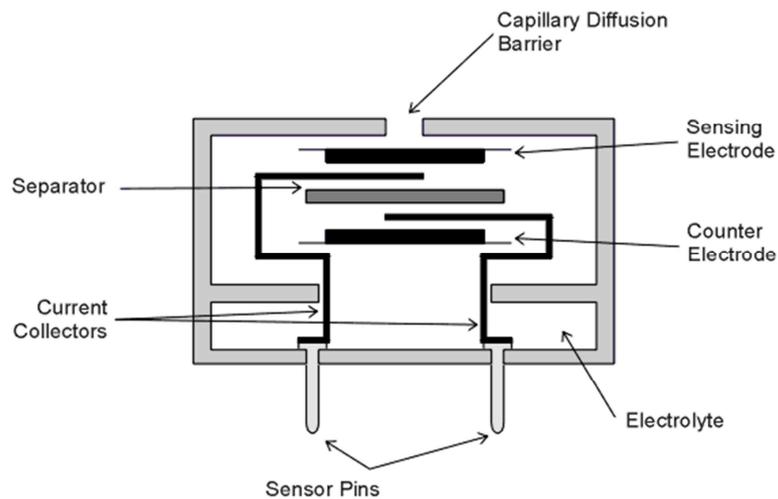
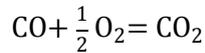
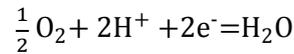
Figure II - 6 : Schéma de principe d'un capteur à électrolyte solide (Asch, 2010).

### II.3.2. Les capteurs ampérométriques

Le système de capteurs de gaz ampérométriques est basiquement constitué de deux électrodes (électrode de travail et contre-électrode) plongeant dans un électrolyte. Le principe de détection repose sur la mesure du courant limite de diffusion lors de réactions d'oxydation ou de réduction entre le gaz et l'électrolyte. Selon la nature du gaz qui traverse la membrane perméable, celui-ci sera réduit ou oxydé au contact de l'électrode de travail à laquelle est appliquée une tension. La mesure du courant d'électrolyse entre les deux électrodes permet de déterminer la concentration en gaz dans l'air. Par exemple, lorsqu'un gaz tel que le monoxyde de carbone entre en contact avec l'électrode de travail, celui-ci va être oxydé par les molécules d'eau présentes dans l'air :



Le circuit électrique connecté entre l'électrode de travail et la contre-électrode, permet aux protons  $H^+$  généré à l'électrode de travail de se diriger vers la contre-électrode à travers l'électrolyte. Ces derniers vont alors réagir avec l'oxygène de l'air :



**Figure II - 7 : Schéma de principe d'un capteur ampérométrique à deux électrodes**  
(<http://www.citytech.com/index.html>).

Ce type de capteur à deux électrodes présente une faible gamme de détection du fait de la polarisation de la contre électrode, du fait des réactions électrochimiques. Afin d'éliminer cet effet, une troisième électrode (électrode de référence) avec un potentiel stable est utilisée. Des systèmes utilisant une quatrième électrode (électrode auxiliaire), comme le propose notamment la société Alphasense, permettent d'améliorer les performances de ces capteurs en termes d'interférences et d'effet de la température. Ces capteurs présentent une bonne sensibilité et une bonne sélectivité, ce qui permet la détection de nombreux polluants de l'air tels que :  $CO$ ,  $NH_3$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  ou encore  $SO_2$  mais semblent avoir une durée de vie limitée liée à la consommation de l'électrolyte (Stetter and Li, 2008). Différents capteurs électrochimiques de types ampérométriques à quatre électrodes, de la société Alphasense, seront utilisés lors de cette thèse.

#### II.4. Les capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs

Les premiers capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques (oxyde de zinc) ont été présentés dans les années 1960 par Seiyama (Seiyama et al., 1962). Ensuite, le japonais Taguchi, de la société Figaro a déposé le premier brevet de détecteur de gaz utilisant une surface sensible à base de dioxyde d'étain (Taguchi, 1962). Cette société commercialise des capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs depuis les années 1970 et détient jusqu'à aujourd'hui un quasi-monopole du marché.

Ces capteurs font l'objet d'une attention particulière aussi bien dans le domaine de la recherche qu'en industrie, du fait de leur bonne sensibilité, de leur coût réduit et de leur miniaturisation qui favorise leur intégration dans des systèmes de microélectronique. Ce type de capteurs sera principalement utilisé lors de ces travaux de thèse. Malgré un manque de sélectivité important, il est possible de retrouver les capteurs à semi-conducteurs dans de nombreux domaines et pour des applications assez variés (Debliquy, 2006) :

- Détection des gaz combustibles ;
- Détection des gaz toxiques ;
- Contrôle de combustion (dans les chaudières par exemple) ;
- Détection d'éthanol pour les contrôles alcootests ;
- Détection de mauvaises odeurs ;
- Détection d'incendie ...

Les capteurs à oxydes semi-conducteurs sont des capteurs de type résistif. Leur principe de fonctionnement repose sur la variation de conductivité d'une surface sensible constituée d'un matériau semi-conducteur en présence de gaz. Même s'il existe plusieurs matériaux pouvant constituer la surface sensible de capteurs semi-conducteurs tels que les polymères, les semi-conducteurs élémentaires ou les composés organiques, les oxydes métalliques sont à l'heure actuelle les principaux composants de ces capteurs. La Figure II - 8 illustre les composants formant un capteur à oxyde métallique.

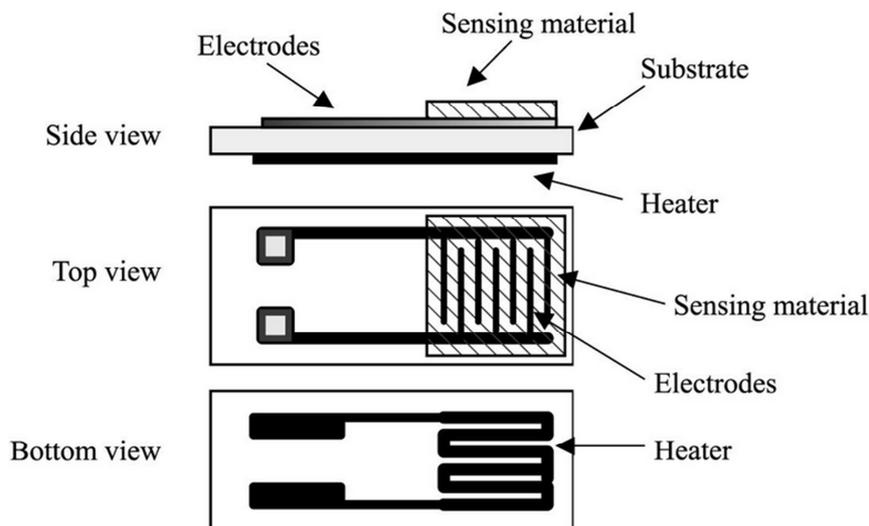


Figure II - 8 : Représentation de la structure typique d'un capteur à oxyde métallique (Arshak et al., 2004).

Les interactions au sein du matériau semi-conducteur sont essentiellement de type chimisorption et reposent sur des réactions d'oxydo-réduction entre le matériau sensible et le gaz. Ces réactions se déroulent en surface du matériau sur des sites d'adsorption (Williams and Pratt,

1998). Dans le cas des oxydes métalliques semi-conducteurs, les sites où peuvent se fixer les molécules afin de réagir correspondent aux atomes du métal, à l'oxygène ou aux lacunes d'oxygène. La réaction engagée va donc dépendre de la molécule gazeuse ainsi que du site d'adsorption. Le gaz ne réagit que très rarement avec la surface sensible directement mais plutôt avec les oxygènes chimisorbés, ce qui les rendent indispensables pour la détection de composés gazeux (Gurlo, 2006). L'oxygène joue donc le rôle de précurseur lors de la détection de gaz. Sa forme chimique varie suivant la température de fonctionnement du capteur. A des températures comprises entre 100°C et 500°C, l'interaction avec l'oxygène de l'air conduit à l'adsorption des ions sous forme moléculaire  $O_2^-$  et atomique  $O^-$  et  $O^{2-}$ . La forme moléculaire est majoritaire à des température inférieures à 150°C alors que les formes ioniques sont prépondérantes à des températures supérieures (Barsan et al., 1999).

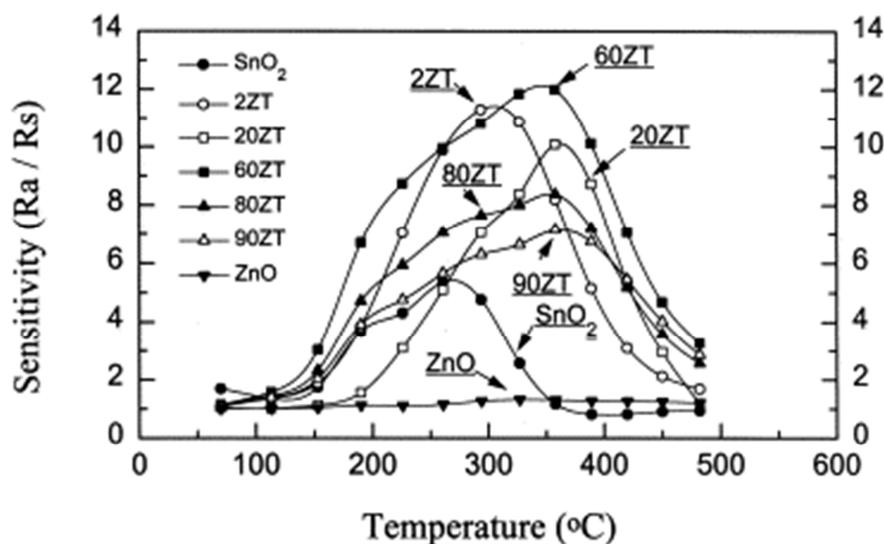
Dans de tels capteurs, il a été admis que la variation de la conductivité apparente est le reflet de l'équilibre entre l'activité de l'oxygène contenu dans l'oxyde et l'oxygène présent dans l'atmosphère environnante (pression partielle en oxygène  $p_{O_2}$ ). Les polluants, en réagissant avec les molécules d'oxygènes adsorbés en surface, vont contribuer à la modification de la conductivité du matériau. Ce comportement est habituellement décrit selon l'équation suivante (Sberveglieri, 1995) :

$$G = G_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) p_{O_2}^{\pm 1/n}$$

où G est la conductivité du matériau,  $G_0$  est sa conductivité sous air zéro,  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $p_{O_2}$  est la pression partielle en oxygène, k est la constante de Boltzmann et T la température. La valeur et le signe de 1/n sont déterminés par le type et le nombre de défaut impliqué dans le processus (positif pour les semi-conducteurs de type P et négatif pour les semi-conducteurs de type N).

La couche sensible des capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs est généralement chauffée à une température située entre 200 °C et 400°C favorisant la formation des ions  $O_{2\text{ ads}}^-$  et des ions  $O_{\text{ ads}}^-$  en surface, ce qui permet la détection de la majorité des composés oxydants et réducteurs (Debliquy, 2006). En plus de la couche sensible constituant la partie réagissant avec l'atmosphère gazeuse et des électrodes permettant la mesure électrique de cette couche sensible, les capteurs semi-conducteurs nécessitent donc d'être chauffés par l'intermédiaire d'une résistance chauffante intégrée afin d'amener la couche sensible à température (Figure II - 8). Il est possible d'utiliser les capteurs selon deux modes de fonctionnement relatifs à la commande de la résistance chauffante. Dans le cas du mode isotherme, qui représente la majorité des capteurs commerciaux, il s'agit de travailler à température constante. Une tension est appliquée à la résistance chauffante et permet de fixer la température du matériau semi-conducteur. Cette température de fonctionnement va donc déterminer la sensibilité d'un oxyde à un gaz donné. Une défaillance ou une dérive de la résistance chauffante peut ainsi induire un changement de comportement du capteur. La Figure II - 9 présente la relation entre la sensibilité de capteurs à base de  $SnO_2$ , ZnO et  $ZnO-SnO_2$  et la température de fonctionnement, pour lesquels on observe une sensibilité maximale au monoxyde de carbone pour des températures données. Il est également possible de travailler en mode dynamique, à température variable, où la température de la surface sensible du capteur change en permanence et modifie la configuration et les phénomènes intervenants entre le gaz et le matériau. Le signal

obtenu est donc variable, ce qui se traduit par une plus large sensibilité et une meilleure sélectivité du capteur aux différents composés de son environnement (Ngo et al., 2007; Vergara et al., 2005).



**Figure II - 9 : Dépendance en température de la sensibilité ( $R_a/R_s$ ) au CO (200 ppm) de  $\text{SnO}_2$ , ZnO et de composites  $x\text{ZnO}-(1-x)\text{SnO}_2$  (Haeng Yu and Man Choi, 1998). 20 ZT correspond à des mélanges 20%ZnO-80% $\text{SnO}_2$ .**

Les oxydes métalliques appartiennent à deux familles distinctes. D'une part, les semi-conducteurs de type N (conduction par électron), qui représentent la majorité des capteurs de gaz, possèdent des atomes de métal en excès qui peuvent s'ioniser facilement et libérer des électrons permettant ainsi le transport du courant. D'autre part, les semi-conducteurs de type P (conduction par trous) possèdent des cases vacantes qui nécessitent l'apport d'électrons des ions présents afin de conserver l'électroneutralité. Les oxydes métalliques de type N sont les plus stables et les plus favorables à la chimisorption pour l'utilisation comme capteur de gaz. Le Tableau II - 3 présente les principaux oxydes métalliques de type N et de type P utilisés pour la détection de gaz. D'une manière générale, pour les semi-conducteurs de type N, les gaz à caractère oxydant ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ...) diminuent la conductivité par capture supplémentaire d'électrons et les gaz réducteurs ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) augmentent la conductivité, c'est l'inverse pour les semiconducteurs de type P. Bien que peu sélectifs, la majorité des capteurs industriels sont fabriqués à partir d'oxyde d'étain, ces capteurs sont particulièrement sensibles aux gaz combustibles et à la majorité des gaz réducteurs, voire à certains oxydants ( $\text{NO}_x$ ). Ces capteurs sont également dépendants de l'humidité (Van Geloven et al., 1991) et peuvent subir des dérives de la ligne de base au cours du temps (Romain and Nicolas, 2010). L'ajout de métaux nobles (Pt, Pd, Au, Ag, Ru) aux oxydes métalliques permet d'améliorer les performances de détection en améliorant leur sélectivité par catalyse de réactions préférentielles (Yamazoe et al., 1983).

**Tableau II - 3 : Principaux oxydes métalliques semi-conducteurs et gaz détectables**

	Oxydes métalliques	Gaz détectables
<b>Type N</b>	SnO <sub>2</sub>	CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , SO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>
	WO <sub>3</sub>	Alcools, O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S
	ZnO	Alcools, CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub>
	TiO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> , CO, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S
<b>Type P</b>	NiO	H <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> CO
	PdO	CO, CH <sub>4</sub>
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
	TeO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>

La surface sensible des capteurs à oxydes métallique semi-conducteurs est caractérisée par sa composition mais également par sa morphologie et son épaisseur. On distingue notamment des matériaux synthétisés en couche épaisse (>1 µm), des matériaux en couche mince (de 10 nm à 1 µm). Ce paramètre affecte les interactions entre la surface et le gaz. En théorie, la sensibilité de la surface peut être améliorée lorsque l'épaisseur de la surface est réduite, puisque cela permet de diminuer les phénomènes de diffusion au sein du matériau, au détriment de la robustesse et de la reproductibilité du capteur. De même, il est possible de différencier les structures à couches dites « compactes » où le contact avec le gaz ne se fait qu'en surface, des couches dites « poreuses », ayant une surface spécifique beaucoup plus importante qui permet de favoriser la diffusion du gaz à travers le matériau. La méthode utilisée pour la synthèse et le dépôt des matériaux semi-conducteurs va également définir la morphologie de la surface ainsi que ses propriétés de détection.

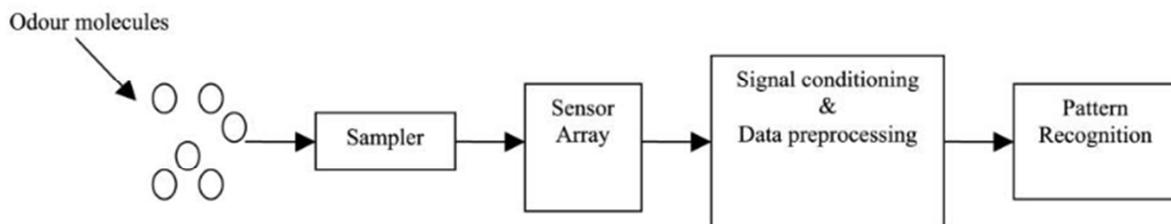
Malgré une très bonne sensibilité à un grand nombre de gaz, une bonne reproductibilité sur le court terme, des temps de réponse relativement brefs, le bilan des performances des capteurs semi-conducteurs reste mitigé du point de vue de la sélectivité, de la stabilité et de la reproductibilité de la sensibilité à long terme. Le développement de nouveaux matériaux et l'amélioration des propriétés des oxydes métalliques ainsi que les technologies basées sur les techniques de la micro-électronique (microelectromechanical systems MEMS) sont les voies de recherche principales pour l'amélioration des performances de ces capteurs (Simon et al., 2001).

### III. Systèmes multi-capteurs – Nez électroniques

#### III.1. Description

Afin de contourner le manque de sélectivité des capteurs de gaz non-spécifiques, tels qu'en particulier les capteurs à base d'oxydes métalliques, l'association de plusieurs capteurs non-spécifiques formant un système multi-capteurs permet la caractérisation d'environnements gazeux complexes. Ces systèmes multi-capteurs sont composés d'un ensemble de capteurs chimiques non spécifiques, ayant des sensibilités différentes aux composés gazeux à analyser (Nagle et al., 1998). Ces dispositifs sont également associés à un traitement automatisé du signal (reconnaissance de

forme) afin d'extraire le maximum d'information de la réponse globale de la série de capteurs (Figure II - 10). Utilisés dans un premier temps pour la reconnaissance d'odeurs, puis plus généralement pour l'identification de différents mélanges de composés gazeux qu'ils soient odorants ou non, ce principe de systèmes multi-capteurs est désigné par le terme « nez électronique ». Par analogie avec le fonctionnement du système olfactif humain, les capteurs chimiques jouent le rôle des récepteurs olfactifs et le système de traitement du signal celui du cerveau (Gardner and Bartlett, 1994).



**Figure II - 10 : Schéma de principe de fonctionnement d'un nez électronique (Arshak et al., 2004)**

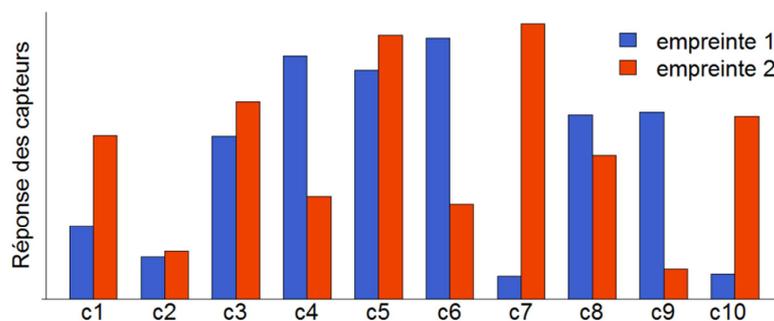
Le principe de « nez électronique » a été introduit pour la première fois dans les années 1980 par Dodd et Persaud comme un dispositif basé sur trois capteurs à oxydes métalliques permettant de reproduire la discrimination d'odeurs du système olfactif (Persaud and Dodd, 1982). Pourtant, les premiers travaux portant sur le développement de systèmes multi-capteurs dédiés à la reconnaissance d'odeurs datent de 1964 (Wilkins and Hartman, 1964). Il s'agissait d'une combinaison de 8 capteurs à électrolyte solide de type ampérométrique permettant de tracer, à l'aide des différentes réponses des capteurs, les « signatures » caractéristiques de différents échantillons d'odeurs. Dans un premier temps exclusivement centrées sur la détection d'odeurs, les études se sont progressivement étendues à l'évaluation de composés volatils non-odorants (Bunte et al., 2007; Fouletier, 1982; Gardner et al., 1992; Gardner and Bartlett, 1994; Strike et al., 1999).

*D'un point de vue sémantique, on trouve généralement de nombreux termes dans la littérature définissant ce type de dispositifs, le terme « nez électronique » est plutôt dédié à la reconnaissance d'odeurs alors que les termes « multi-capteurs » et « réseaux de capteurs » sont plus généralement destinés à la reconnaissance des espèces gazeuses au sens large. L'appellation « réseaux de capteurs » porte cependant à confusion puisqu'elle ne fait pas forcément référence à une répartition spatiale des capteurs. Pour plus de simplicité, nous utiliserons dans la suite de ce manuscrit, le terme « module » pour désigner un ensemble de différents « capteurs » implantés sur le même dispositif de détection « multi-capteurs » et le terme « réseaux » fera référence à un ensemble de plusieurs « modules » distribués géographiquement.*

Concrètement, les capteurs sélectionnés dans un nez électronique réagissent de manière différente, avec une sensibilité plus ou moins importante, en présence de composés volatils. La réponse de l'ensemble des capteurs à un gaz cible ou à un mélange de gaz forme ainsi une empreinte caractéristique de l'environnement gazeux auquel ils sont soumis (Figure II - 11). La meilleure méthode afin d'assembler un nez électronique ne consiste pas à utiliser autant de capteurs différents que disponibles mais de sélectionner le nombre et le type de capteurs judicieusement selon l'application souhaitée. Le rôle du système de reconnaissance de forme est de relier cette empreinte

électronique à un composé, à une odeur ou mélange de gaz connu, pouvant plus généralement être appelée une « classe ». Il est ainsi possible d'identifier, de détecter ou encore de discriminer différentes classes.

Les matrices de capteurs pour la conception de nez électroniques sont majoritairement composées de capteurs non-spécifiques à bases d'oxydes métalliques semi-conducteurs (Lee et al., 2002; Lim et al., 2001) mais d'autres types de capteurs peuvent également être employées (Arshak et al., 2004). Dans certains cas, la surface sensible des capteurs est remplacée par des matériaux polymères (Kitsara et al., 2007) ou encore par des capteurs acoustiques basés sur l'utilisation de matériaux piézoélectriques associés à un polymère donc la variation de masse est causée par l'adsorption de molécules (Lim et al., 2011), et peuvent également combiner plusieurs techniques de détection (Pardo et al., 2005). L'évaluation des performances associées à l'utilisation de différents types de capteurs dans les nez électroniques et au principe de fonctionnement de ces dispositifs a été présentée par Gardner en 1996 (Gardner and Bartlett, 1996).



**Figure II - 11 : Réponses (fictives) d'un ensemble de dix capteurs d'un nez électronique traduisant deux empreintes caractéristiques de mélanges gazeux mesurés**

Dans ce cadre, plusieurs stratégies d'utilisation des nez électroniques peuvent être envisagées. La première se focalise sur la détection spécifique d'un gaz cible. Alors que l'on utilise, dans ce cas, préférentiellement des capteurs spécifiques, qui présentent une bonne sélectivité, il peut être possible d'utiliser un ensemble de capteurs non spécifiques, dans le cas par exemple où il n'existerait pas de solution commerciale adéquate, afin de suivre un composé bien identifié. Dans ce cas, un ensemble de capteurs non-spécifiques sensibles au composé ciblé, mais de manière différente, est sélectionné et des techniques de discrimination de l'empreinte électronique de ce composé sont mises en œuvre afin de le détecter.

La seconde stratégie concerne le suivi non spécifique d'un mélange gazeux, d'une signature polluante ou d'une odeur, comportant de nombreux composés volatils différents. Dans ce cas, l'idée est plutôt de « qualifier » une ambiance gazeuse ou d'identifier une source de pollution quelle que soit son contenu. Les capteurs non spécifiques sélectionnés doivent comporter des réponses complémentaires aux différents composés de l'environnement gazeux afin par exemple de pouvoir discriminer une odeur par rapport à une autre ou encore de reconnaître une empreinte

préalablement définie. Pour cela, il est nécessaire de travailler en amont sur la caractérisation de ces empreintes et la définition de leur signature afin de définir différentes classes de pollution.

Les nez électroniques ont une utilité reconnue pour de nombreuses applications et ont été conçus afin d'être intégrés dans différents procédés industriels. Une grande variété de domaines, tels que l'automobile, l'agroalimentaire, la cosmétique, la chimie analytique ou l'industrie biomédicale utilisent ces dispositifs dans le cadre du contrôle de la qualité des produits, de la surveillance de la fraîcheur et de la maturité des aliments, ou encore pour la classification des odeurs. Ampuero et Bosset proposent une revue relative à l'utilisation des nez électroniques dans le domaine de l'agroalimentaire où les applications sont nombreuses (Ampuero and Bosset, 2003). L'odeur émise par les fruits constituent notamment un indicateur significatif du degré de maturité et de la qualité de celui-ci, dans ce contexte, des mesures par nez électroniques permettent un suivi non destructeur de la qualité des produits (Oshita et al., 2000; Pathange et al., 2006). Le processus de production du café a été largement étudié à l'aide de systèmes multi-capteurs ainsi que la distinction de différentes origines de café qui présentent des empreintes électroniques différentes (Gardner et al., 1992; Singh et al., 1996). Il a également été démontré que le contrôle de l'air ambiant pouvait être utilisé pour le contrôle de la conservation des aliments (Labreche et al., 2005; Ólafsson et al., 1992; Rajamäki et al., 2006). Des nez électroniques ont notamment permis la différenciation de 5 vins d'âges différents (Di Natale et al., 1995). L'utilisation de nez électroniques a également été développée dans le domaine de l'agriculture (Wilson, 2013), où ils ont contribué à la surveillance de la croissance de cultures végétales (Komaraiah et al., 2004). Des études ont également été réalisées dans le domaine médical (Thaler et al., 2001) et sont essentiellement relatives à l'analyse du souffle humain, dans le but de réaliser un diagnostic rapide de nombreuses maladies, telles que la pneumonie, l'asthme ou encore le diabète (Dragonieri et al., 2007; Hockstein et al., 2004; Ping et al., 1997). Ces diagnostics sont réalisables puisque les traceurs de ces différentes pathologies sont connus et peuvent être suivis lors de l'analyse de l'air expiré. Par exemple, l'association de 16 capteurs à oxydes métalliques a été étudiée afin de détecter la quantité d'acétone contenue dans l'haleine comme traceur du diabète (Benkstein et al., 2010).

Le Tableau II - 4 présente une liste d'instruments commerciaux basés sur le principe du nez électronique, issue de données internet et des dispositifs référencés dans la bibliographie (Nagle et al., 1998; Röck et al., 2008; Wilson and Baietto, 2009).

Les activités de recherche actuelles vis-à-vis des nez électroniques sont majoritairement orientées vers l'amélioration des performances et de la sélectivité des capteurs de gaz (Viricelle et al., 2006), le développement de réseaux de capteurs et de gestion des données autonomes (Kim and Paulos, 2010), ou les méthodes d'analyse du signal (Jiang et al., 2011). Le développement de prototype de nez électroniques intégrés suscite également l'intérêt. Ces systèmes « tout-en-un » sont capables d'intégrer la matrice de capteurs, une puce pour la gestion de puissance et de l'acquisition et/ou le traitement des données (Fujita and Maenaka, 2002). La validité de la réponse de ces ensembles de capteurs chimiques non-spécifiques dans des atmosphères complexes, qui peut être perturbée par la présence d'autres composés, ou de paramètres environnementaux comme la température ou l'humidité (Sohn et al., 2008) n'est cependant que très peu étudiée. Certaines études réalisées en atmosphère contrôlée s'intéressent par exemple à la distinction de quelques

polluants (Getino et al., 1997; Helli et al., 2004) et peu de dispositifs sont directement testés sur le terrain en comparaison avec des analyseurs standards (Carotta et al., 2001; Tsujita et al., 2005).

**Tableau II - 4 : Liste non-exhaustive d'instruments commerciaux basés sur le principe de nez électroniques (Nagle et al., 1998; Röck et al., 2008; Wilson and Baietto, 2009).**

Fabriquant	Pays	Modèle de produit	Type de capteurs	Nombre de capteurs
Airsense	Allemagne	PEN, GDA	Oxydes métalliques	10
Alpha MOS	France	Fox, Gemini	Oxydes métalliques	6-24
AromaScan	UK	AromaScan	Polymères composites	32
Csiro	Australie	Cybernose	N.C.	N.C.
Electronic Sensor Technology	USA	ZNose	Capteurs acoustiques	N.C.
eNose	Pays-Bas	Aeonose, Aetholab, Aerekaprobe	N.C.	N.C.
Odotech	France	OdoWatch	N.C.	N.C.
Odometric	Belgique	Fidor	N.C.	N.C.
Nordic Sensor Technologies	Suède	Nordic Sensor	IR, oxydes métalliques	22
Rae Systems	Suisse	Area RAE monitor	Electrochimiques, PID	N.C.
Sensigent	USA	Cyranose	Polymères composites	32
Scensive Technologies Ltd	UK	Bloodhound	Polymères composites	14

### III.2. Traitement du signal associé aux dispositifs multi-capteurs

La mesure de la variation de la réponse des capteurs fournit une information sur l'évolution de l'environnement gazeux et de son interaction avec la surface sensible. L'exploitation directe de cette réponse permet d'interpréter des phénomènes relativement simples (variation de la concentration d'une ou deux espèces) dans des conditions contrôlées mais il n'est par exemple pas possible de déduire la nature d'un gaz ou sa concentration dans des matrices plus complexes. Malheureusement, l'interprétation de l'évolution de la réponse des capteurs d'un nez électronique dans des mélanges où plus de deux ou trois composés différents interviennent est complexe (Phaisangittisagul and Nagle, 2011). En effet, même si l'on connaît l'influence de chacun des composés du mélange sur la réponse des différents capteurs, en mélange, les différentes réponses et sensibilités des capteurs n'évoluent pas linéairement et ne sont pas additives (Carmel et al., 2005). Si elle était additive, la solution la plus simple serait de disposer d'un nombre suffisant de  $n$  capteurs différents pour

identifier  $n$  composés gazeux par résolution d'un système de  $n$  équations à  $n$  inconnues. La réponse  $R$  d'un capteur à un mélange de gaz n'est donc pas concrètement modélisable par l'addition des réponses individuelles  $R_i$  de ce capteur, qui présente des coefficients de sensibilité  $S_i$  aux  $n$  composantes du mélange de concentration  $x_i$  tel que :

$$R = \sum_1^n R_i = \sum_1^n S_i \cdot x_i$$

L'ensemble des réponses de chaque capteur d'un module multi-capteur représente la signature d'un mélange gazeux (son empreinte). L'objectif du traitement du signal des différents capteurs est soit d'identifier la contribution de chaque espèce dans cette réponse globale afin de discriminer les différents composés, soit de différencier ou d'identifier plusieurs empreintes. La partie décisionnelle du modèle de traitement de données peut également permettre de mettre en évidence des paramètres d'influence (humidité, température...) ainsi que la dérive des capteurs (Artursson et al., 2000). De nombreuses techniques d'analyse des données sont utilisées dans le cadre du traitement du signal multi-capteurs : ce sont des méthodes d'analyses multivariées, outil mathématique utilisé en statistique depuis les années 70 qui s'est ensuite développé en analyse chimique sous le terme « chimiométrie » (Miller and Miller, 2005), des méthodes de reconnaissance de formes (Scott et al., 2006) et des techniques de classification et d'apprentissage appartenant plus généralement au domaine de « machine learning » ou « apprentissage automatique » (Alpaydin, 2004). L'apprentissage automatique fait référence au développement de méthodes qui permettent à une machine d'évoluer grâce à un processus d'apprentissage, et ainsi remplir des tâches qu'il est difficile ou impossible de remplir par des moyens algorithmiques plus classiques. L'objectif est d'extraire et d'exploiter automatiquement l'information présente dans un jeu de données.

### III.2.1. Principe de modélisation : méthode d'« Apprentissage »

Afin d'obtenir le maximum d'informations à partir de la réponse de capteurs non spécifiques exposés à un mélange gazeux, il est indispensable de disposer d'une matrice adéquate : un ensemble judicieux de capteurs ayant des sensibilités et sélectivités différentes aux composés du mélange, couplés à un algorithme de reconnaissance de forme. Les mesures effectuées par ces capteurs permettent d'identifier la nature d'un gaz ou l'empreinte électronique d'un environnement gazeux (analyse qualitative), voire la concentration d'un gaz dans des cas simples (analyse quantitative) ou encore des niveaux de concentration (analyse semi-quantitative). La technique d'élaboration d'un dispositif de reconnaissance de forme est généralement appelée « apprentissage », pour lequel on cherche à établir un système autonome permettant de reconnaître des empreintes connues. Les méthodes d'apprentissage se distinguent en deux catégories : l'apprentissage supervisé d'une part et l'apprentissage non-supervisé d'autre part.

Dans le cas de l'apprentissage supervisé, les classes sont connues a priori et sont définies par un expert qui étiquette correctement des situations au préalable. Le principe de modélisation consiste à relier, avec une loi mathématique, des variables  $Y$  difficilement mesurables qui ne sont pas issues des capteurs, comme la concentration ou la composition de différents mélanges gazeux (classes), avec des variables  $X$  facilement mesurables, comme la réponse des capteurs, la

température ou l'humidité relative. Le vecteur de données  $X$  qui décrit notamment la réponse des capteurs est défini selon le type de mesure effectuée, le choix des points de mesures (intervalle et nombre) et le prétraitement éventuel de mise en forme (moyenne, réponse relative, normalisation...). Le choix de la méthode de modélisation la plus adaptée est complexe, il est important de trouver le meilleur compromis entre complexité du modèle, efficacité, rapidité et poids de calcul. En apprentissage supervisé (Kotsiantis et al., 2007), la première étape de modélisation consiste à étalonner le modèle, c'est-à-dire à définir le modèle mathématique reproduisant au mieux les relations entre les variables  $X$  et les variables  $Y$  connues tel que  $Y=f(X)$ . Lorsque le modèle, également appelé classifieur, est établi, une étape de validation de ce dernier est nécessaire. Pour cela, le classifieur est testé sur une partie des données d'apprentissage (en général, on réserve 80% des données à la modélisation et 20 % des données à la validation), et les variables de sorties estimées sont comparées aux variables  $Y$  connues afin de définir le taux de réussite du classifieur. Ce taux de réussite correspond au pourcentage de classes correctement affectées aux observations de l'ensemble d'apprentissage Cette étape permet d'estimer les performances du modèle d'apprentissage mais également d'écartier un potentiel problème de sur-ajustement du modèle (« overfitting »). En effet, lorsque le modèle établi est trop complexe, il permet d'aboutir à un meilleur résultat pour le jeu de données d'étalonnage puisqu'il sera optimisé pour cet échantillon mais prendra en compte ses particularités spécifiques (Hawkins, 2004). Dans ce cas, le classifieur ne peut pas être efficacement généralisé à toutes nouvelles données. Enfin, la phase de « prédiction » permet d'étiqueter de nouvelles données  $X$  connues selon les classes préalablement définies (estimation des variables  $Y$ ) à l'aide du modèle : c'est la « classification ». Les différentes phases de l'apprentissage supervisé sont schématiquement représentées sur la Figure II - 12.

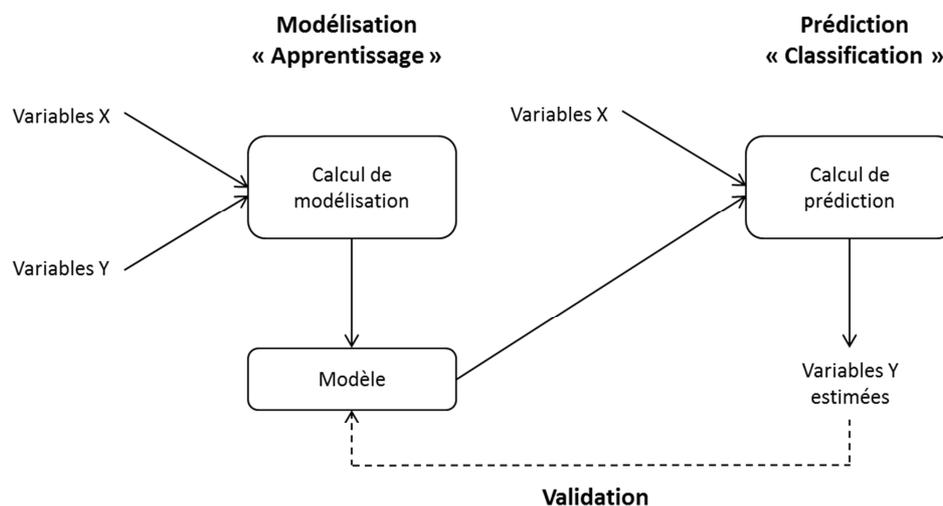


Figure II - 12 : Schéma de principe de l'apprentissage supervisé

Dans le cas où les variables de sorties (classes) ne sont pas connues a priori, il est possible de réaliser un traitement de l'information fournie par les données des capteurs uniquement. Cette technique, issue de l'informatique, est l'apprentissage non supervisé (souvent nommé « clustering ») qui traite des données d'entrée collectées comme des variables aléatoires et construit différents groupes pour cet ensemble de données dispersées (Ghahramani, 2004). L'algorithme doit être

capable de déterminer seul la structure des données. L'objectif de ces méthodes de partitionnement est de regrouper des données en sous-ensembles homogènes (clusters) de données similaires afin d'extraire des connaissances de ce système. Il revient ensuite à l'opérateur d'interpréter les regroupements ainsi obtenus.

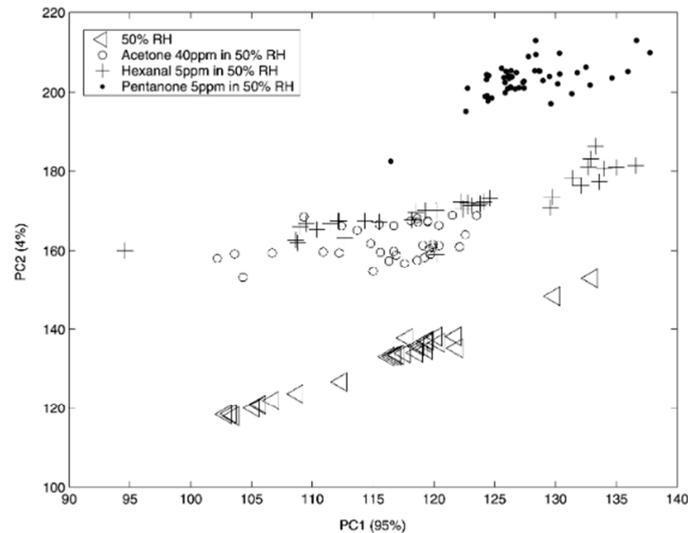
Une multitude de techniques ont été adaptées de la chimiométrie et appliquées à l'analyse de données issues de réseaux de capteurs. Les méthodes de modélisation se distinguent par l'algorithme utilisé. D'un côté, les méthodes linéaires supposent que la réponse des variables est décrite dans un espace euclidien. Cette hypothèse n'est valable que dans le cas de réponses linéarisées, ce qui n'est en général pas le cas des capteurs de gaz, à moins de travailler à faible concentration dans une gamme où la réponse est linéaire. D'autre part, des techniques telles que l'apprentissage par réseaux de neurones artificiels permettent de gérer des données non linéaires, et peuvent prendre en compte le bruit et la dérive potentielle des capteurs. Les performances de ces techniques sont également supérieures aux techniques classiques de la chimiométrie. Une comparaison des performances de 7 méthodes différentes (Marco et al., 1996) pour l'analyse de faible échantillon de données (300 points) provenant de nez électroniques montre la robustesse des résultats issus des réseaux de neurones artificiels pour répondre aux problèmes de non-linéarités des capteurs. Cette méthode a permis d'obtenir de faibles erreurs de prédiction par rapport à des méthodes statistiques simples telles que l'analyse en composante principale. Scott et al., 2006 différencient les techniques d'analyse de données issues de nez électroniques entre les méthodes statistiques conventionnelles et les techniques non conventionnelles basées sur l'intelligence artificielle. Les principales techniques de reconnaissance de forme sont brièvement présentées dans les paragraphes suivants, séparées entre les méthodes non-supervisées (III.2.2) et les méthodes supervisées (III.2.3) comme décrits précédemment.

### **III.2.2. Méthodes non-supervisées**

#### **A.L'analyse en composantes principales**

L'**analyse en composantes principales** (ACP) est une méthode linéaire de reconnaissance de forme non-supervisée de la famille de la statistique multivariée. Elle permet de décrire un large éventail de données de type  $n$  individus /  $p$  variables corrélées entre elles. C'est essentiellement une technique de réduction de variables, elle consiste à transformer des variables corrélées entre elles en nouvelles variables décorréélées les unes des autres, également appelées composantes principales. La quantité d'information contenue dans chacune des nouvelles composantes est directement liée à la valeur propre correspondante, de manière à ce que l'ensemble de données soit réduit selon les composantes les plus pertinentes. Ces dernières représentent la plus grande proportion de la variance totale des observations. Le nombre de variables est ainsi réduit afin de rendre l'information moins redondante. Cette technique propose donc également une représentation des données sous un nombre de dimensions réduites, en deux ou trois dimensions (composantes principales). Si certaines observations présentent de fortes similitudes, cette représentation graphique de projection des données selon les composantes principales permet de mettre en évidence ces

regroupements de données qui peuvent ainsi être classés par l'opérateur. La Figure II - 13 illustre une représentation graphique selon la première et deuxième composante principale, réalisée pour la discrimination quantitative et qualitative de trois composés organiques volatils à partir de mesures multi-capteurs (Taurino et al., 2003).



**Figure II - 13 : Exemple de résultats d'ACP permettant la discrimination de différents COV par multi-capteurs (Taurino et al., 2003).**

Cette technique permet de classer des groupes de différents gaz ou de séparer des groupes de concentrations différentes d'un même gaz par projection des données des capteurs selon les axes principaux (Capone et al., 2001; Penza et al., 2001; Sasaki et al., 2002; Taurino et al., 2003). Elle permet facilement d'illustrer le potentiel de discrimination qualitatif et/ou quantitatif de la réponse fournie par des dispositifs multi-capteurs dans des cas simples, soit différents gaz seuls ou des mélanges binaires/ternaires. Mais l'analyse en composante principale est majoritairement utilisée comme moyen de prétraitement des données, comme méthode d'illustrations des observations ou de réduction des dimensions avant d'utiliser d'autres méthodes de modélisation (Negri and Reich, 2001; Penza and Cassano, 2003; Tomchenko et al., 2003; Aleixandre et al., 2004; Fernández et al., 2007).

Les méthodes d'apprentissage non supervisées s'articulent essentiellement autour de méthodes de partitionnement de données, « clustering », qui cherchent à partager l'ensemble de données en sous-groupe appelées des clusters. A la différence de l'ACP qui est une technique graphique nous donnant une information visuelle sur de probables regroupements d'observations, ces techniques nécessitent généralement un nombre de clusters prédéfini afin d'attribuer chaque donnée à un cluster. On distingue classiquement deux grandes familles de méthodes de clustering : les méthodes hiérarchiques et les méthodes par partitions. L'évaluation des résultats obtenus lors du clustering, de même que la comparaison de différentes méthodes, est problématique. Même si un partitionnement réalisé sur des données étiquetées pourrait permettre d'évaluer l'efficacité de différentes méthodes par comparaison des clusters obtenus avec les classes initiales, les résultats seraient propres à la série d'observations. La meilleure façon d'évaluer le sens d'un clustering dans

une application spécifique est l'interprétation des regroupements par un expert, bien qu'il ne soit pas toujours possible de donner un sens à un cluster. Dans ce paragraphe, deux techniques principales de clustering seront brièvement présentées : le regroupement hiérarchique et le clustering des k-moyennes.

### B. La classification ascendante hiérarchique

La **classification ascendante hiérarchique** (CAH), est une méthode de regroupement hiérarchique qui permet de séparer des données en groupes semblables à partir d'un indice de similarité. Le plus souvent, c'est la distance entre les observations dans un espace euclidien qui est utilisée. Cette méthode ascendante débute d'un cas spécifique où toutes les observations sont seules dans une classe, soit autant de clusters que d'observations. Ensuite, le nombre de classes est réduit par itération. A chaque étape, les deux classes les plus « proches », en d'autres termes celles pour lesquelles la similarité est maximale, fusionnent jusqu'à obtenir un seul et unique regroupement pour lequel la similarité est quasi nulle.

Pour une **classification descendante hiérarchique**, c'est l'inverse, on démarre par un cas général avec un unique cluster contenant toutes les observations qui divisent progressivement les clusters les plus éloignés en regroupement moins denses. Le résultat du regroupement est obtenu selon un nombre de cluster désiré ou selon un pourcentage de similarité interclasse défini.

La représentation graphique d'une classification hiérarchique est appelée un dendrogramme (Figure II - 14). Il se caractérise par un arbre binaire, où les observations sont représentées selon l'axe des abscisses et où l'axe des ordonnées correspond à la distance entre les clusters, qui permet de visualiser les regroupements de deux individus ou de deux classes qui se rejoignent.

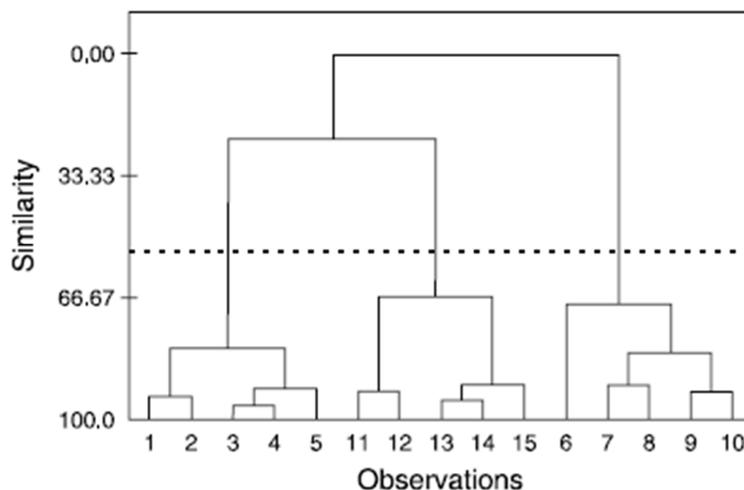


Figure II - 14 : Dendrogramme illustrant une classification ascendante hiérarchique de 15 observations en trois clusters pour un pourcentage de similarité de 50 % (Scott et al., 2006).

Cet algorithme ne fournit pas uniquement une partition de l'ensemble de données, le dendrogramme permet également de représenter la hiérarchie globale de l'ensemble des clusters. La classification hiérarchique demeure néanmoins difficilement utilisable face à de larges bases de données, puisque les distances entre toutes les paires d'objets possibles doivent être recalculées à chaque itération (Hastie et al., 2009). Elle ne permet pas, par ailleurs, de travailler de façon incrémentale puisque les clusters formés par les précédentes itérations ne peuvent pas se défaire.

Les algorithmes de regroupement hiérarchique sont utilisés dans de nombreux domaines, notamment en médecine (Jinwook Seo and Shneiderman, 2002) et pour la gestion de bases de données documentaires (Zhao and Karypis, 2002). Cette technique a été quelque peu adaptée au traitement du signal de nez électroniques, pour la discrimination et l'identification d'odeurs (Aishima, 1991; Gardner, 1991; Martí et al., 2005; Li et al., 2010) puis de différents composés volatils (Schutze et al., 2004; Wu et al., 2009; Hou et al., 2012) mais cette méthode apparaît souvent en complément d'autres traitements tels que l'ACP et permet essentiellement de mettre en évidence des corrélations entre les composés analysés ou les capteurs.

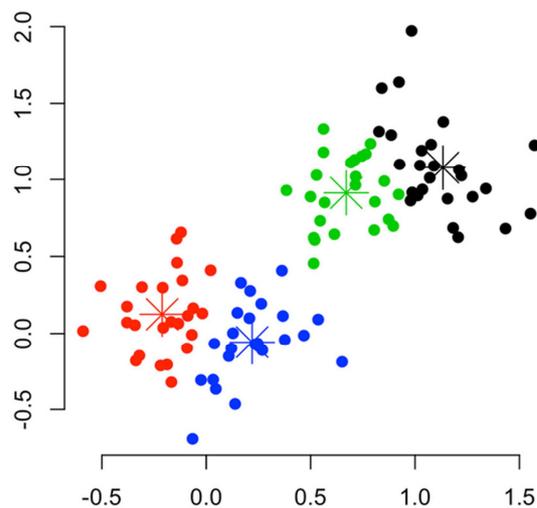
### C.L'algorithme des k-moyennes

L'algorithme des **k-moyennes** (k-means en anglais) est une méthode non supervisée de partitionnement de données. Le principe de cette technique est de diviser un nombre  $n$  d'observations, réparties dans un espace à  $p$  dimensions correspondant au nombre de variables de l'ensemble de données, en  $k$  groupes (clusters), de manière à minimiser la distance d'un point au centre d'un cluster. Le nombre  $k$  de clusters doit être défini a priori. Le principe de fonctionnement du k-means se divise en plusieurs étapes :

1. Définir un nombre  $k$  de clusters
2. Choisir les coordonnées des centres des  $k$  clusters dans l'espace de  $n$  données et  $p$  variables
3. Attribuer chaque donnée au cluster dont le centre est le plus proche
4. Calculer la nouvelle position des centres de chaque cluster
5. Mettre à jour l'affiliation des données au cluster le plus proche
6. Répéter les étapes 4 et 5 jusqu'à ce que les centres des clusters ne bougent plus.

La complexité du modèle et son temps d'exécution dépendent à la fois du nombre de données d'entrées, du nombre  $k$  de clusters prédéfini et du nombre d'itération du clustering. A la différence de l'ACP et du regroupement hiérarchique, le résultat du k-means n'est pas représenté graphiquement notamment du fait du grand nombre d'observations et de variables (dimensions). La Figure II - 15 représente cependant une illustration en deux dimensions du résultat de regroupement en 4 clusters par k-means. Cet algorithme fournit l'affiliation des données d'entrée à un cluster ainsi que les coordonnées du centre de chaque regroupement. Cette technique d'apprentissage non-supervisée, utilisée dans cette thèse, sera décrite plus en détail dans le chapitre 3 (II.1.). De nombreuses variantes de cet algorithme de base ont été développées afin d'améliorer ses propriétés, elles sont notamment présentées dans (Jain, 2010) et les références jointes. Le k-means est l'un des algorithmes les plus utilisés pour le clustering en informatique, en raison de sa facilité

d'utilisation, de sa simplicité de fonctionnement et de son efficacité (Jain, 2010). Il a cependant très peu été utilisé pour l'interprétation de la réponse de systèmes multi-capteurs. Falasconi et al., (2007) ont par exemple étudié la validité de méthodes de clustering telles que le k-means pour fournir un partitionnement de données issues de capteurs de gaz. La capacité d'un nez électronique, à base de capteurs à oxydes métalliques, pour l'identification de différentes sources de combustion a été mise en évidence à partir d'un clustering par k-means (Fujinaka et al., 2008).



**Figure II - 15 : Représentation graphique d'un clustering ( $k = 4$  clusters) par la méthode k-means d'un ensemble de données en deux dimensions. (<http://www.sthda.com/english/wiki/partitioning-cluster-analysis-quick-start-guide-unsupervised-machine-learning>).**

Dans le domaine de la détection de gaz par module multi-capteurs, l'analyse en composante principale est la méthode non-supervisée la plus utilisée. Cette technique graphique, permet une bonne interprétation de la réponse des capteurs dans des jeux de données relativement simple. Différents composés, odeurs, ou encore concentrations, sont mis en évidence par les regroupements de données souvent interprétés par l'opérateur. L'ACP semble efficace puisque l'ensemble de données est préalablement connu, mais devient une méthode de réduction des variables et de prétraitement des données dans des cas plus complexes afin de construire un modèle automatique de reconnaissance de forme par des méthodes supervisées comme les réseaux de neurones automatisés. Des techniques non-supervisées plus poussées telles que le regroupement hiérarchique ou le k-means sont dans ce domaine très peu utilisées au détriment des techniques d'apprentissage supervisé alors qu'elles trouveraient un intérêt certain pour l'interprétation de données d'environnements gazeux complexes dans des conditions réelles, et des outils de simplification de ces données avant l'élaboration d'un apprentissage de systèmes multi-capteurs.

### III.2.3. Méthodes supervisées

#### A. Les méthodes linéaires

Des méthodes linéaires paramétriques classiques, telles que la **régression des moindres carrés partiels** (Partial Least Squares regression PLS), sont des techniques supervisées utilisées pour l'analyse et la prédiction de données issues de capteurs de gaz. Ces méthodes reposent sur le même principe de modélisation, elles cherchent à effectuer une régression linéaire permettant de relier les variables d'entrées  $X$  et les variables de sorties  $Y$  par un vecteur de régression  $M$  et un vecteur d'erreur  $e$ . A partir d'un ensemble de  $n$  observations décrites par  $p$  variables. La régression PLS (Abdi, 2003), crée un ensemble de composantes, appelées variables latentes, regroupant des variables fortement corrélées.

Cette technique a notamment montré une bonne corrélation entre les données obtenues par un nez électronique permettant d'estimer la qualité d'échantillon de vins et les résultats d'un jury de nez (estimation qualitative) mais a montré une mauvaise corrélation entre les concentrations estimées en composés volatils à partir des capteurs (estimation quantitative) et celles mesurées par GC-MS (Lozano et al., 2007). Sohn et al., (2008) ont proposé une méthode mathématique afin de compenser l'influence de l'humidité sur la réponse de capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs à partir d'une régression PLS permettant de prédire la résistance des capteurs dans différentes conditions d'humidité avec un coefficient de corrélation de 0.99 entre les valeurs estimées et réelles.

#### B. L'analyse discriminante

L'**analyse discriminante** regroupe des techniques supervisées et multivariées, utilisées pour leur faculté à prédire l'appartenance à des groupes prédéfinis à partir d'un ensemble de variables dépendantes (Gardner et al., 1992). Le principe de cette analyse est de déterminer une succession de combinaisons des variables initiales afin de distinguer au mieux l'appartenance d'une donnée à un groupe. L'objectif est de définir une règle d'affectation des variables prédictives  $X$  à une classe connue  $Y$ . L'écart entre le barycentre des différents groupes est maximisé afin d'améliorer leur séparation. Ces techniques sont de deux types et reposent sur l'algorithme permettant de définir la fonction discriminante qui est soit linéaire, soit quadratique : l'**analyse linéaire discriminante (LDA)** et l'**analyse quadratique discriminante (QDA)**.

Szczurek and Maciejewska, (2004) ont montré qu'une classification par LDA des données issues d'un ensemble de 6 capteurs à oxydes métalliques permettait une reconnaissance complète (100%) du benzène entre 3 et 73 ppm dans une atmosphère à humidité variable, là où une simple ACP n'était capable d'identifier que l'effet de l'humidité. Ces deux techniques (LDA et QDA) ont été utilisées dans différentes études afin d'établir un modèle de prédiction de composés volatils ou odeurs, avec un taux de réussite supérieur à 90 % (González-Martín et al., 2000; Cerrato Oliveros et al., 2002; Goschnick et al., 2005; Gómez et al., 2006).

### C.L'algorithme des k plus proches voisins

L'algorithme des **k plus proches voisins** (k-nearest neighbour KNN) est l'un des algorithmes d'apprentissage automatique supervisé les plus simples. Cette méthode permet d'obtenir de très bons résultats de classification à partir d'une base d'apprentissage correctement étiquetée (Peterson, 2009). A l'inverse des autres méthodes d'apprentissage supervisé, la méthode des k plus proches voisins ne nécessite pas de réelle phase d'apprentissage modélisant mathématiquement la relation entre les variables d'entrées X et de sorties Y. En effet, cette méthode nécessite un ensemble de données d'apprentissage étiquetées et un entier k prédéfini. La distance entre un nouvel individu et les différentes observations de la base d'apprentissage est calculée. Le classifieur KNN attribue ensuite la classe majoritaire des k observations ressemblant le plus au nouvel individu. Par défaut, k vaut 1 mais le nombre de voisins choisis peut définir la précision de la classification. A chaque nouvelle classification, il est nécessaire de calculer la distance d'un objet avec toute la base d'apprentissage, ce qui peut rendre cet algorithme moins performant en temps de calcul.

Un dispositif basé sur un ensemble de 15 capteurs à oxyde métalliques couplé à un apprentissage par PLS, LDA et KNN a permis à Schiffman et al., (2000) de reconnaître et discriminer 5 composés organiques volatils émis par 5 espèces de champignons généralement présentes dans des environnements intérieurs avec un taux de réussite de 96%. Carmel et al., (2003) ont proposé une méthode de modélisation paramétrique de la réponse d'un ensemble de 8 capteurs à oxydes métalliques qui a permis d'améliorer les performances de classification testées par un algorithme KNN (k=3 ou 5), pour un taux de réussite supérieur à 90%. Güney and Atasoy, (2012) ont utilisé un apprentissage par la méthode des k plus proches voisins (k=1) afin de classier différentes concentrations de n-butanol (0-2 ppm) en 20 classes à l'aide de mesures réalisées par 12 capteurs. Une approche par décisionnelle a permis d'écarter les variables non significatives et de procéder à une classification basée sur les deux capteurs les plus représentatifs et ainsi améliorer la réussite du classifieur de 87 % à 93%.

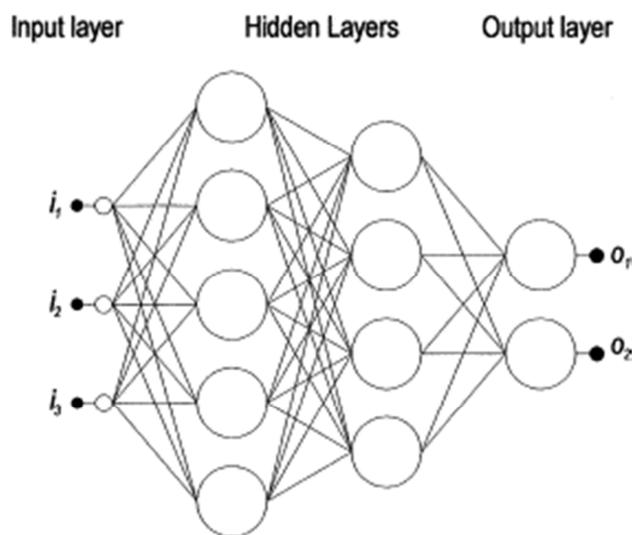
### D.Les réseaux de neurones artificiels

L'utilisation de la méthode des **réseaux de neurones artificiels** (RNA) constitue une technique de traitement de données très développée et représente la méthode de traitement préférentielle dans l'analyse complexe de données issues de nez électroniques (Lee et al., 2003). Cette technique supervisée peut remplir différentes fonctions telles que la prévision, l'élaboration de modèles ou la reconnaissance de formes et de signaux (Gardner and Bartlett, 1999). Parmi les différentes versions disponibles, les réseaux de type MLP (multi-layer perceptron) sont les plus utilisés (Scott et al., 2006). Les données d'entrées, dans le cas des nez électroniques, peuvent être des données brutes ou des données prétraitées (réponse différentielle par exemple). Les variables en sortie sont des combinaisons non linéaires des données d'entrée. Ces combinaisons peuvent être optimisées lors de la modélisation en modifiant les algorithmes utilisés. Les réseaux de neurones sont une association d'objets élémentaires reliés entre eux et qui forment ainsi une architecture caractéristique, agencée en une ou plusieurs couches « cachées » reliées entre la couche d'entrée et la couche de sortie, schématiquement inspiré des vrais neurones biologiques (Figure II - 16), permettant la classification des données. Chaque neurone représente une combinaison linéaire pondérée des neurones de la

couche précédente. Cette combinaison est ensuite transformée par une fonction « de transfert »  $\sigma$  non linéaire, la plus commune étant la fonction sigmoïde (Wang, 2003) :

$$\sigma(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}}$$

Les RNA peuvent identifier des interactions multiples non linéaires dans un ensemble de variables et gèrent des relations complexes entre les variables indépendantes et dépendantes. Le choix du nombre de couches, du nombre de neurones sur chaque couche, des fonctions de transfert, des connexions entre les neurones des différentes couches, offre une grande diversité de fonctionnement et un large panel d'applications possibles.



**Figure II - 16 : Représentation schématique d'un réseau de neurone artificiel MLP à 4 couches (Gardner and Dorling, 1998).**

Pardo et al., (2000) ont utilisé un nez électronique à base de 12 capteurs à oxydes métalliques afin de classifier 242 mesures d'empreintes émises par 14 huiles d'olives différentes à l'aide d'un apprentissage par réseaux de neurones artificiels. Les performances de prédiction ont notamment été améliorées par une réduction préalable des données par ACP. Un nez électronique basé sur 4 couches d'oxyde d'étain dopées différemment, associé à une classification par RNA a été présenté dans les travaux de Srivastava en 2003. Cette étude destinée à identifier des COVs tels que le propanol, le méthanol, l'acétone, le butanone, l'hexane, le benzène et le xylène pour des applications environnementales a permis d'atteindre des taux de réussite de 100%. D'autres études ont également montré les performances liées à l'utilisation des réseaux de neurones comme outils de reconnaissance pour des analyses qualitatives et/ou quantitatives de composés volatils (Llobet et al., 1997; Szcurek et al., 1999; Branca et al., 2003; Penza and Cassano, 2003). Il a été démontré que le taux de réussite des réseaux de neurones est équivalent voire supérieur à l'algorithme des k-plus proches voisins (Bicego et al., 2002; Chen et al., 2011).

Shaffer et al., (1999) ont effectué une comparaison de différentes techniques d'apprentissage supervisé dont la LDA, l'algorithme KNN et les réseaux de neurones cités précédemment, afin de classer jusqu'à 960 observations de différents agents chimiques mesurées par un ensemble de capteurs non-spécifiques. Les critères de performances concernaient : la vitesse d'exécution du classifieur, la simplicité d'utilisation, la puissance requise, la robustesse de la technique vis-à-vis de valeurs aberrantes, l'incertitude et le taux de classification. Les techniques basées sur les réseaux de neurones artificiels ont été estimées comme les plus précises et performantes avec un taux de réussite de 93 %, une rapidité d'exécution, mais une complexité de mise en place de l'apprentissage. A l'inverse, l'algorithme des k plus proches voisins s'est avéré plus lent et demandant plus de mémoire informatique, légèrement moins performant (91%) mais beaucoup plus facile d'utilisation. L'analyse linéaire discriminante apparaît comme la technique principalement utilisée pour résoudre des problèmes de modélisation simples et linéaires alors que les techniques plus poussées d'apprentissage par réseaux de neurones sont privilégiés pour la prédiction de données non-linéaires. Ces performances ont également été mises en évidence par d'autres auteurs (Bicego et al., 2002; González Martín et al., 2001).

### E. Les réseaux bayésiens

Quelques études utilisent cependant d'autres techniques d'analyse de données et d'apprentissage. Elles s'appuient notamment sur des méthodes probabilistes très utilisées en informatique et en statistique, telles que des algorithmes basés sur la théorie des **réseaux bayésiens** (Li et al., 2007; De Vito et al., 2009). Un réseau bayésien est un système probabiliste représentant la connaissance et permettant de calculer des probabilités conditionnelles apportant des solutions à différentes problématiques (Heckerman, 2008). Les réseaux bayésiens sont des modèles prédictifs capables de traiter des informations complexes et incertaines (d'un point de vue probabiliste). Ils représentent des variables aléatoires symbolisées par des nœuds, sous la forme d'un graphe orienté et non cyclique. La Figure II - 17, tirée de Naïm et al. (2011), illustre un raisonnement simple par réseaux bayésiens ainsi que la lecture des corrélations mises en évidence par ce graphe, cet exemple est. Ces variables sont reliées entre elles par des arcs définissant des probabilités conditionnelles entre chaque variable. Ce type de représentation permet de visualiser les relations entre les différentes variables d'un système et donc de construire un modèle prédictif reliant des données d'entrées X à des classes d'apprentissage Y. Les relations de cause à effet ne sont pas déterministes mais probabilisées et permettent de prendre en compte simultanément toutes ces connaissances pour l'exploitation des données. Pour cela, la relation entre deux variables Var1 et Var2 est définie selon le théorème de Bayes, dont la formule est présentée ci-dessous.  $P(Var1|Var2)$  se lit la probabilité d'avoir l'événement Var1 sachant l'événement Var2. Dans notre exemple ci-dessus, la connaissance de l'événement « J » peut mener à deux causes « A » ou « P » alors que la connaissance de « W » augmente la probabilité de la cause « P » alors que la cause « A » devient moins plausible.

$$P(Var1|Var2) = \frac{P(Var1).P(Var2|Var1)}{P(Var2)}$$

Les réseaux bayésiens constituent l'une des technologies les plus puissantes de ces dernières années en termes d'intelligence artificielle et en apprentissage automatique. Ce système s'impose

comme un atout novateur pour l'interprétation de données issues de réseaux de capteurs de gaz. Le principe de classification bayésienne ainsi que l'élaboration de cet apprentissage, que nous utiliserons dans cette thèse, seront décrits plus en détails dans le chapitre 3 (II.2.).

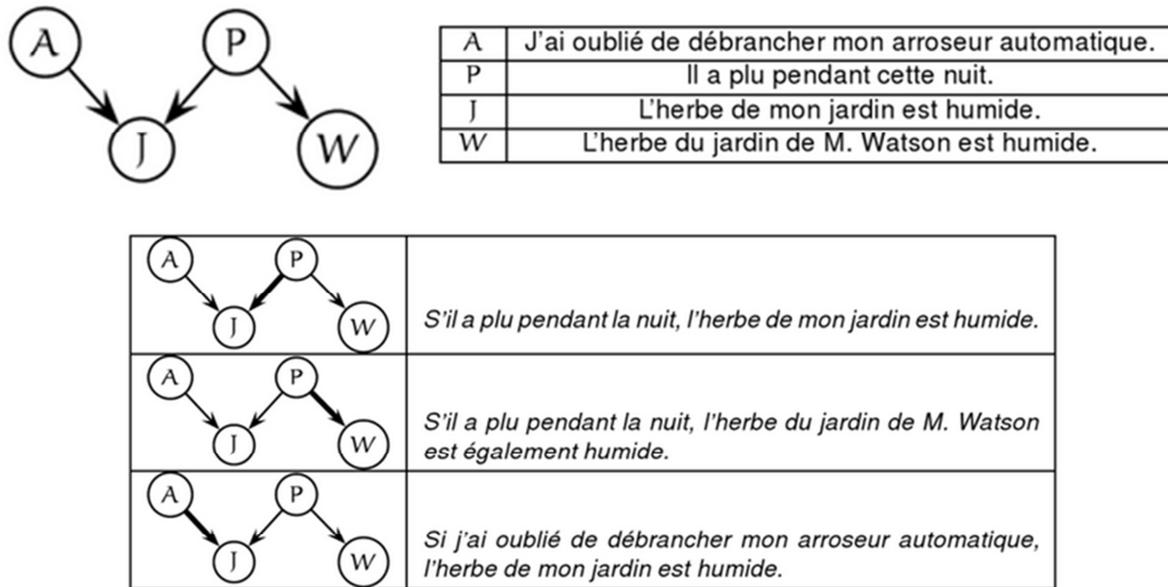


Figure II - 17 : Représentation schématique d'un exemple de modèle par réseau Bayésien et lecture du graphe (Naim et al., 2011).

### III.3. Utilisation des capteurs pour la mesure de la qualité de l'air

L'utilisation de micro-capteurs et de dispositifs multi-capteurs pour le suivi de la qualité de l'environnement et essentiellement l'analyse de l'air ambiant présente aujourd'hui un grand intérêt. En raison de la capacité des capteurs à reconnaître et à distinguer une variété de gaz et d'odeurs différentes avec une bonne sensibilité, ces derniers représentent une alternative simple, rapide, robuste, compacte et de faible coût aux techniques de mesures traditionnelles et notamment dans le cadre de l'évaluation de la qualité de l'air intérieur.

Il est possible de considérer plusieurs approches en termes de détection de composés gazeux dans ce domaine environnemental. Dans la première, les dispositifs multi-capteurs peuvent être élaborés et utilisés pour le suivi d'un seul composé, notamment étudié en laboratoire dans des conditions contrôlées, voire de quelques composés qui sont discriminés à l'aide d'algorithmes de reconnaissance d'empreintes. L'une des premières études évaluant la possibilité d'utilisation de nez électroniques pour identifier des composés chimiques spécifiques, dans un cadre environnemental, a été réalisée en 1995 par Hodgins. Un nez électronique composé de capteurs à base de polymères composites a été utilisé pour l'analyse de plusieurs échantillons contenant de l'éthanol, du sulfure de diméthyle ou encore du diacétylène à des concentrations proches de 50 ppb. De nombreuses études ont notamment été menées pour la détection de composés organiques volatils dans l'air à l'aide de systèmes multi-capteurs à base d'oxyde d'étain : on peut notamment citer les travaux de Getino et

al., 1997; Gutiérrez et al., 1998; Lee et al., 2001; Srivastava and Dravid, 2006. Wolfrum et al., 2006 ont tout particulièrement démontré les capacités d'un système basé sur l'association de 14 capteurs à oxydes métalliques commerciaux, de la société Figaro, à reconnaître et à quantifier efficacement certains COV (toluène, acétone, isopropanol), à de faibles concentrations (de 10 à 300 ppb) à l'aide d'un modèle linéaire construit par régression des moindres carrés.

Dans une autre approche, les capteurs utilisés dans le dispositif multi-capteurs sont sensibles à un éventail de composés large et permettent l'analyse de mélanges gazeux plus complexes. C'est ce qui est traditionnellement réalisé pour la caractérisation des odeurs et ce qui a par exemple été présenté dans le paragraphe précédent, dans le domaine de l'industrie alimentaire et qui peut être transposé à la surveillance continue de la qualité de l'air. Cette technique permet soit de discriminer plusieurs empreintes relatives à des mélanges gazeux différents soit d'identifier des classes bien connues qui doivent être caractérisées et définies au préalable. Dans ce cas une phase d'apprentissage et un traitement du signal par des algorithmes de reconnaissance d'empreintes doivent être mise en place, comme décrit dans les paragraphes précédents. Les nez électroniques représentent un outil utilisé dans le cadre de problèmes d'odeurs environnementales et notamment le contrôle des émanations de sites d'enfouissement (Perera et al., 2001; Capelli et al., 2008) ou de stations d'épurations des eaux usées (Gostelow et al., 2001; Nake et al., 2005). Dans un autre cadre, la capacité des dispositifs multi-capteurs pour la reconnaissance d'odeur peut être exploitée pour l'identification de sources de polluants tels que les émissions de matériaux de construction et d'ameublement (Bitter et al., 2010; Herberger et al., 2010) ou encore la détection rapide de composés organiques volatils comme indicateurs d'une contamination fongique dans les bâtiments (Kuske et al., 2005), responsables de la détérioration de la qualité de l'air intérieur. Des études sur le terrain ont de même été réalisées pour l'évaluation de la qualité de l'air dans les milieux urbains à l'aide de capteurs à oxydes métalliques (Carotta et al., 2001; De Vito et al., 2008, 2009), où une bonne corrélation entre la réponse des capteurs et des analyseurs traditionnels de CO et NOx ont notamment permis de démontrer le potentiel et les performances de ces dispositifs afin de suivre des polluants en conditions réelles. Enfin, dans le cadre de la détection des polluants de l'air intérieur, certaines études s'intéressent particulièrement au développement en laboratoire de nez électroniques (Zampolli et al., 2004). D'autres travaux portent sur l'identification et la quantification de polluants majoritaires de l'air intérieur dans des environnements réels par l'association de capteurs commerciaux Figaro de type TGS (Negri and Reich, 2001; Szczurek and Maciejewska, 2004). De récentes études ont également démontré l'intérêt d'associer des nez électroniques pour la détection de polluants avec d'autres capteurs sur des plates-formes intelligentes (Loutfi and Coradeschi, 2008). Pour finir, de nombreux dispositifs complets et autonomes sont développés afin de répondre aux problématiques de suivi de la qualité de l'air intérieur afin de gérer la collecte, la visualisation et l'interprétation des données (Khedo et al., 2010; Kim and Paulos, 2010; Kim et al., 2010; Jiang et al., 2011; Abraham and Li, 2014; Piedrahita et al., 2014; Sironi et al., 2014).

Bien que de nouveaux matériaux sensibles soient régulièrement développés, la principale limitation actuelle des multi-capteurs de gaz reste liée à leur stabilité sur le long terme ainsi qu'à l'influence de paramètres extérieurs (gaz interférents, humidité, température). En effet, le problème de dérive des capteurs avec le temps a été souligné dans divers travaux pour la détection et la quantification de composés organiques volatils puisque des écarts importants ont été obtenus entre la phase de calibration et la phase de test, aussi bien en laboratoire (Barisci et al., 2002) que pour la

surveillance de la pollution urbaine (De Vito et al., 2008). Romain et Nicolas, 2010 ont notamment testé trois différentes solutions afin de compenser le problème de dérive du signal de capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs sur le long terme. Ces corrections sont soit basées sur un prétraitement du signal par rapport à une calibration régulière sous atmosphère de référence, soit sur une correction du signal univariée à laquelle un facteur de correction est appliqué (Haugen et al., 2000) soit sur une correction du signal multivariée (Artursson et al., 2000) par analyse en composante principale qui permet de s'abstenir de la composante liée à la dérive. La première stratégie permettant de faire face à l'effet de l'humidité et de la température consiste à travailler dans des conditions expérimentales fixes, ce qui n'est bien évidemment pas possible dans des environnements réels. Dans ce cas, la stratégie réside dans la mesure des paramètres d'influence et la calibration des capteurs vis-à-vis de ceux-ci afin de compenser les variations du signal lors de l'analyse des données. Cette compensation a bien souvent directement été intégrée comme donnée d'entrée lors du traitement de la réponse des capteurs de nez électroniques (Hierlemann et al., 1995; Faglia et al., 1997; Mumyakmaz et al., 2010). Malgré de bonnes performances relevées pour la détection et la quantification des composés chimiques par systèmes multi-capteurs, la grande majorité des études ont été réalisées en laboratoire dans des conditions soigneusement contrôlées et ne reflètent pas la réalité de la plupart des applications environnementales où la composition de l'air et les paramètres environnementaux sont en constante évolution. Dans ce cas, un manque significatif de connaissances et de comparaisons des performances des capteurs de gaz avec des instruments de mesure conventionnels est à déplorer.

*Nous avons montré dans ce chapitre que les avancées technologiques dans le domaine des micros capteurs de gaz suscitent l'intérêt des chercheurs et des industriels. Ces dispositifs représentent une alternative susceptible de répondre aux problématiques de suivi de la qualité de l'air intérieur. Différentes techniques de détection de composés chimiques existent et sont utilisées dans de nombreux domaines mais quatre types de capteurs de gaz, commercialement disponibles, (infrarouge, photoionisation, électrochimique ampérométrique, oxydes métalliques semi-conducteurs) montrent des performances significatives et seront utilisés dans ces travaux. On distingue tout particulièrement les capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs qui bénéficient d'une bonne sensibilité, d'un faible coût de production et d'une facilité de miniaturisation, mais leur manque de sélectivité nécessite l'association de plusieurs capteurs formant un nez électronique, ainsi qu'un traitement du signal adapté afin d'identifier des signatures de pollution. Parmi le nombre conséquent de techniques de reconnaissance de forme, qu'elles soient supervisées ou non, nous utiliserons deux techniques lors de cette thèse : l'algorithme k-means et la classification par réseaux bayésiens. Ces deux méthodes, pourtant très utilisées et performantes en informatique, ne sont que peu employées pour le traitement du signal multi-capteurs. Dans la prochaine partie de ce manuscrit, nous détaillerons le choix des capteurs ainsi que la conception et le fonctionnement du dispositif de détection et de traitement des données utilisé lors de ces travaux de thèse.*





***Chapitre 3 : Réalisation des modules multi-capteurs et du traitement de données associé***



*L'objectif de ce travail de thèse concerne l'évaluation des performances et des contraintes d'utilisation des récentes techniques de détection de gaz par capteurs miniatures, appliquées au suivi de la qualité de l'air dans des environnements intérieurs. Il n'existe actuellement pas de normes qui régissent l'utilisation de ce type de dispositif ni qui précisent le protocole d'évaluation des performances de ces micro-capteurs de gaz. Certains travaux s'intéressent actuellement à ce second aspect (Spinelle et al., 2013; Redon, 2015).*

*La conception de systèmes portables et autonomes, basés sur des capteurs de gaz commerciaux, pour la détection des principaux polluants de l'air intérieur est donc la première étape de ce travail. Ce dispositif peut se décliner en deux applications distinctes d'évaluation de la qualité de l'air intérieur. D'une part, il est possible de réaliser des mesures quantitatives des principales espèces rencontrées en intérieur, en accord avec des analyseurs classiques, réalisées préférentiellement avec des capteurs spécifiques. D'autre part, un assemblage de capteurs low-cost moins spécifiques (nez électronique) peut être utilisé afin d'identifier des signatures de pollution, par le biais d'algorithmes de reconnaissance de forme. Nous utiliserons durant ce travail ces deux types de détection, basés sur les quatre principales techniques de mesure décrites dans le chapitre précédent : les capteurs électrochimiques, les capteurs à infrarouge non-dispersif, les détecteurs à photoionisation et les capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs.*

*Dans ce chapitre, la stratégie utilisée pour la conception de nos systèmes de détection de gaz sera présentée : en partant du choix des capteurs, de leur intégration dans un système autonome, jusqu'à la gestion et le traitement des données. Le principe et la mise en place des techniques de traitement du signal supervisées et non-supervisées, utilisées dans ces travaux, seront également présentés.*

## **I. Description des dispositifs de mesure par capteurs de gaz**

Dans un système de détection multi-gaz, le choix des capteurs constituant le dispositif est primordial. Nous avons décidé de travailler avec des capteurs commerciaux en raison de leur simplicité de mise en œuvre, de leur faible coût, de la large gamme présente sur le marché et de leur reproductibilité. Comme expliqué dans le chapitre précédent, quatre types de capteurs de gaz différents seront utilisés au cours de cette thèse puisqu'ils présentent de bonnes performances, permettent de cibler les principaux polluants gazeux rencontrés en intérieur et sont complémentaires en matière de détection qualitative et quantitative.

*En effet, nous distinguons d'une part les capteurs spécifiques, capables de suivre une espèce définie et ainsi fournir un suivi quantitatif puisque le signal de sortie de ces capteurs peut être plus facilement calibré en fonction de la concentration du polluant cible. Ce groupe concerne essentiellement les capteurs à infrarouge et électrochimiques qui ont une bonne sélectivité, même si des interférents peuvent toujours influencer la réponse de ces capteurs. Nous intégrons également dans ce groupe les détecteurs à photoionisation. Pourtant peu sélectifs puisqu'ils détectent une large gamme de composés organiques volatils, la réponse de ces capteurs en présence d'un polluant peut être corrigée, à l'aide d'un facteur de correction, en une concentration équivalent isobutylène. Similairement aux capteurs électrochimiques et infrarouges, ces capteurs fonctionnent*

*individuellement. D'autre part, nous parlerons de capteurs non spécifiques dans le cas des capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs. Ces derniers sont faiblement sélectifs et sont susceptibles de répondre à des familles de composés très différentes. Afin d'être plus performants, il est nécessaire de les utiliser sous forme de nez électronique afin de fournir des informations qualitative (reconnaissance d'empreintes de pollution) sur la composition d'un environnement gazeux.*

Le choix des capteurs formant les dispositifs de détection est donc établi selon ces différents types de capteurs, l'application envisagée, les types de polluants et la gamme de détection. Notre dispositif devra être capable de détecter une large gamme de polluants présents dans les environnements intérieurs, qu'ils s'agissent de composés principalement émis en intérieur comme les COV, qui ont été largement mesurés lors de la campagne logement de l'OQAI (formaldéhyde, benzène, acétaldéhyde ...), ou de composés provenant de l'extérieur et de sources de combustion (CO, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>), ainsi que les principaux paramètres de confort (T, HR, CO<sub>2</sub>).

Une liste des principaux fabricants de micro capteurs de gaz qui proposent des capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs, électrochimiques, à infrarouges et/ou à photoionisation ainsi que leurs différentes gammes de détecteur a dans un premier temps été établie afin d'effectuer le choix des capteurs à utiliser. Cette liste, non exhaustive, se base sur les principaux fabricants cités par les groupes de recherches, ceux proposant une gamme importante de produits et sur l'inventaire des constructeurs présentés par Aleixandre et Gerboles (2012) dans une revue portant sur les capteurs de gaz commerciaux miniatures.

## **I.1. Capteurs spécifiques**

### **I.1.1. Choix des capteurs**

Parmi la gamme de capteurs spécifiques proposée par 8 sociétés différentes, listée dans le Tableau III - 1, un éventail de détecteurs de type électrochimiques plus ou moins important est disponible. Les principaux capteurs, communs à tous les fabricants, sont destinés à la détection du monoxyde de carbone et du dioxyde d'azote. Les produits s'étendent ensuite à la détection d'autres espèces comme le monoxyde d'azote, l'ozone, l'ammoniac ou encore le dioxyde de soufre. La moitié des fabricants proposent également des capteurs de type infrarouge et seulement deux d'entre eux proposent des détecteurs à photoionisation pour la détection des composés organiques volatils.

Notre choix s'est porté sur les produits proposés par la société britannique Alphasense pour l'élaboration d'un dispositif complet destiné au suivi spécifique des différents contaminants de l'air intérieur. Ceci se justifie par l'offre proposée par ce fabricant, qui dispose des trois types de capteurs que l'on désire étudier (électrochimiques, NDIR et PID), qui nous permettent de cibler les principaux contaminants de l'air intérieur : le dioxyde de carbone à l'aide du capteurs NDIR, les composés organiques majoritairement émis en intérieur à l'aide du PID, et d'autres composés susceptibles de fournir une information sur la qualité de l'air ainsi que sur les échanges d'air avec l'extérieur comme les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone et l'ozone pouvant être mesurés à l'aide des capteurs électrochimiques. Alphasense propose des capteurs relativement miniatures (quelques dizaines de centimètres) qui, associés avec une carte électronique, permettent une incorporation aisée dans un

système de détection autonome et portable. Ces capteurs sont disponibles dans différentes gammes de détection dont une gamme plus basse, destinée à des applications environnementales, et adaptée aux environnements intérieurs. De plus, ces capteurs électrochimiques ont la particularité d'être des systèmes à quatre électrodes (contre trois pour des capteurs électrochimiques classiques). Cette électrode auxiliaire (ou de compensation) doit permettre d'améliorer les performances des capteurs en matière de stabilité (interférences, effet de la température). Les capteurs sont également étalonnés au préalable par le constructeur. Ces différents éléments justifient la sélection des capteurs de la société Alphasense pour une première évaluation de ce type de capteurs en environnements intérieurs.

**Tableau III - 1 : Récapitulatif de fabricants de capteurs de gaz électrochimiques, NDIR et PID et liste des gaz cibles selon la gamme de produits.**

Fabricant	Electrochimiques	NDIR	PID
Alphasense	αsense : CO, H <sub>2</sub> S, NO, NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	COV
Cairpol	CairSens : COV, H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>		
Draeger	CO, CO <sub>2</sub> , COV, NH <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	COV
Euro-Gas	CO, COV, NH <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> , HC	
Figaro	TGS : CO, CO <sub>2</sub> FECS : CO, H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub>		
Membrapor	CO, COV, H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub>		
Nemoto	CO, NH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub>		
Nenvitech	CO, NO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> , HC	

Deux familles de capteurs électrochimiques sont disponibles, la première (type A4) correspond à des capteurs plus compacts (20 mm de diamètre) développés pour répondre à des applications mobiles, l'autre catégorie de capteurs (type B4) utilise la même technologie mais est plus large (32mm de diamètre). Cette dernière offre cependant une sensibilité plus élevée, une meilleure robustesse et s'adapte à des mesures longues durées. Nous avons sélectionné les capteurs électrochimiques de type B4 et utiliserons quatre capteurs différents, destinés à la détection de CO, NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>, qui seront adaptés à la caractérisation de la pollution provenant de l'extérieur ou de sources de combustion.

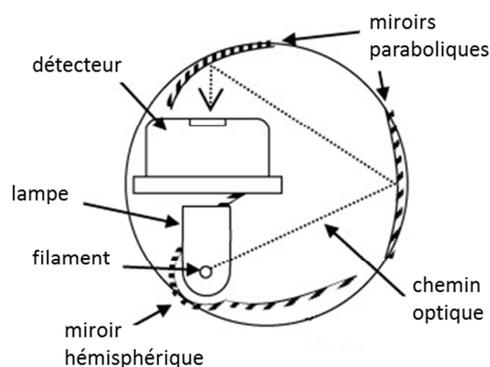
Concernant les détecteurs PID, équipés de lampes à 10,6 eV, nous avons sélectionné le capteur PID-AH ayant une gamme de détection plus basse (5 ppb – 50 ppm isobutylène) et une sensibilité supérieur (20 mV/ ppm) que le PID-A1 (100 ppb – 6000 ppm isobutylène et 0,3 mV/ppm). De même, plusieurs modèles de capteurs infrarouge ayant des gammes de détection en dioxyde de carbone croissantes sont proposées par le fabricant, le capteur NDIR-A1 destiné à des mesures en intérieur, a le seuil de détection le plus faible (0-5000 ppm) et a donc été sélectionné. Le Tableau III - 2 regroupe les principales performances, fournies par le constructeur, de ces différents capteurs.

**Tableau III - 2 : Principales performances des capteurs Alphasense sélectionnés pour notre étude (tirées des spécifications techniques des capteurs).**

	CO-B4	NO-B4	NO <sub>2</sub> -B4	O <sub>3</sub> -B4	PID- AH	NDIR-A1
<b>Sensibilité (nA/ppm)</b>	420 à 650	500 à 850	-250 à -600	-250 à -550	> 20 mV/ppm	-
<b>Temps de réponse (s)</b>	< 15	< 45	< 15	< 15	< 3	< 40
<b>Bruit : <math>\pm 2 \sigma</math> (ppb)</b>	4	15	12	4	-	-
<b>Gamme (ppm)</b>	0-1000	0-20	0-20	0-5	0-50	0-5000

### I.1.2. Capteur NDIR-A1

Les détecteurs de dioxyde de carbone à infrarouge développés par Alphasense sont des capteurs miniatures cylindriques de 20 mm de diamètre et 16,5 mm de hauteur fonctionnant à une longueur d'onde de 4,2  $\mu\text{m}$ . Il s'agit d'un design et d'une technologie novateurs pour ce type de capteurs, dont la résolution optique et les performances reposent sur l'intégration de miroirs paraboliques sur le trajet du rayonnement lumineux (Figure III - 1). Ces capteurs utilisent des détecteurs à deux canaux, un canal actif et un canal de référence. Le canal actif est équipé d'un filtre ne laissant passer que les longueurs d'ondes absorbées par le dioxyde de carbone (centré sur  $\lambda = 4,2 \mu\text{m}$ ) alors que le canal de référence est muni d'un filtre laissant passer les longueurs d'ondes qui ne présentent pas de bandes d'absorption. La lumière arrivant sur la référence n'est donc pas affectée par la présence du gaz, cette mesure permet de compenser les variations d'intensité lumineuse de la source infrarouge. Les détails sur la confection de ce dispositif, son principe de fonctionnement et sa validation sont reportés dans Hodgkinson et al. (2013).



**Figure III - 1 : Schéma du principe de mesure du capteur NDIR (Hodgkinson et al., 2013).**

Les capteurs de type NDIR-A1 sont développés et fournis directement avec leur propre carte d'acquisition (IRC-TX) qui permet de gérer l'alimentation du capteur en 5 V, la mesure et la correction du signal en concentration ainsi que l'envoi des données, dont une représentation est disponible sur la Figure III - 2. Nous utilisons la connexion USB à la fois pour alimenter et récupérer facilement les mesures transmises par le capteur. Les caractéristiques de ces capteurs testées par le fabricant et disponible dans la documentation techniques montrent d'excellentes performances pour notre

application : le bruit du signal est relativement faible permettant une résolution de 15 ppm ainsi qu'une bonne stabilité de mesure et une bonne répétabilité de  $\pm 50$  ppm. La durée de vie de ces derniers est d'ailleurs estimée à 5 ans par le constructeur.

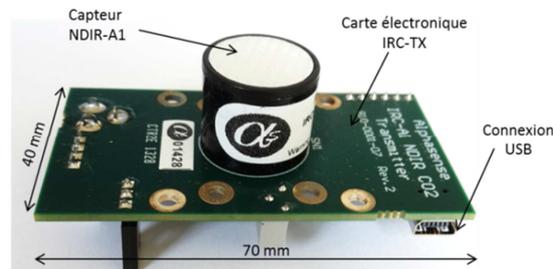


Figure III - 2 : Représentation d'un capteur NDIR-A1 sur sa carte d'acquisition IRC-TX.

Ces capteurs sont étalonnés au préalable par le fabricant qui établit la relation entre l'absorbance mesurée et la concentration en  $\text{CO}_2$ , selon la formule suivante :

$$ABS = 1 - \left(\frac{I}{I_0}\right) = SPAN \cdot (1 - \exp(-bx^c))$$

où ABS est l'absorbance, I est l'intensité lumineuse mesurée par le détecteur (rapport du canal actif et du canal de référence),  $I_0$  est l'intensité lumineuse du rayonnement initial, SPAN représente la proportion du rayonnement arrivant sur l'élément actif du détecteur qui a la capacité d'être absorbé par le  $\text{CO}_2$  dont la valeur est déterminée lors de la calibration, x est la concentration, b et c sont les coefficients de linéarisation calculés lors de la calibration.

Les différents coefficients sont déterminés pour chaque gamme de concentration, la calibration ainsi obtenue est très proche de la courbe théorique établie par la loi de Beer-Lambert comme l'illustre la Figure III - 3.

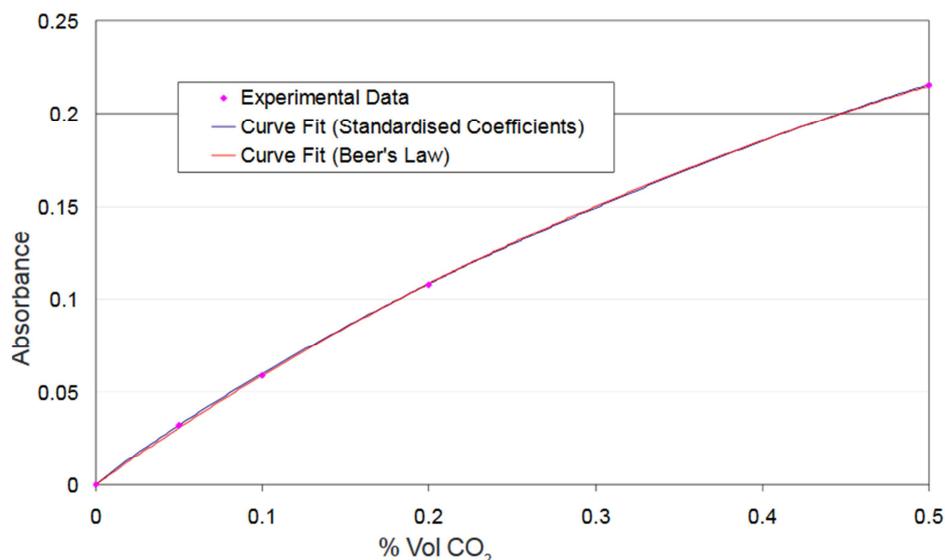


Figure III - 3 : Courbe d'étalonnage de l'absorbance mesurée par les capteurs NDIR-A1 en fonction de la concentration en  $\text{CO}_2$  pour la gamme 0-5000 ppm (tirée des spécifications techniques du capteur IRC-A1).

Ces capteurs NDIR sont cependant sensibles aux variations de température ambiante, qui influencent notamment les valeurs de l'absorbance et du SPAN et vont donc provoquer une erreur sur la détermination de la concentration apparente. Afin de tenir compte de ces variations, Alphasense opte pour une correction linéaire de l'absorbance et du SPAN, dont les coefficients de correction sont déterminés, en fonction de la température interne des capteurs NDIR. Un thermistor installé à l'intérieur des capteurs permet de mesurer constamment la température et ainsi compenser les variations du signal. Ces corrections ainsi que la détermination de la concentration en CO<sub>2</sub> sont directement gérées par la carte électronique IRC-TX, qui envoie également les valeurs de température et de concentration à l'ordinateur. Il sera cependant nécessaire de vérifier la validité des mesures réalisées par les capteurs NDIR ainsi que leur évolution dans le temps.

### I.1.3. Capteurs électrochimiques B4

Les capteurs électroniques développés par Alphasense sont des capteurs ampérométriques à 4 électrodes qui contiennent des solutions aqueuses d'acide sulfurique, de carbonate de propylène, de polytétrafluoroéthylène, de polycarbonate ou d'autres polymères additionnés de faibles quantités de métaux nobles. En plus des informations sur les caractéristiques du signal mesuré par ces capteurs électrochimiques (sensibilité, temps de réponse, ...) reportés dans le Tableau III - 2, le constructeur fournit des données correspondantes à la durée de vie et à la stabilité temporelle du signal de ses capteurs électrochimiques dont les valeurs sont présentées dans le Tableau III - 3. D'autre part, la documentation technique de ces différents capteurs montre l'évolution temporelle typique de la réponse des capteurs lors de variation de la concentration en monoxyde de carbone, monoxyde d'azote, dioxyde d'azote et ozone d'après lesquelles il est possible de définir une courbe de calibration de la réponse de ses capteurs en fonction de la concentration (Figure III - 4). Ces tests ont été effectués dans une gamme de concentration faible (0-200 ppb) pour le NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> où la réponse des capteurs est linéaire en fonction de la concentration, avec des sensibilités (pente de la droite en mV/ppb) relativement similaires. De même, l'évolution de la réponse du capteur CO évolue linéairement avec la concentration mais dans une gamme de concentration plus élevée, jusqu'à 1 ppm, qui montre néanmoins une sensibilité quasi-double par rapport aux autres capteurs. Dans l'ensemble ces capteurs montrent une faible résolution du signal, de l'ordre de quelques mV, qui permet de distinguer des variations de concentration d'une dizaine de ppb.

**Tableau III - 3 : Dérive du signal et durée de vie des capteurs électrochimiques Alphasense CO-B4, NO-B4, NO<sub>2</sub>-B4 et O<sub>3</sub>-B4 (tirées des spécifications techniques des capteurs).**

	CO-B4	NO-B4	NO <sub>2</sub> -B4	O <sub>3</sub> -B4
<b>Dérive du zéro (ppb/an)</b>	< ± 100	0 à 50	0 à 20	0 à 50
<b>Dérive de sensibilité (%/an)</b>	< 10	0 à -20	-20 à -40	-20 à -35
<b>Durée de vie (mois)</b>	> 36	> 24	> 18	> 18

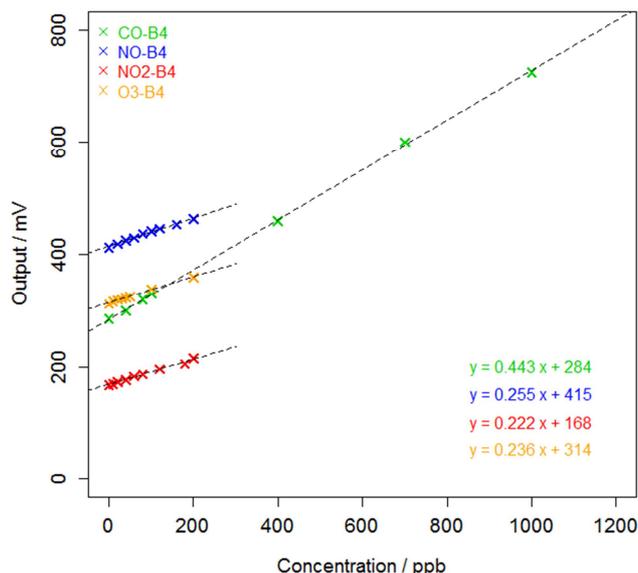


Figure III - 4 : Réponse (en mV) des capteurs CO-B4, NO-B4, NO<sub>2</sub>-B4 et O<sub>3</sub>-B4 en fonction de la concentration (tirées des spécifications techniques des capteurs).

Bien que ces capteurs soient développés afin de fournir une réponse optimale à un gaz cible, certains autres gaz, dits « interférents », présents dans la même atmosphère que le composé à mesurer, peuvent altérer le signal même si des filtres chimiques, dont l'efficacité peut décroître avec le temps et les niveaux absorbés, équipent les capteurs électrochimiques. Alphasense fournit néanmoins les valeurs de sensibilité croisée moyenne pour la majorité des gaz interférents de sa gamme de capteurs électrochimiques, déterminées à des concentrations données. Les sensibilités des gaz interférents pour les capteurs CO-B4, NO-B4, NO<sub>2</sub>-B4 et O<sub>3</sub>-B4, déterminées par le fabricant à 20°C, sont reportées dans le Tableau III - 4.

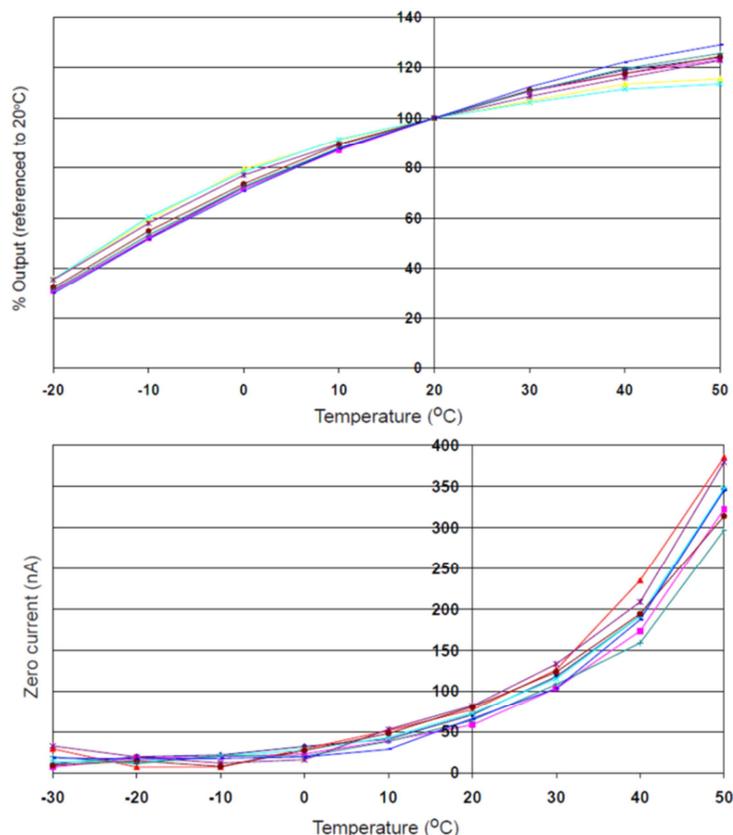
Tableau III - 4 : Sensibilités (en %) des gaz interférents sur le signal des capteurs CO-B4, NO-B4, NO<sub>2</sub>-B4 et O<sub>3</sub>-B4 (Application Notes AAN 109-02).

Gaz interférent	Concentration testée	CO-B4	NO-B4	NO <sub>2</sub> -B4	O <sub>3</sub> -B4
CO	5 ppm	///	< 0,3	< 0,1	< 0,1
NO	5 ppm	< -3	///	< 4	< 4
NO <sub>2</sub>	5 ppm	< 1	< 4	///	60 to 120
O <sub>3</sub>	100 ppb	< 1	< 4	30 to 65	///
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	100 ppm	< 1	///	< 0,1	< 0,1
Cl <sub>2</sub>	5 ppm	< 1	< 3	< 100	< 50
CO <sub>2</sub>	5 % Vol	///	< 0,1	< 0,1	< 0,1
H <sub>2</sub>	100 ppm	< 10	< 0,1	< 0,1	< 1
H <sub>2</sub> S	5 ppm	< 1	< 10	< -130	< 90
Halothane	100 ppm	///	< 0,1	< 0,1	///
NH <sub>3</sub>	5 ppm	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 1
SO <sub>2</sub>	5 ppm	< 0,1	< 5	< -20	< -5

Malgré une interférence qui semble négligeable pour la plupart des gaz à des concentrations de plusieurs ppm, il est important de noter la sensibilité croisée qui existe entre les différents capteurs que nous avons sélectionnés, avec notamment une forte « compétition » entre les espèces

oxydantes  $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_3$  (en gras dans le tableau). Alors que la grande majorité des gaz interférents vont avoir un effet « positif » sur le signal mesuré, c'est-à-dire que leur présence va surestimer les valeurs, il faut noter que d'autres peuvent avoir l'effet inverse (comme c'est le cas pour  $\text{H}_2\text{S}$  sur les capteurs  $\text{NO}_2$ ). Ces effets sont particulièrement contraignants lorsqu'il est envisagé de mettre en place des seuils d'alerte qui peuvent alors être faussés en présence de ces interférents. En outre, la présence de plusieurs interférents ayant une forte influence (par exemple  $\text{NO}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$  sur  $\text{O}_3$ ) complique fortement l'interprétation des résultats. D'autre part il est important de considérer que ces mêmes gaz n'ont pas seulement un effet réversible sur le signal mesuré mais pourraient favoriser l'empoisonnement des capteurs sur le long terme.

Les variations de la température ambiante influent également sur la réponse des capteurs électrochimiques, d'une part sur leur sensibilité et d'autre part sur la valeur de la réponse à courant nul. La Figure III - 5 illustre l'influence de la température dans une large gamme, avec une température de référence de  $20^\circ\text{C}$ , sur une série de capteur NO-B4 estimée par le fabricant. Néanmoins, le fait que notre travail concerne les environnements intérieurs où la température est généralement régulée et où les variations sont de faibles amplitudes, il est fort probable que les capteurs soient peu impactés par ce facteur. En effet, pour des températures comprises entre  $10$  et  $30^\circ\text{C}$ , les variations de sensibilité sont inférieures à  $\pm 10\%$  par rapport à la référence ( $20^\circ\text{C}$ ). Il est d'autre part précisé que l'humidité a une influence sur la ligne de base (de l'ordre de quelques mV pour une variation de  $10\%$  HR) mais que celle-ci ne modifie pas la sensibilité du capteur en elle-même.



**Figure III - 5 : Effet des variations de température sur la sensibilité (en %) et la réponse (en nA) à courant nul pour une série de capteur NO-B4 (tirées des spécifications techniques du capteur NO-B4).**

L'électronique associée aux capteurs électrochimiques est gérée par une carte « Individual Sensor Board » (ISB) proposée par le fabricant. Cette carte (Figure III - 6) nécessite une tension continue stable comprise entre 3,5 et 6,4 V à seulement 1 mA. Ce dispositif est conçu pour être utilisé avec les capteurs de type B4 à quatre électrodes. Le circuit utilise, d'une part, un amplificateur opérationnel afin de fournir un courant stable à la contre-électrode. D'autre part, l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire nécessitent deux étapes d'amplification. La première permet d'augmenter le gain du signal alors que la seconde permet d'inverser les signaux issus des capteurs NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>. Ce circuit fournit deux tensions en sortie, le signal OP1 (en mV) correspondant au signal mesuré par l'électrode de travail et le signal OP2 (en mV) issu de l'électrode auxiliaire qui permet de compenser le signal à courant nul. Il est possible de mesurer à tout instant les tensions OP1 et OP2 aux bornes du capteur électrochimique. La réponse des capteurs électrochimiques est donc définie par la différence entre ces deux signaux OP1-OP2. Ces tensions polarisées sont mesurables sur quatre des six broches du connecteur de la carte ISB, les deux dernières gèrent l'alimentation. Contrairement aux capteurs de type NDIR, aucun ajustement du signal n'est directement effectué sur l'ISB. Les couples capteurs/ISB sont cependant individuellement calibrés par le fabricant au préalable, qui fournit les valeurs de la tension (en mV) à courant nul ainsi que la sensibilité (en mV/ppm) du capteur dont des valeurs typiques sont présentées dans le Tableau III - 5. Ces différentes données peuvent être utilisées afin de calculer une concentration selon la formule suivante :

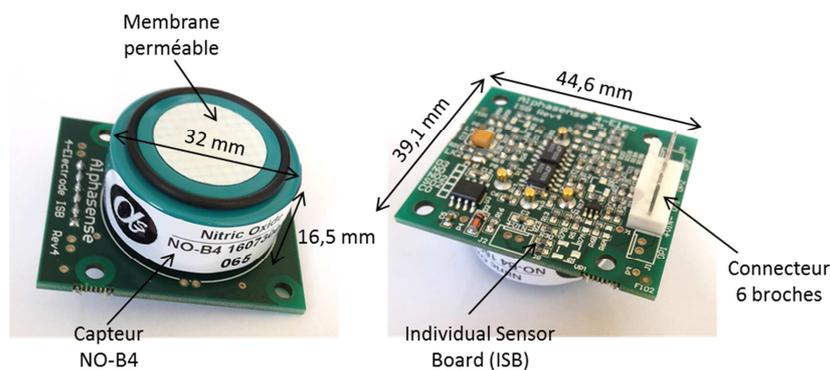
$$c = \frac{(OP1 - V_{0(WE)}) - (OP2 - V_{0(Aux)})}{S}$$

Avec : c la concentration exprimée en ppm, OP1 la tension en mV aux bornes de l'électrode de travail, OP2 la tension en mV aux bornes de l'électrode auxiliaire, V<sub>0(WE)</sub> la correction de ligne de base en mV aux bornes de l'électrode de travail (2<sup>ème</sup> colonne du Tableau III - 5), V<sub>0(AUX)</sub> la correction de ligne de base en mV aux bornes de l'électrode auxiliaire (2<sup>ème</sup> colonne du Tableau III - 5) et S la sensibilité du capteur en mV/ppm (5<sup>ème</sup> colonne du Tableau III - 5).

**Tableau III - 5 : Paramètres typiques de capteurs électrochimiques CO-B4, NO-B4, NO<sub>2</sub>-B4 et O<sub>3</sub>-B4 montés sur leur carte ISB (Alphasense 4-Electrode Individual Sensor Board User Manual).**

Capteur	Zero WE/Aux (mV)	Sensibilité capteur (nA/ppm)	Gain ISB (mV/nA)	Sensibilité WE (mV/ppm)	Bruit (ppb)
CO-B4	270/340	525	0,8	420	4
NO-B4	545/510	650	0,8	520	15
NO <sub>2</sub> -B4	225/245	-425	0,726	309	12
O <sub>3</sub> -B4	360/300	-400	0,746	298	4

Les caractéristiques des capteurs présentées dans le Tableau III - 5 et notamment la sensibilité des capteurs associée à un bruit du signal important pouvant être supérieur à 10 ppb, offrent une faible précision qui pourrait rendre délicat le suivi quantitatif des polluants en intérieur où les concentrations sont généralement inférieures à 100 ppb.



**Figure III - 6 : Présentation d'un capteur électrochimique NO-B4 adapté sur une carte électronique Individual Sensor Board (ISB).**

#### I.1.4. Capteur PID-AH

Les capteurs de type PID-AH sont équipés de lampes à 10,6 eV, leur permettant de détecter la majorité des composés organiques volatils composés de plus de 2 atomes de carbone comme présenté précédemment dans le Tableau II – 2. La durée de vie de ces lampes est de l'ordre de 2000 à 6000 heures selon les conditions d'utilisation (durée et concentration). Cette autonomie peut paraître relativement faible si l'on envisage une utilisation en continu de ce type de capteurs, d'autant plus que la documentation technique indique une durée de vie de 5 ans. Ce type de dispositif requiert une maintenance régulière même pour une utilisation en air intérieur, aussi bien pour la calibration que pour le nettoyage de la lampe. Ces capteurs sont néanmoins munis d'un filtre permettant d'éliminer les composés liquides et les particules.

La sensibilité des PID varie en fonction du type de lampe et du COV détecté. Le facteur de réponse correspond à un nombre, qui relie la réponse du PID à un composé particulier, à la réponse du PID à un gaz de référence, habituellement l'isobutylène. Si le facteur de réponse pour un COV donné est 0.5, alors la réponse du PID est le double de celle de l'isobutylène à la même concentration, comme c'est le cas pour le toluène. Il est ainsi possible de corriger le signal du PID et donc la concentration calculée à partir de ces facteurs de réponses si l'on est en présence d'un gaz spécifique connu. Alphasense fournit les facteurs de correction pour de nombreux composés, dont des exemples sont présentés dans le Tableau III - 6. Dans le cas d'un mélange de plusieurs composés volatils, il est possible de considérer que les concentrations de ces composés sont additives sans interférence dont on peut déterminer un facteur de correction moyen comme suit, si la concentration totale est dans la gamme linéaire du PID. En conditions réelles lorsque l'on est en présence d'un mélange d'un nombre conséquent de COV dont on connaît rarement la composition précise, la correction du signal est difficilement applicable.

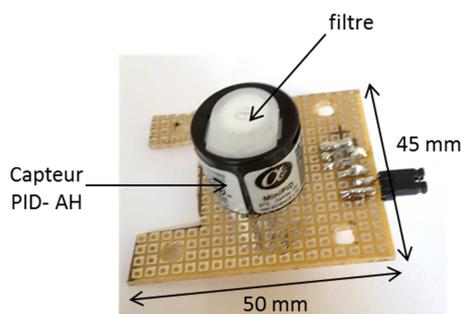
$$FC_m = \frac{1}{\frac{a}{CF(A)} + \frac{b}{CF(B)} + \frac{c}{CF(C)} \dots}$$

où  $FC_m$  est le facteur de correction moyen pour un mélange de gaz A, B, C ayant des facteurs de réponses individuels  $CF(A)$ ,  $CF(B)$ ,  $CF(C)$  dans des proportions relatives  $a$ ,  $b$ ,  $c$ .

**Tableau III - 6 : Réponse relative par rapport à l'isobutylène de quelques composés volatils et limite de détection du capteur PID-AH (Application Notes AAN 305-05).**

Gaz	N°CAS	Formule	Réponse relative	Sensibilité relative (%)	Limite de détection typique (ppb)	Potentiel d'ionisation (eV)
Acétaldéhyde	75-07-0	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	4,9	21	25	10,23
Acétone	108-24-7	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	0,7	140	5	9,71
Benzène	71-43-2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,5	200	3	9,25
Décane	124-18-5	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	1	96	5	9,65
Dioxyde d'azote	10102-44-0	NO <sub>2</sub>	10	10	50	9,75
Ethanol	64-17-5	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	8,7	10	45	10,47
Formaldéhyde	50-00-0	CH <sub>2</sub> O		<i>Non détecté</i>		10,87
Isopropanol	3452-97-7	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	1,5	67	8	10,17
Limonène	138-86-3	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0,9	110	5	8,6
Méthanol	67-56-1	CH <sub>4</sub> O	200	1	1000	10,85
Monoxyde d'azote	10102-43-9	NO	8	15	40	9,26
α-pinène	80-56-8	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0,3	315	2	8,17
Toluène	108-88-3	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	0,5	200	3	8,82

Les capteurs PID-AH nécessitent une tension d'alimentation régulée entre 3,0 et 3,6 V et consomment entre 26 à 40 mA. Bien que ces capteurs puissent être sensibles aux variations de température, cette influence est faible voire négligeable puisqu'une augmentation de température de 20°C à 50°C entraîne une augmentation de la sensibilité de 1% alors qu'une diminution de la température à -20°C entraîne une perte de sensibilité de 3 %. Ces capteurs, qui fournissent directement une tension comme signal de sortie, ne sont pas fournis avec une carte d'acquisition comme c'est le cas pour les capteurs électrochimiques. Il a donc été nécessaire de confectionner une carte électronique (Figure III - 7), connectée aux trois broches des PID, afin de relier l'alimentation nécessaire au capteur et de récupérer la tension de sortie des capteurs. Deux signaux sont ainsi mesurés, le premier correspond à la mesure influencée en présence de composés volatils alors que le second, de quelques mV, correspond à la correction de la ligne de base et est linéairement corrélés avec la température.

**Figure III - 7 : Représentation d'un capteur PID-AH et de sa carte électronique.**

### I.1.5. Elaboration du dispositif d'acquisition des capteurs Alphasense

Afin de récupérer l'ensemble des données mesurées par les différents capteurs Alphasense (NDIR, électrochimiques et PID), il a été nécessaire de développer un dispositif d'acquisition permettant d'harmoniser la collecte des données et de concentrer les différents dispositifs dans un système portable.

L'alimentation et la gestion des données issues des capteurs NDIR-A1 est entièrement assurée par la carte d'acquisition IRC-TX qui est capable d'envoyer continuellement les valeurs de température et de concentration en dioxyde de carbone à un ordinateur via USB, ce qui n'est pas le cas des autres capteurs spécifiques. Pour cela, l'interface permettant de relier les tensions de sorties, fournies par les capteurs de type électrochimique et PID, à un ordinateur s'effectue à l'aide d'un microcontrôleur 32 bits *Cerebot MX3cK (Digilent)* et d'un convertisseur analogique/numérique ADC 24 bits *PmodAD5 (Digilent)*. Ces dispositifs sont présentés sur la Figure III - 8. Un microcontrôleur est un circuit intégré qui rassemble les éléments essentiels d'un ordinateur (processeur, mémoire vive, interfaces d'entrées/sorties, ...). C'est un dispositif interactif et autonome qui a une faible consommation électrique, une petite taille et un coût réduit. Le microcontrôleur MX3cK est un dispositif destiné au développement pour des applications embarquées, il est alimenté en 3,3 V ou 5V et peut être programmé via la plateforme *ChipKIT MPIDE*. Le code, généré en langage C, permet d'initialiser la tension d'alimentation des différents capteurs (3,3 V), le gain du signal (de base 1), de mesurer la température de l'ADC et de lire les tensions de sorties aux bornes des cartes électroniques associées aux différents capteurs. Une combinaison Cerebot/ ADC nous permet jusqu'alors de contrôler trois capteurs spécifiques simultanément dont la jonction entre les broches des différents capteurs et le convertisseur ADC s'effectue via une carte Arduino Proto Shield destinée à la confection de circuits électriques sur mesure.

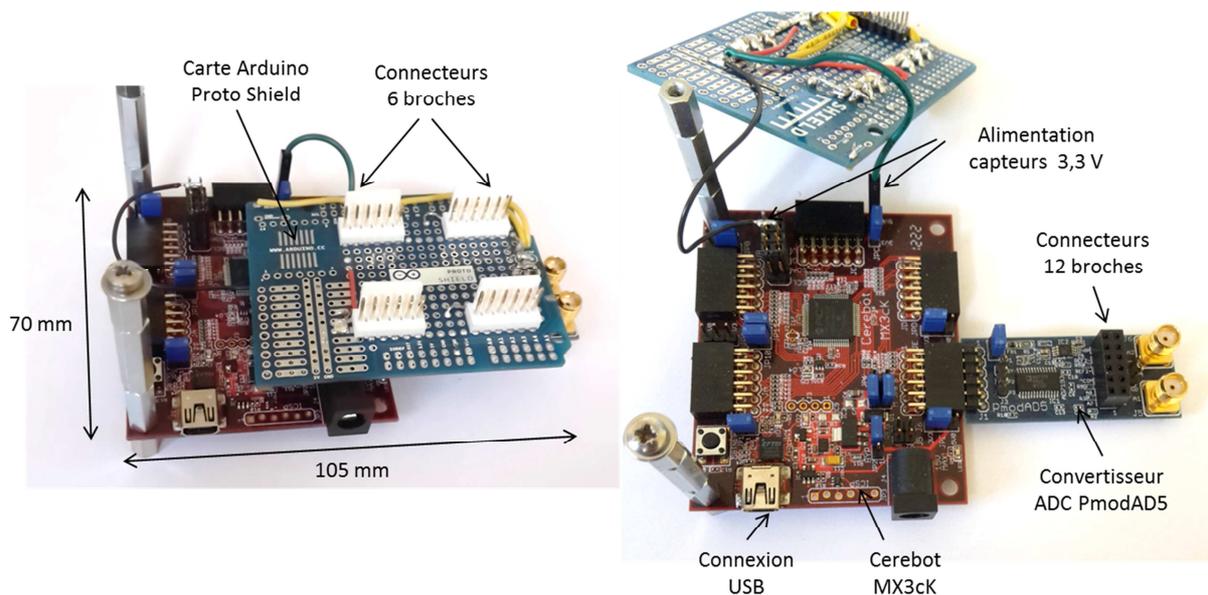
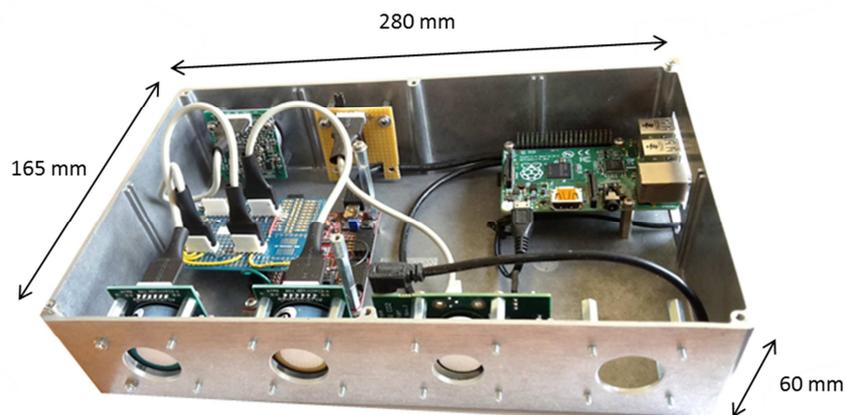


Figure III - 8 : Représentation de l'assemblage d'un microcontrôleur Cerebot MX3cK, d'un convertisseur ADC PmodAD5 et d'une carte Arduino Proto Shield.

Les données issues des capteurs spécifiques sont ensuite transmises par USB vers un nano-ordinateur *Raspberry Pi modèle B+*, fonctionnant sous le système d'exploitation Linux/Debian, qui gère également l'alimentation du microcontrôleur Cerebot. Le dispositif Raspberry Pi est un nano-ordinateur low cost, il offre des performances suffisantes pour des applications informatiques de base. Le modèle B+, alimenté en 5 V, est notamment muni de 4 ports USB 2.0 sur lesquels sont connectés les capteurs NDIR ainsi que les microcontrôleurs Cerebot. Un programme, en langage Python, permet (i) de récupérer les données capteurs envoyées sur les ports USB du Raspberry, (ii) d'horodater les données et (iii) de créer un fichier au format texte regroupant les données par modules (différents capteurs NDIR et Cerebot). Ces données sont stockées sur une carte micro SD et peuvent être récupérées à distance via la prise réseau Ethernet du Raspberry. Les différents capteurs spécifiques Alphasense et leur électronique associée sont assemblés dans un boîtier en aluminium spécifique, spécialement confectionné au laboratoire, afin de former un module complet et autonome de suivi qui est présenté sur la photographie en Figure III - 9. Des orifices latéraux permettent le contact de l'air avec la surface des capteurs par diffusion à travers la surface perméable, sans système de circulation d'air dans le dispositif ni d'arrivée d'air forcée par pompage.



**Figure III - 9 : Photographie d'un module en aluminium contenant 5 capteurs Alphasense, un Raspberry Pi B+ et leur électronique associée.**

Malheureusement nous avons observé quelques contraintes liées à l'utilisation de ce dispositif bien, qui nécessitera de nouvelles optimisations. En effet, la particularité majeure à l'heure actuelle réside dans la perte de l'information en temps réel. Bien qu'il nous permette de centraliser les données mesurées par les différents capteurs, celles-ci sont stockées sur le Raspberry et doivent être récupérées à posteriori. Il n'y a donc pas de visualisation instantanée des données, ce qui ne nous permet pas d'identifier un potentiel dysfonctionnement ou arrêt du système d'acquisition. Nous avons d'autre part identifié des problèmes d'ordre électronique survenant essentiellement lors d'arrêts indésirables du système, pouvant entraîner un dysfonctionnement des capteurs tels qu'une saturation, un changement de ligne de base ou une augmentation du bruit.

## I.2. Capteurs non spécifiques : nez électronique

### I.2.1. Composition du dispositif multi-capteurs

Les avantages incontestables d'utilisation de nez électroniques, composés d'un ensemble de capteurs non-spécifiques, sont la haute sensibilité, la mesure en temps réel (même si les phases d'apprentissages peuvent être longues et laborieuses) et surtout la simplicité d'utilisation et le prix très inférieur aux méthodes d'analyses classiques et aux capteurs spécifiques. Parmi les principaux fabricants de capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs, listés dans le Tableau III - 7, nous avons sélectionné les capteurs distribués par les sociétés Figaro (TGS) et e2v (MICS). Ce choix est notamment justifié par la notoriété de ces fabricants (Figaro est le leader mondial dans le domaine des capteurs à oxydes métalliques commerciaux), par la disponibilité des capteurs ainsi que par la large gamme de capteurs destinés à des applications environnementales. De plus, les capteurs de type TGS et MICS sont les plus utilisés dans la littérature et ont déjà été expérimentés dans de précédents travaux réalisés au département SAGE.

**Tableau III - 7 : Récapitulatif des principaux fabricants de capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs et liste des différents gaz détectés.**

Fabricant	Gaz cibles
Appliedsensor	CO, CO <sub>2</sub> , COV, H <sub>2</sub>
E2V	MICS : CO, COV, NH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>
Figaro	TGS : CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , COV, H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub>
FIS	SB ou SP : CH <sub>4</sub> , CO, COV, H <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , O <sub>3</sub>
MicroSens	MSGC : CH <sub>4</sub> , CO, COV, H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>
Synkera	CH <sub>4</sub> , CO, COV, H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub>
Unitec	CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , COV, H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub>

Les capteurs développés par ces sociétés proposent une structure intégrée ; la couche sensible, dont la composition n'est pas précisée par le constructeur, est déposée directement sur le dispositif de chauffage. Ils nécessitent deux sources de tensions continues (Figure III - 10) : une tension de chauffage ( $V_H$ ) généralement fixée à 5V permettant de maintenir la surface sensible à une température optimale et une tension de circuit ( $V_C$ ) permettant la mesure de la tension en sortie ( $V_{RL}$ ) aux bornes d'une résistance de charge ( $R_L$ ) qui est connectée en série avec le capteur. La résistance de la partie sensible ( $R_S$ ) du capteur peut être déterminée par la mesure de  $V_{RL}$ , selon la formule suivante :

$$R_S = \frac{V_C \cdot R_L}{V_{RL}} - R_L$$

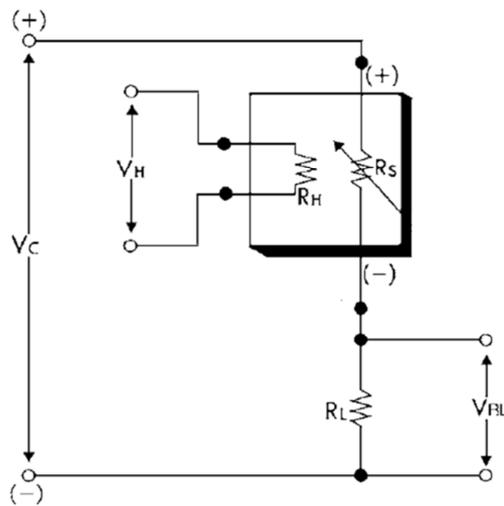


Figure III - 10 : Schéma du montage électrique associé à un capteur semi-conducteur (documentation technique capteur TGS 2602).

Afin d'associer plusieurs capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs ayant des sensibilités différentes, nous avons choisi d'utiliser des dispositifs « Sensor Node » commerciaux plutôt que de développer des cartes électroniques en laboratoire. Ces systèmes permettent d'assembler différents capteurs, de les alimenter, de collecter les informations sensorielles, d'effectuer des traitements et de transmettre les données. Pour ce faire, nous utiliserons les modules Wasmote de la société Libelium, qui propose les seuls dispositifs entièrement « Open Source », c'est-à-dire que le contrôle du dispositif et des données est totalement libre (choix et changement des capteurs, programmation de la carte, réception des données). Ce dispositif, basé sur une carte d'acquisition de faible dimension (73,5 mm x 51 mm x 13 mm) et muni d'un microprocesseur, peut être associé avec un circuit électronique « Gas Sensor Board », dont la structure est présentée sur la Figure III - 11. Ce circuit permet d'accueillir jusqu'à six capteurs à oxydes métalliques de type TGS et MICS, un capteur électrochimique pour la détection de l'oxygène, un capteur de température, un capteur d'humidité relative et un capteur de pression. Les particularités de cette Wasmote conviennent avec les applications visées par ce travail de thèse.

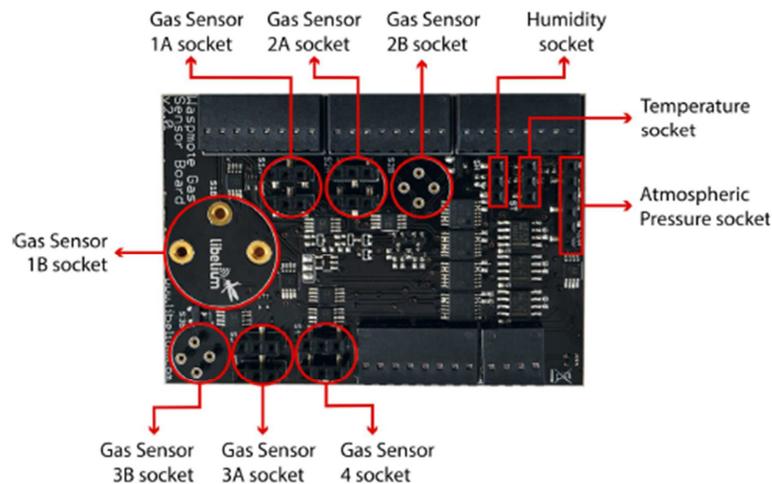


Figure III - 11 : Représentation de la Wasmote Gas Sensor Board 2.0 (Libelium).

Bien que ce système propose de mesurer jusqu'à 14 gaz différents, selon les capteurs sélectionnés, l'architecture de la carte électronique (Figure III - 11) ne permet pas d'associer chaque type de capteur. En effet, ces contraintes sont liées à la différence de structure entre les capteurs de type TGS et MICS et également aux conditions de fonctionnement (tension d'alimentation, résistance de charge) des différents capteurs. Le Tableau III - 8 présente la liste des 14 gaz potentiellement détectables à l'aide du module « Gas Sensor Board », proposé par la société Libelium, ainsi que l'emplacement de leur capteur respectif sur la carte.

**Tableau III - 8 : Liste des gaz ciblés par le dispositif Waspnote et emplacement associé du capteur sur la carte électronique**

Gaz cible	Emplacement sur la Waspnote
Dioxyde de carbone	1A
Oxygène	1B
COV	2B
Ozone	2B
Dioxyde d'azote	3B
Ammoniac	2A, 3, 4
Ethanol	2A, 3, 4
Hydrocarbures	2A, 3, 4
Hydrogène	2A, 3, 4
Isobutane	2A, 3, 4
Méthane	2A, 3, 4
Monoxyde de carbone	2A, 3, 4
Sulfure d'hydrogène	2A, 3, 4
Toluène	2A, 3, 4

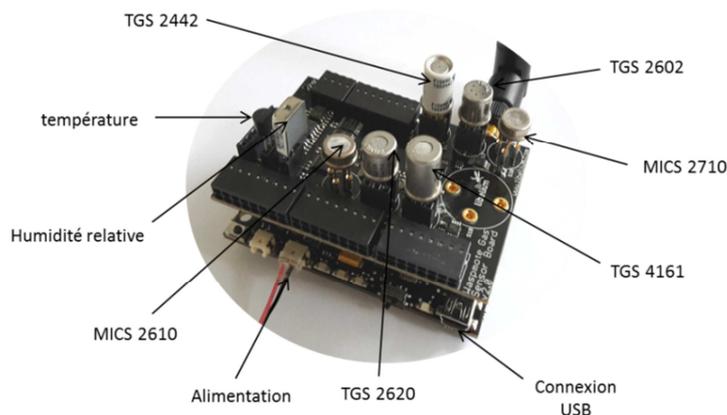
Les capteurs MICS pour la détection de NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> ou des COV doivent exclusivement être situés sur les emplacements 2B et 3B, le capteur pour la mesure de CO<sub>2</sub> est lui destiné à l'emplacement 1A alors que le capteur électrochimique, que nous n'utiliserons pas, est situé en 1B. Il est donc possible de compléter cette architecture avec une association de trois autres capteurs. Compte tenu de ces particularités et des gaz ciblés pour l'évaluation de la qualité de l'air intérieur, la liste des capteurs utilisés lors de ces travaux est présentée dans le Tableau III - 9. Une première composition « standard » a été définie et est utilisée dans ces travaux de thèse afin de cibler une large gamme de composés différents (COV, CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>). Un second assemblage se focalisant sur une majorité de capteurs sensibles aux composés organiques a été alternativement utilisé pour la caractérisation de matrices de COV en chambre d'exposition et pour la mise en place de l'apprentissage supervisé.

**Tableau III - 9 : Liste des capteurs utilisés et composition des modules Wasmote.**

Réf. Capteur	Type Capteur	Emplacement carte	Modules standards	Modules COV	Tension d'alimentation	Consommation
808H5V5	Humidité relative	Humidity socket	✓	✓		
MCP9700A	Température	Temperature socket	✓	✓		
TGS 2442	CO	4	✓		5 V	14 mW
TGS 2602	COV-odeurs- H <sub>2</sub> S	3A	✓	✓	5 V	280 mW
TGS 2620	Alcools - vapeurs de solvant	2A	✓	✓	5 V	210 mW
TGS 4161	CO <sub>2</sub>	1A	✓	✓	5 V	250 mW
MICS 2610	O <sub>3</sub>	2B	✓		1,95 - 5 V	80 mW
MICS 2710/ MICS 2714	NO <sub>2</sub>	3B	✓	✓	1,7 - 2,5 V	43 mW/ 83 mW
MICS 5524	CH <sub>4</sub> , COV	2B		✓	2,1 - 5 V	76 mW
TGS 2610	Gaz combustibles	4		✓	5 V	280 mW

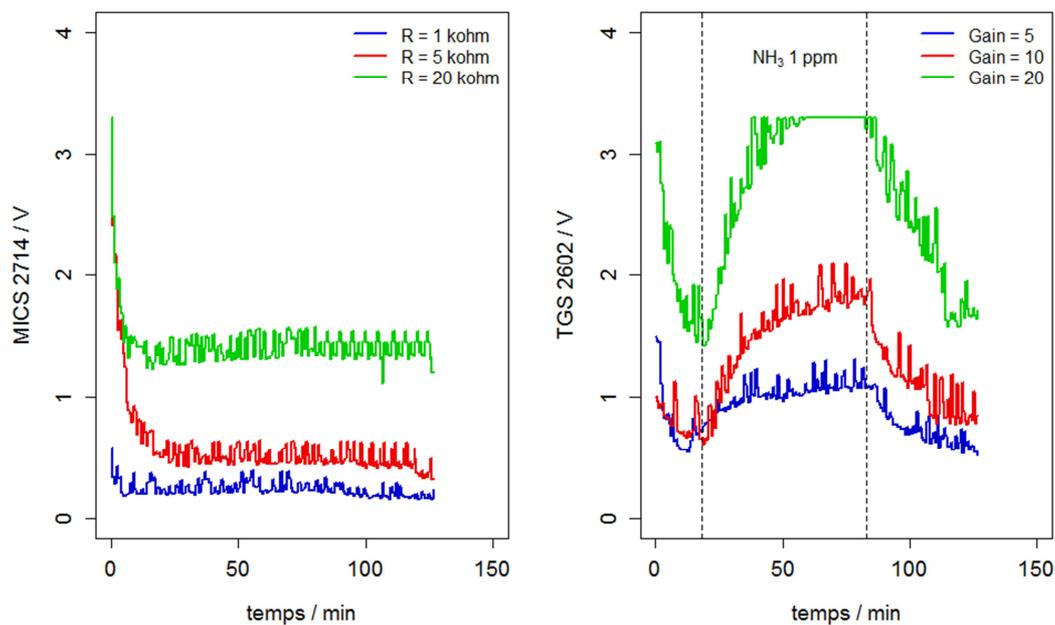
### I.2.2. Fonctionnement du nez électronique

Comme décrit dans le paragraphe précédent un dispositif Wasmote (carte d'acquisition *Wasmote ZB PRO SMA 5 DBI* et carte d'association de capteur *Wasmote Gas Sensor Board*) de la société Libelium est utilisé afin de combiner 6 capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs, un capteur de température et un capteur d'humidité relative (Figure III - 12). Ces systèmes peuvent également être combinés avec un module GPS et un accéléromètre, qui pourraient être utiles dans le cas d'évaluation de l'exposition individuelle. Les modules Wasmote permettent l'accès et le changement aisé des capteurs, ils sont facilement et rapidement utilisables dès la réception. Pour cela, il suffit de placer les capteurs sur la carte électronique, de l'assembler sur la carte d'acquisition, et de programmer cette dernière à l'aide du logiciel *Wasmote PRO IDE*.



**Figure III - 12 : Représentation d'un module Wasmote.**

Le programme qui a été développé, en langage C, permet notamment de fixer les constantes aux bornes des différents capteurs (gain et résistance de charge). Le changement des valeurs de gain et de résistance de charge va avoir une influence sur la ligne de base du capteur ainsi que sur sa sensibilité. La modification de ces valeurs va donc potentiellement faire varier la gamme de concentration détectable entre 0 et 3,3 V. La Figure III - 13 illustre, d'une part, l'influence de différentes résistances de charge appliquées à un capteur MICS2714 sur la valeur de sa ligne de base (tension de sortie sous air zéro). Elle illustre, d'autre part, l'influence de la modification du gain du signal sur la sensibilité d'un capteur TGS 2602 exposé à 1 ppm de NH<sub>3</sub>. L'augmentation de ces deux valeurs, et notamment du gain, va également avoir tendance à augmenter le bruit du signal et donc diminuer la résolution.



**Figure III - 13 : Exemple d'évolution de la ligne de base d'un capteur MICS 2714 sous air zéro pour différentes valeurs de résistance de charge (1, 5 et 20 kΩ) et évolution de la sensibilité d'un capteur TGS 2602 en présence de 1 ppm de NH<sub>3</sub> pour différents gains du signal (5, 10, 20).**

Le couple de valeurs gain/résistance peut donc être différent et peut varier en fonction de l'application ainsi que des capteurs utilisés. Dans cette étude, ces valeurs auraient pu être optimisées a posteriori afin d'améliorer la sensibilité des différents capteurs. Nous avons cependant utilisé les valeurs conseillées par la documentation relative à la programmation des dispositifs Waspote comme état initial, que nous avons conservé par la suite afin de pouvoir maintenir une comparaison des résultats. Les valeurs utilisées dans ces travaux sont présentées dans le Tableau III - 10. La programmation des modules permet également de relever régulièrement (toutes les 30 secondes) la valeur mesurée aux bornes des différents capteurs : la température, l'humidité relative et la tension de sortie aux bornes des capteurs semi-conducteurs, qui évoluent entre 0 et 3,3 V et qui est codée sur 10 bits (1024 valeurs) soit une précision de mesure maximale de 3,22 mV.

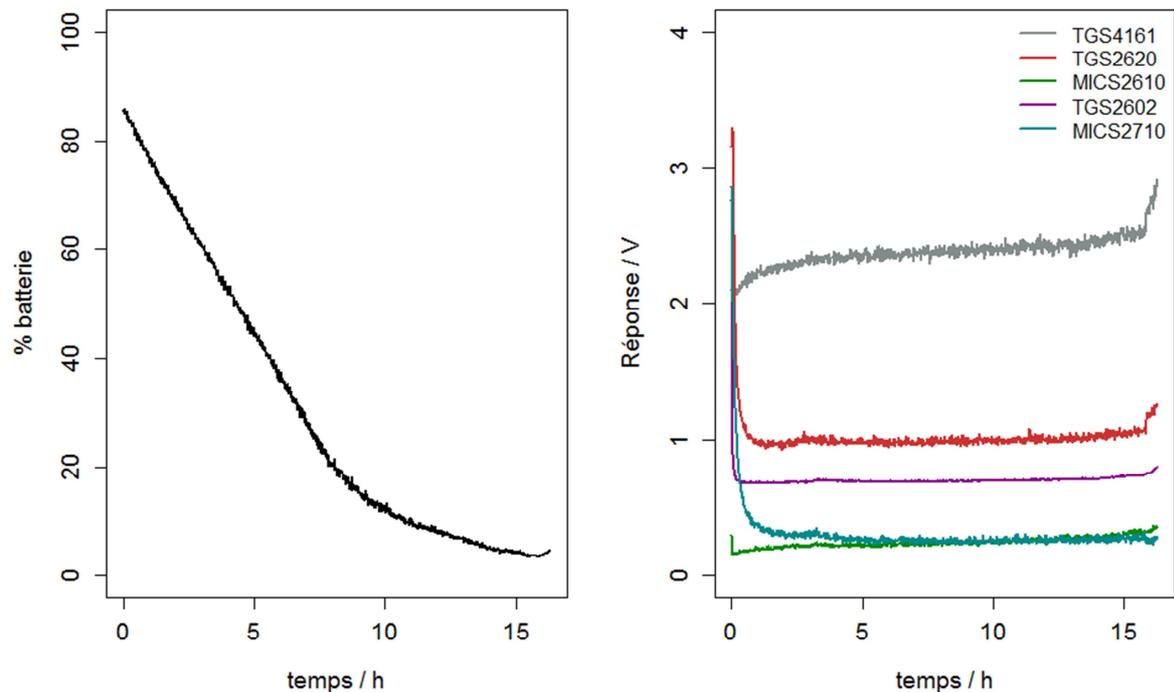
**Tableau III - 10 : Paramètres (gain et résistance de charge) de configuration des capteurs semi-conducteurs.**

Réf. Capteur	Type Capteur	Emplacement carte	Gain	Résistance de charge (k $\Omega$ )
TGS 2442	CO	4	1	100
TGS 2602	COV-odeurs- H <sub>2</sub> S	3A	1	10
TGS 2620	Alcools - vapeurs de solvant	2A	1	5
TGS 4161	CO <sub>2</sub>	1A	6	/
MICS 2610	O <sub>3</sub>	2B	1	10
MICS 2710/ MICS 2714	NO <sub>2</sub>	3B	4	2
MICS 5524	CH <sub>4</sub> , COV	2B	1	10
TGS 2610	Gaz combustibles	4	1	100

Le dispositif Waspnote est conçu afin d'être alimenté par une batterie au Lithium (6600 mA) entre 3,3 et 4,2 V. Cette batterie doit être rechargée via le dispositif Waspnote alimenté par secteur (5V -100 mA) via le port USB de la carte d'acquisition, le temps nécessaire pour atteindre une charge complète de la batterie via ce système est de 10 heures. Cependant, la consommation de chaque dispositif, notamment due au chauffage de la partie sensible des capteurs semi-conducteurs, entraîne une décharge rapide de la batterie (autonomie de 10 à 15 heures). Il n'est de plus pas possible de charger la batterie en continu lors de son utilisation. La Figure III - 14 illustre le déclin du niveau de charge d'une batterie alimentant un module Waspnote. La perte de charge évolue linéairement à une vitesse de 8 %/h jusqu'à atteindre un niveau de 20 %, dans cet exemple l'autonomie de la batterie est évaluée à 15 h. En parallèle, cette figure montre l'évolution de la réponse des capteurs semi-conducteurs sous atmosphère contrôlée en laboratoire (air zéro). Dans ces conditions, la charge de la batterie ne semble pas avoir d'influence significative sur le comportement des capteurs, sauf lorsque celle-ci atteint un niveau inférieur à 5 % qui entraîne une dérive de la tension de sortie aux bornes des capteurs. La Figure III - 14 montre également que les capteurs semi-conducteurs nécessitent un temps de stabilisation avant d'atteindre leur ligne de base lors de la mise sous tension. Ce phénomène est en lien avec le chauffage de la surface sensible des capteurs, nécessaire pour atteindre leur sensibilité optimale. Ce délai peut varier selon les conditions d'exposition, la nature et l'état du capteur. En moyenne, il est estimé que les capteurs nécessitent une période de stabilisation d'une heure avant d'atteindre leur état stationnaire. En outre, les constructeurs préconisent une période de conditionnement de 48 h pour le bon fonctionnement d'un capteur neuf, durant laquelle il doit être alimenté en courant électrique.

Malheureusement, la faible autonomie des batteries, proposées avec les modules multi-capteurs, et leur contrainte de chargement ne conviennent pas avec l'utilisation longue durée et en temps réel que l'on désire mener dans cette étude. Afin d'alimenter les modules multi-capteurs en

continu, il a été nécessaire de développer un dispositif d'alimentation à 4,2 V autonome fonctionnant sur secteur, qui permet de simuler une batterie au Lithium de 6600 mA.



**Figure III - 14 : Evolution du niveau de charge de la batterie alimentant un module Waspote et tension de sortie associée aux capteurs semi-conducteurs.**

### I.2.3. Récupération des mesures

La transmission des mesures effectuées par les modules multi-capteurs vers un ordinateur est réalisée selon deux modes distincts. Dans un premier temps, l'envoi instantané des données par transmission sans fil est apparu comme la solution optimale puisqu'elle offre une souplesse lors du déploiement des modules et répond aux contraintes d'exposition des capteurs en chambre d'exposition. Ce choix a également été justifié par la gamme d'interfaces sans fil pouvant être adaptés aux dispositifs Waspote. En effet, Libelium propose des extensions de communication sans fil selon différentes fréquences de transmission (Zigbee, 802.15.4, Wifi, 868MHz, 900MHz, 3G/GPRS ...). Nous utilisons des antennes *XBee-ZB-Pro* offrant une diffusion des signaux par le protocole Zigbee (2,4 GHz, portée de 7 km maximum). La réception des données transmises par les modules est assurée par une carte *Waspote Gateway* connectée au port USB de l'ordinateur. L'acquisition, la visualisation et l'enregistrement des données s'effectuent ensuite grâce à la plate-forme de développement *LabView (National Instrument)*. Le programme développé, permettant de gérer les données provenant de différents modules (au nombre de 5), est structuré en plusieurs couches. La première couche gère le réglage de l'acquisition par Zigbee et permet l'initialisation de l'enregistrement des données dans différents classeurs Excel (un par Waspote). La seconde assure la lecture des données arrivant sur le port USB de l'ordinateur, leur horodatage, ainsi que leur tri suivant les différents modules. La troisième concerne l'affichage des données en temps réel sur la face avant du logiciel, illustré en Annexe 1 qui comporte (i) un tableau dans lequel figurent les dernières données transmises, (ii) un graphique d'évolution de la réponse des capteurs en fonction

du temps, (iii) un radar permettant de visualiser la réponse relative des différents capteurs et (iv) la valeur de température et d'humidité relative. Cette visualisation nous est très utile afin de suivre en temps réel le comportement des différents capteurs. La dernière étape assure l'enregistrement des données dans différents classeurs Excel, avant l'arrêt du programme d'acquisition.

Malgré l'intérêt de la transmission des données sans fil et leur visualisation instantanée sur ordinateur, cette méthode, basée sur un programme développé sous LabView, n'est pas adaptée à la gestion d'un grand nombre de données et ce sur de longues périodes de mesure. En effet, nous avons rencontré différents problèmes d'acquisition des données lors du déploiement terrain de cette méthode. Un nombre conséquent de données arrivant en continu sur l'ordinateur est difficilement gérable par le programme LabView. Le manque de rapidité dans le traitement de ces données entraîne ainsi une latence entre les données traitées et les nouvelles données, qui va s'accroître au fur et à mesure, et qui induit à terme un décalage temporel des données. Ajouté à des problèmes de transmission des données sans fils dans des conditions réelles et à grande échelle, ces contraintes peuvent significativement altérer les données récupérées. Ces constants peuvent être attribués à un manque d'optimisation du programme dans sa réalisation, à la limitation de l'acquisition par le logiciel Labview ou encore un manque de puissance pour la gestion du nombre de données. Le dispositif pourrait donc être amélioré. Nous avons toutefois privilégié l'utilisation de la transmission filaire USB lors du déploiement long terme des dispositifs multi-capteurs. Pour cela, l'acquisition des données issues des capteurs semi-conducteurs a été centralisée sur le nano-ordinateur Raspberry Pi équipant les modules de capteurs spécifiques Alphasense, en utilisant le même mode d'enregistrement des données (fichiers texte).

**Tableau III - 11 : Récapitulatif du prix des différents capteurs et composants nécessaires à la réalisation des systèmes de mesures par capteurs de gaz miniatures.**

Composant	Prix (€)	Composant	Prix (€)
Capteur électrochimique	61,00	Waspnote ZB PRO SMA 5DBI	155
ISB	87,00	Waspnote Gases Sensor Board	120
PID-AH	314,00	Capteur température	4,00
NDIR-A1	54,00	Capteur humidité	20,00
IRC-A1 Transmitter	102,00	TGS2602	22,00
Arduino Proto	5,00	TGS2620	26,00
Microcontrôleur Cerebot MX3cK	43,00	TGS2442	20,00
Convertisseur ADC PmodAD5	30,00	TGS4161	49,00
Raspberry Pi B+	23,00	MICS2610	10,00
		MICS2714	8,00

Pour finir, le Tableau III - 11 fournit, à titre indicatif, le prix moyen des différents capteurs et des principaux composants électroniques nécessaires à la réalisation de nos dispositifs, qui se doivent également d'être relativement « low-cost ». Le coût d'un module multi-capteurs Waspnote composé de six capteurs semi-conducteurs est situé entre 400 et 500 €. A l'inverse, le prix d'un système basé

sur 3 capteurs électrochimiques, un PID et un capteur NDIR est de l'ordre de 1000€, ce prix se justifie notamment par un coût plus élevé des capteurs spécifiques par rapport aux capteurs semi-conducteurs.

Dans cette partie, la mise en œuvre des différents dispositifs de mesures spécifiques et non-spécifiques a été détaillée. Un système complet, compact et autonome a ainsi été développé afin de répondre aux contraintes liées à la mesure des polluants dans les environnements intérieurs, ainsi qu'au fonctionnement des différents capteurs, sélectionnés dans ces travaux de thèse.

## II. Réalisation des techniques de reconnaissance de forme

La gestion, la visualisation et le traitement statistique des données provenant des différents capteurs sont effectués à l'aide de l'environnement logiciel libre RStudio qui utilise le langage informatique R. Afin d'exploiter au mieux les signaux issus des capteurs non-spécifiques, il est nécessaire d'utiliser des techniques de reconnaissance de forme dans le but d'interpréter l'empreinte globale fournie par la réponse des capteurs. Lorsque les différentes empreintes à identifier sont connues, comme il peut être le cas en laboratoire lors d'injection de mélanges de composés gazeux, on procède directement à un apprentissage supervisé qui permet de lier la réponse des capteurs à une classe connue. Lorsque les différentes classes à reconnaître ne sont pas connues a priori, il est indispensable de les établir. Nous avons fait l'hypothèse que ces classes sont liées à un découpage spatial des données. Ainsi, une méthode de clustering (apprentissage non supervisé), permet de délimiter cet espace en différents regroupements de données présentant des similitudes, appelés clusters. Ces clusters sont alors utilisés afin de composer les classes d'apprentissage.

Comme présenté dans le Chapitre 2, nous avons sélectionné la méthode du *bisecting k-means* comme technique d'apprentissage non-supervisé. Elle permettra notamment de découper des ensembles de données provenant d'analyseurs de référence ou directement des mesures effectuées par les capteurs en différents clusters, utilisés pour la définition d'empreintes de pollution. La classification *bayésienne naïve*, très performante dans le domaine informatique et peu utilisée dans le traitement de données provenant de nez électronique, sera utilisée comme technique d'apprentissage supervisé. Elle est utilisée afin d'étiqueter des données : elle attribue une classe (empreinte de pollution par exemple) à une mesure (tension) effectuée par les capteurs, à partir d'un échantillon d'apprentissage. Le principe de fonctionnement de ces techniques, dont le programme utilisé a été élaboré sur la base du langage informatique Julia, sera développé dans la suite de cette partie.

### II.1. Clustering : méthode du bisecting k-means

L'objectif du clustering est de proposer une méthode qui segmente un ensemble de données en sous-ensembles d'objets similaires, appelés des clusters (ou classe). Il repose sur des techniques d'apprentissage non supervisé servant à résumer les informations sur les données ou à déterminer

des liens entre les points. La technique du bisecting k-means devra donc nous permettre d'obtenir un regroupement de données afin de construire différentes classes d'événements représentatifs de la qualité de l'air intérieur.

### II.1.1. Principe du k-means

L'algorithme basé sur les k-moyennes (k-means en anglais), est l'un des plus simples algorithmes d'apprentissage non supervisé permettant de résoudre le problème de clustering (Jain, 2010). La procédure suit un moyen simple et facilement réalisable de classer un ensemble de  $n$  données connues, réparties selon un espace de  $p$  variables, à travers un nombre de clusters  $k$  défini au préalable. Chaque point de l'ensemble de données est attribué au cluster dont il est le plus proche, cette répartition est déterminée à l'aide de la distance euclidienne entre le point et le centre du cluster. En fait, l'objectif de cet algorithme est de minimiser la somme des erreurs quadratiques entre les données et le centre du cluster, tel que:

$$J = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^n \|x_i^{(j)} - c_j\|^2$$

Où  $\|x_i^{(j)} - c_j\|^2$  est une mesure de distance choisie entre un point de données  $x_i^{(j)}$  et le centre du cluster  $c_j$ .  $J$  est donc un indicateur de la distance des  $n$  points de données aux centres de leurs clusters respectifs.

L'idée principale est de définir un centroïde pour chaque cluster. Ces centroïdes, qui correspondent aux barycentres des différents clusters, sont dans un premier temps placés de manière aléatoire dans l'espace des  $p$  variables. L'étape suivante consiste à prendre chaque point appartenant à l'ensemble de données et de l'associer au centroïde le plus proche. Lorsque tous les points ont été associés à un centroïde, la première étape est terminée et on obtient un premier regroupement. A ce stade, il est nécessaire de définir les coordonnées des  $k$  nouveaux centroïdes correspondant aux barycentres des clusters définis par le premier regroupement. Ensuite, un second regroupement des données selon les nouveaux centroïdes est réalisé, et ainsi de suite (une boucle a été générée) jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de modification du partitionnement des données dans les  $k$  clusters. En d'autres termes, lorsque les centroïdes ont convergés vers des positions stables.

En résumé, l'algorithme k-means est composé des étapes suivantes :

1. Définir un nombre  $k$  de clusters
2. Initialiser les coordonnées des centres des  $k$  clusters dans l'espace de  $n$  données et  $p$  variables
3. Attribuer chaque donnée au groupe auquel le centre est le plus proche
4. Recalculer la position des  $k$  centres
5. Répéter les étapes 3 et 4 jusqu'à ce que plus aucune donnée ne change de clusters

Néanmoins, il a été démontré que les résultats du clustering par la méthode k-means, basé sur une technique itérative, pouvait fortement dépendre des conditions initiales de départ (position des centroïdes). De même, il peut arriver que l'algorithme converge vers un minimum local (Peña et al., 1999). L'algorithme peut cependant être exécuté plusieurs fois, en modifiant la position des centres

et en les éloignant au maximum les uns des autres, afin de réduire ces erreurs. La particularité de ce type de méthode réside dans le choix du nombre de clusters. Ce nombre est défini au préalable par l'utilisateur, il n'y a pas de solution théorique générale permettant de déterminer le nombre optimal de clusters pour tout ensemble de données. De ce fait, la meilleure approche consiste à réaliser plusieurs clustering avec un nombre de clusters  $k$  variable et d'interpréter les résultats de ces différents essais afin de choisir le meilleur regroupement.

### II.1.2. Principe du bisecting k-means

Afin d'augmenter les performances de l'algorithme de clustering par k-means, il est possible d'utiliser des versions améliorées de ce dernier (Jain, 2010). L'un d'entre eux, le bisecting k-means que nous avons utilisé dans ces travaux, combine la méthode classique par k-means et les principes d'une classification hiérarchique (Savaresi and Boley, 2001; Steinbach et al., 2000). A la différence de l'algorithme des k-moyennes, le bisecting k-means ne réalise pas un découpage des données directement en  $k$  clusters mais forme des regroupements deux à deux par itération. Le bisecting k-means débute avec un unique cluster comprenant l'ensemble des données à traiter. Ce cluster initial est ensuite divisé en deux sous-ensembles, en utilisant la même procédure que l'algorithme k-means de base. Puis un autre cluster est à son tour divisé en deux clusters, et ainsi de suite jusqu'à obtenir les  $k$  clusters (Figure III - 15) :

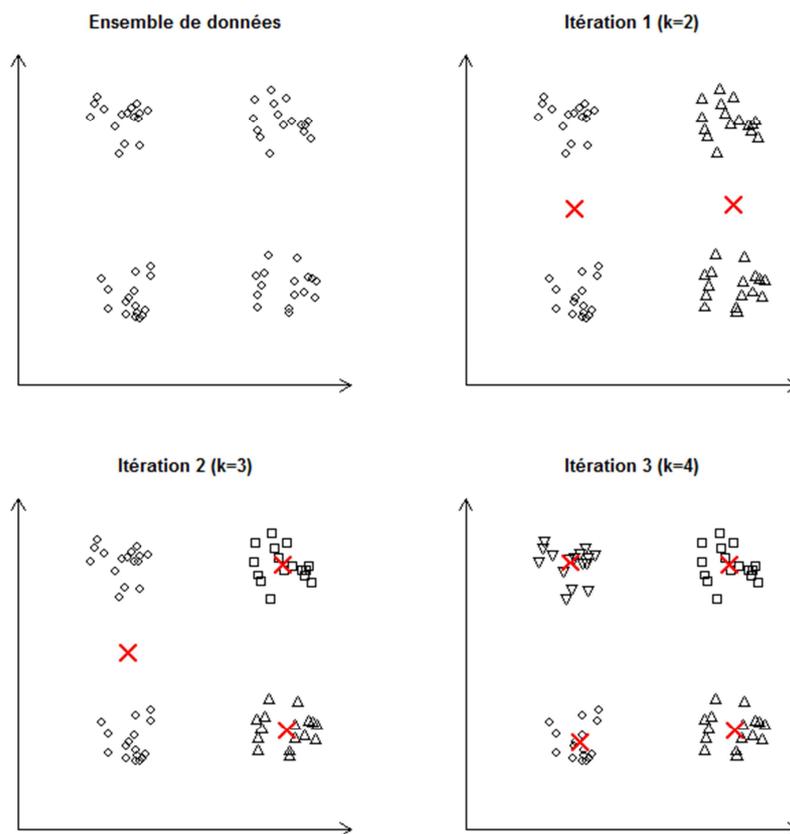
1. Définir un nombre  $k$  de clusters
2. Initialiser le premier centre, qui correspond au barycentre de l'ensemble de données
3. Déterminer deux sous-clusters de ce premier ensemble par la méthode k-means
4. Choisir un cluster et le découper en deux sous-ensemble
5. Répéter l'étape n°2, jusqu'à obtenir un découpage optimal comme dans le cas du k-means (diminution de l'erreur quadratique et attribution des données fixes)
6. Répéter les 3 premières étapes jusqu'à atteindre le nombre de clusters désiré

Différentes méthodes sont généralement utilisées pour le choix du cluster à diviser (Ding and He, 2002) :

-soit tous les clusters sont découpés en même temps

-soit le cluster comportant le plus grand nombre de données est divisé

-soit le cluster pour lequel les distances entre les points et le centroïde présentent la plus grande variance est sélectionné.



**Figure III - 15 : Exemple de clustering en 4 clusters par bisecting k-means sur un ensemble de données à deux dimensions (les croix rouges représentent le centre des clusters).**

### II.1.3. Déroulement du programme de clustering

Concrètement le programme développé sous Julia qui permet de réaliser un clustering par la méthode du bisecting k-means est scindé en plusieurs parties. Le clustering est réalisé a posteriori et non pas sur les données en temps réel. La première étape concerne le chargement des données à découper. Le programme permet de gérer tous types de données, qu'elles proviennent de mesures réalisées par des capteurs ou d'analyseurs. Le fichier de données d'entrées du programme, formant la base de données à traiter, doit être défini au préalable, les variables correspondantes aux différentes colonnes de la base de données doit également être précisées. Prenons comme exemple d'illustration du déroulement du programme de clustering, une base de données de 445 observations issues de mesures réalisées par 3 capteurs semi-conducteurs, qui constituent les 3 variables d'entrées (Tableau III - 12).

Les données de ce fichier sont tout d'abord mises en forme pour le traitement, le programme sépare les variables nécessaires au clustering des variables non-utilisées (comme l'horodatage). La valeur du nombre de cluster  $k$  à tester doit ensuite être précisée, dans notre exemple prenons  $k=5$ . Les données des différentes variables à traiter sont ensuite normalisées par rapport aux valeurs minimales et maximales (entre 0 et 1) afin de réduire l'impact des différentes échelles, comme il peut y en avoir lors de mesures de différentes concentrations, qui pourraient favoriser le poids d'une variable par rapport à une autre.

**Tableau III - 12 : Exemple de fichier d'entrée pour la réalisation du clustering.**

Observations	Date/Heure	Réponse des capteurs (Tension en V)		
		TGS 2620	TGS 2602	MICS 2710
1	"2014/10/09 12:35:14"	0.561	0.774	0.306
2	"2014/10/09 12:35:43"	0.577	0.790	0.306
3	"2014/10/09 12:36:14"	0.587	0.790	0.248
4	"2014/10/09 12:36:43"	0.558	0.774	0.222
...	...	...	...	...
442	"2014/10/09 16:15:43"	0.551	0.799	0.199
443	"2014/10/09 16:16:13"	0.522	0.799	0.209
444	"2014/10/09 16:16:43"	0.522	0.799	0.217
445	"2014/10/09 16:17:13"	0.538	0.754	0.209

La seconde étape débute par l'initialisation du premier centroïde, qui correspond au barycentre de l'ensemble des observations dans l'espace des p variables, 445 observations en 3 dimensions dans le cas de notre exemple. Ce premier cluster contenant toutes les données (445 observations) est ensuite scindé en deux par la méthode k-means afin d'obtenir un cluster de 206 échantillons et un second de 239. L'attribution des points à un cluster est déterminée par le calcul de la distance euclidienne entre les différentes observations et le centre des clusters. Le meilleur découpage possible est obtenu lorsque l'erreur quadratique est minimale. Le second cluster à découper est celui comportant le plus grand nombre d'observations. La division des clusters par k-means est réitérée jusqu'à obtenir le nombre k de cluster prédéfini. Lorsque le clustering est terminé, le programme génère un premier fichier de sortie qui comporte les coordonnées des différents centres de chaque clusters (Tableau III - 13) et un second fichier attribuant un numéro de cluster à chaque observations du fichier d'entrée (Tableau III - 14). La Figure III - 16, illustre les résultats d'un clustering en 5 groupes, réalisé sur les données utilisées dans cet exemple, qui permet de regrouper le signal des capteurs en différents paliers.

**Tableau III - 13 : Exemple de fichier de sortie des coordonnées des centres des clusters.**

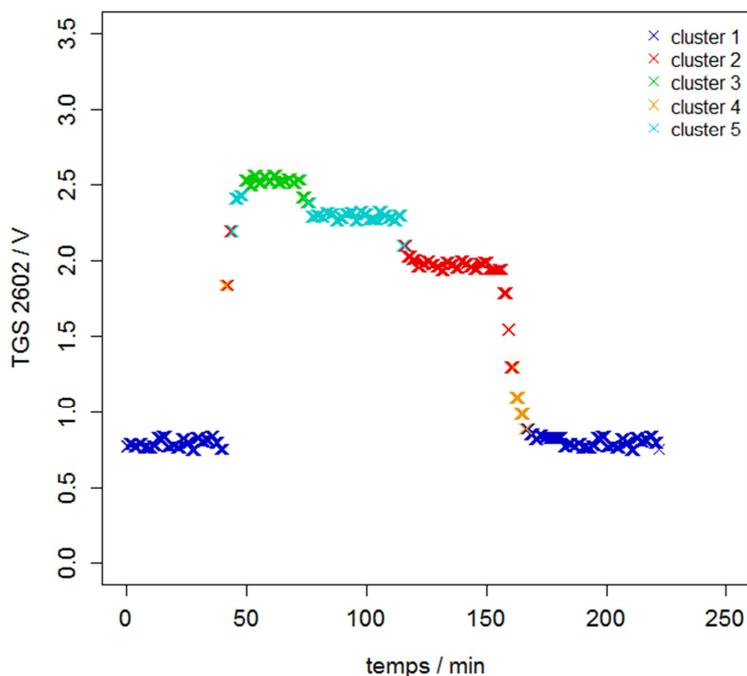
Cluster	Réponse des capteurs (Tension en V)			Nbre observations
	TGS 2620	TGS 2602	MICS 2710	
1	0.805	1.159	0.415	193
2	1.212	2.299	0.746	95
3	1.074	1.935	0.603	54
4	0.565	0.799	0.248	13
5	1.307	2.514	0.843	90

Les résultats du clustering, réalisé sur les données de cet exemple, fournissent un découpage des mesures en 5 clusters de tailles hétérogènes correspondant à différents niveau de réponse dont on peut tirer une interprétation à partir de la Figure III - 16. En effet, le cluster 1 qui est prédominant représente la ligne de base du capteur. Les clusters 2, 3 et 5 représentent différents paliers associés à

des concentrations en COV différentes. Les zones intermédiaires correspondantes à l'augmentation et la diminution de la réponse entre le cluster 1 et les autres zones sont plus hétérogènes. Le cluster 4 ne correspond à priori à aucune condition particulière mais est nécessaire afin d'établir le découpage des autres zones et peut être relié au cluster 2 afin de former une classe à part entière. On peut ainsi identifier 4 classes distinctes à partir de ces 5 clusters.

**Tableau III - 14 : Exemple de fichier de sortie des regroupements d'un clustering.**

Observations	Date/Heure	Réponse des capteurs (Tension en V)			Cluster
		TGS 2620	TGS 2602	MICS 2710	
1	"2014/10/09 12:35:14"	0.561	0.774	0.306	cluster 1
2	"2014/10/09 12:35:43"	0.577	0.790	0.306	cluster 1
3	"2014/10/09 12:36:14"	0.587	0.790	0.248	cluster 1
4	"2014/10/09 12:36:43"	0.558	0.774	0.222	cluster 1
...	...	...	...	...	...
442	"2014/10/09 16:15:43"	0.551	0.799	0.199	cluster 1
443	"2014/10/09 16:16:13"	0.522	0.799	0.209	cluster 1
444	"2014/10/09 16:16:43"	0.522	0.799	0.217	cluster 1
445	"2014/10/09 16:17:13"	0.538	0.754	0.209	cluster 1



**Figure III - 16 : Illustration des résultats du clustering sur l'évolution temporelle de la réponse absolue du capteur TGS 2602.**

## II.2. Classification bayésienne naïve

Le théorème de Bayes est une conséquence immédiate des probabilités conditionnelles, et des probabilités totales. Les probabilités conditionnelles incluent dans leur calcul, des informations complémentaires, qui peuvent être perçues comme des « indices » améliorant la prédiction finale. Bayes définit alors la probabilité d'avoir un événement A sachant l'événement B, de la manière suivante :

$$P(A|B) = \frac{P(A) \cdot P(B|A)}{P(B)}$$

où  $P(A)$  est la probabilité d'obtenir l'événement A quel que soit B,  $P(B)$  est la probabilité d'obtenir l'événement B quel que soit B et  $P(B|A)$  est la probabilité d'avoir l'événement B sachant A.

avec  $P(A)$  = fréquence d'apparition de A / nombre total d'événements

et  $P(B)$  = fréquence d'apparition de B / nombre total d'événements

A partir de ce théorème, il est possible de déterminer la probabilité d'apparition d'un événement à partir d'observations d'une expérience, en tenant compte des conditions relatives à ces probabilités. C'est ce principe que nous utiliserons dans cette thèse afin d'attribuer une empreinte de pollution à une mesure multi-capteurs.

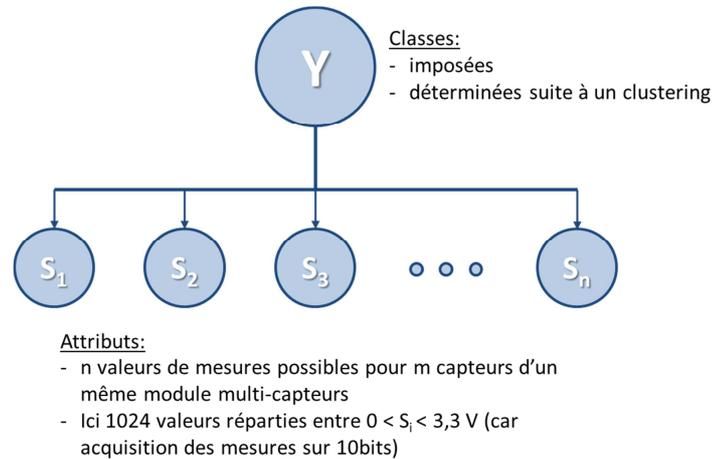
### II.2.1. Le classifieur bayésien naïf

Le **classifieur bayésien naïf** est l'une des méthodes les plus simples en apprentissage supervisé (Jordan, 2002). L'avantage de cette méthode réside dans sa simplicité de programmation, sa facilité d'estimation des paramètres et sa rapidité d'exécution, y compris sur de très grandes bases de données, et même en cas d'absence inopinée de données. Leur capacité à contrôler, prédire et simuler le comportement d'un système sur la base des connaissances même incomplètes, justifie leur utilisation dans des domaines très diversifiés : en médecine (Ashby, 2006) pour l'élaboration de diagnostic, dans le domaine militaire (Neil et al., 2001) pour la prédiction de la fiabilité des véhicules ou encore dans l'industrie (Ennsfellner et al., 2004) pour l'estimation de l'efficacité de production.

La classification bayésienne **naïve** introduit **l'hypothèse simplificatrice de l'indépendance conditionnelle** : les variables sont indépendantes deux à deux, ce qui simplifie les calculs de probabilité. Cette hypothèse s'applique parfaitement à notre situation puisque les variables d'entrées du classifieur sont des mesures réalisées par différents capteurs indépendants les uns des autres.

Concrètement, comme présenté au chapitre 2, les réseaux bayésiens, sont représentés par des graphes acycliques orientés, (Friedman et al., 1997), constitués de nœuds, qui représentent des variables aléatoires, et d'arcs représentant les relations de dépendances entre ces variables. Ces graphes constituent des modèles probabilistes permettant de visualiser les propriétés de dépendance conditionnelle entre différentes variables.

Dans le cas du bayésien naïf, la structure du réseau est réduite à deux niveaux (Figure III - 17) : le premier, ne comportant qu'un seul nœud, correspond à la classe C considérée, le second niveau contient alors toutes les variables observées A qui caractérisent la classe.



**Figure III - 17 : Schéma explicatif d'un réseau bayésien naïf.**

Dans notre cas, la classe Y est catégorielle et doit avoir été définie préalablement soit à partir de méthodes non-supervisées (clustering comme le bisecting K-means), soit à partir de situations imposées par nos soins. Par exemple, les classes Y peuvent être des mélanges de composés organiques volatils dont nous choisissons spécifiquement les compositions et les proportions, ou bien correspondre à des signatures de pollution déterminées par clustering lors d'évènements particuliers détectés en air intérieur et qualifiés ultérieurement par notre expertise (pièce ventilée, non ventilée, usage de différents systèmes de traitement de l'air, ...).

Les attributs (encore appelés descripteurs)  $S_i$  ( $i=1$  à  $n$ ) correspondent aux n signaux mesurés par chacun des  $m$  capteurs qui constituent un même module multi-capteurs. Dans notre cas, les signaux ne peuvent prendre que 1024 valeurs possibles comprises entre 0 et 3,3V, limitation liée à la construction des modules (voir partie I.2.2).

## II.2.2. Principe de la classification

La classification bayésienne naïve s'effectue sur un ensemble E d'échantillons connus afin de définir les paramètres d'apprentissage. Un échantillon est un tuple contenant la variable aléatoire à classifieur Y composée d'un nombre K de classes  $y$ , des J autres variables aléatoires X appelées aussi descripteurs. Le programme, développé sur Julia, charge dans un premier temps le fichier tableur (.csv) contenant les données composées de X variables (la réponse des différents capteurs par exemple) dans lequel des classes prédéfinies  $y$  sont attribuées à chaque échantillon. La mise en œuvre de l'apprentissage se déroule alors selon une procédure en 5 étapes.

i. Etape n°1 : construction de la base de données

Reprenons notre exemple précédent afin d'illustrer simplement le fonctionnement de la classification bayésienne naïve : la base de données d'apprentissage est constituée de 445 observations issues de la mesure de 3 capteurs semi-conducteurs auxquelles on attribue les résultats du clustering en guise de classe Tableau III - 15. Les 5 classes sont ici définies par  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$ ,  $Y_4$  et  $Y_5$ . L'ensemble de données est ensuite scindé en deux ensembles : un premier ensemble d'apprentissage permet d'effectuer l'apprentissage du classifieur, un second ensemble est utilisé afin de tester la validité de la classification. En général, on répartit au hasard les données de l'ensemble : 80 % pour la classification et 20 % pour la validation.

**Tableau III - 15 : Exemple de tableau de données d'apprentissage sur la base de 3 capteurs et 5 classes.**

Observations	Date/Heure	Réponse des capteurs (Tension en V)			Classe réelle
		TGS 2620	TGS 2602	MICS 2710	
1	"2014/10/09 12:35:14"	0.561	0.774	0.306	$Y_1$
2	"2014/10/09 12:35:43"	0.577	0.790	0.306	$Y_1$
3	"2014/10/09 12:36:14"	0.587	0.790	0.248	$Y_1$
4	"2014/10/09 12:36:43"	0.558	0.774	0.222	$Y_1$
...	...	...	...	...	...
442	"2014/10/09 16:15:43"	0.551	0.799	0.199	$Y_1$
443	"2014/10/09 16:16:13"	0.522	0.799	0.209	$Y_1$
444	"2014/10/09 16:16:43"	0.522	0.799	0.217	$Y_1$
445	"2014/10/09 16:17:13"	0.538	0.754	0.209	$Y_1$

i. Etape n°2 : détermination des fréquences absolues d'apparition d'un événement

On s'intéresse maintenant uniquement aux 356 observations (80%) destinées à établir les paramètres de l'apprentissage. Concrètement, le programme construit le tableau des fréquences absolues pour chaque descripteurs  $S_i$  (les différents capteurs) qui prennent différentes valeurs discrètes, entre 0 et 3,3 V dans les différentes classes, comme montré dans le Tableau III - 16. Ces fréquences permettent par exemple de déterminer la probabilité que le capteur TGS 2620 mesure une tension de sortie de 1.074 V (2,7 %).

ii. Etape n°3 : calcul des probabilités absolues d'apparition d'un événement

A partir de l'estimation des fréquences d'apparition des différents événements dans chacune des classes, il est possible de tirer des probabilités absolues. En effet, on détermine la probabilité absolue d'obtenir une classe  $y$ , tel que  $P(y) = \text{fréquence d'apparition de } y / \text{nombre d'observations}$ . Dans notre cas, la probabilité d'avoir la classe  $Y_1$  est  $P(Y_1) = 124/356 = 34,8\%$ . De même, la probabilité qu'un capteur  $j$  ait un signal de valeur  $S_i$  est définie par  $P_{C_j}(S_i = 1.074V) = \text{fréquence d'apparition de } S = 1.074V / \text{nombre d'observations} = 12/356 = 3,37\%$ .

**Tableau III - 16 : Exemple de tableau des fréquences absolues du capteur TGS 2620 défini lors de la construction du classifieur.**

Signal S (TGS 2620)	Nombre de valeurs de $S_i$ par classe					Total
	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$	
0 V	0	0	0	0	0	$\Sigma(S_i=0)=0$
...	...	...	...	...	...	...
0.551 V	11	0	0	0	0	$\Sigma(S_i=0.551)=11$
...	...	...	...	...	...	...
1.074	0	12	0	0	0	$\Sigma(S_i=1.047)=12$
...	...	...	...	...	...	...
1.341	0	0	2	0	0	$\Sigma(S_i=1.341)=2$
...	...	...	...	...	...	...
3.3 V	0	0	0	0	0	$\Sigma(S_i=3.3)=0$
<b>Total</b>	$\Sigma(Y_1)=124$	$\Sigma(Y_2)=87$	$\Sigma(Y_3)=49$	$\Sigma(Y_4)=11$	$\Sigma(Y_5)=85$	$\Sigma_{totale}=356$

i. Etape n°4 : construction du tableau des probabilités conditionnelles

A partir de ces mêmes fréquences le classifieur détermine ensuite des probabilités conditionnelles, c'est-à-dire la probabilité que la variable aléatoire  $A$  vaille  $a_k$  quand elle se trouve dans une certaine classe  $y$ , comme illustré par le Tableau III - 17. L'ensemble de ces probabilités, définies à l'aide de l'échantillon, reliant les variables et les observations attribuées à différentes classes forme ainsi les paramètres d'apprentissage du classifieur bayésien naïf.

**Tableau III - 17 : Exemple de détermination des probabilités conditionnelles définissant le classifieur, connaissant les fréquences absolues.**

Signal S (TGS 2620)	Nombre de valeurs de $S_i$ par classe				
	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$
0 V	0	0	0	0	0
...	...	...	...	...	...
0.551 V	$11/193=0.057$	0	0	0	0
...	...	...	...	...	...
1.074	0	$12/95=0.13$	0	0	0
...	...	...	...	...	...
1.341	0	0	$2/54=0.037$	0	0
...	...	...	...	...	...
3.3 V	0	0	0	0	0
<b>Total</b>	1	1	1	1	1

i. Etape n°5 : validation des paramètres de classification

La dernière étape consiste à valider les résultats de l'apprentissage à l'aide des 20% de données restantes. Comme pour classer une observation inconnue, l'objectif du test est d'attribuer la classe la plus probable à ces données. Pour cela, on calcule la probabilité d'appartenance de cette nouvelle observation pour chacune des classes, qui correspond au produit entre la probabilité absolue de la classe et les probabilités conditionnelles des différentes variables.

Si par exemple, une observation a pour valeur  $\langle X1=0,512 ; X2=0,803 ; X3=0,229 ; Y \rangle$  avec X1 la réponse du capteur TGS2620, X2 la réponse du capteur TGS2602, X3 la réponse du capteur MICS2710 et Y la classe recherchée, alors la probabilité  $Y=c1$  est :

$$\varphi(c1) = P(c1).P(c1|X1 = 0,512 V).P(c1|X2 = 0,803 V).P(c1|X3 = 0,229 V)$$

Ainsi, en calculant la probabilité associée à toutes les classes possibles, la probabilité la plus élevée correspond à la classe ayant le plus de chance de qualifier l'observation. Le programme fournit alors un tableau à la suite de l'étape de validation qui fournit la valeur des différentes probabilités d'attribution de chaque donnée à une classe, valeur qui sert d'indice de confiance, ainsi que la classe attribuée à chaque observation (Tableau III - 18). En comparant, les résultats de cette classification aux classes que nous avons attribuées aux données utilisées pour la phase de validation, il est possible de déterminer le taux de réussite du classifieur. Ces résultats permettent également d'élaborer une matrice de confusion afin de mettre en évidence la qualité de la classification. Cette matrice regroupe d'une part le nombre d'occurrences d'une classe estimée que l'on compare avec le nombre d'occurrences de la classe réelle.

**Tableau III - 18 : Exemple de fichier de sortie présentant les résultats d'un test de classification naïve bayésienne.**

Obs	Réponse des capteurs (V)			Classe de l'obs		Indice de confiance				
	TGS 2620	TGS 2602	MICS 2710	Y_entrée	Y_sortie	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>	Y <sub>5</sub>
1	0.774	0.558	0.248	1	1	0.98	0.005	0.005	0.005	0.005
2	0.767	0.554	0.229	1	1	0.99	0.002	0.003	0.002	0.002
3	1.832	0.700	0.409	4	4	0.33	0.12	0.10	0.35	0.10
...	...	...	...							
87	1.783	1.035	0.616	2	2	0.02	0.87	0.03	0.04	0.04
88	0.829	0.516	0.229	1	1	0.99	0.003	0.002	0.002	0.002
89	0.841	0.506	0.199	1	1	0.99	0.002	0.003	0.002	0.002

*Lors de ce chapitre, nous avons présenté le principe de fonctionnement ainsi que le développement de nos dispositifs de mesure par capteurs de gaz miniatures, le choix des différents capteurs a été justifié en adéquation avec le suivi spécifique et non-spécifique des polluants rencontrés en air intérieur. L'interface électronique entre les différents capteurs et le nano-ordinateur Raspberry Pi nous permet d'avoir un système autonome sur le long terme pour la gestion des capteurs commerciaux, la récupération et le stockage des données. Des méthodes de traitement élaborées, le clustering par bisecting k-means et l'apprentissage par bayésien naïf, pour la reconnaissance de forme des signaux des capteurs semi-conducteurs ont également été prise en main. Avant de présenter les différents résultats, la stratégie de caractérisation des performances des capteurs, les dispositifs expérimentaux utilisés et le contexte dans lequel les mesures ont été réalisées seront décrits dans le prochain chapitre.*



***Chapitre 4 : Mise en œuvre des systèmes multi-capteurs lors de  
campagnes de mesures***



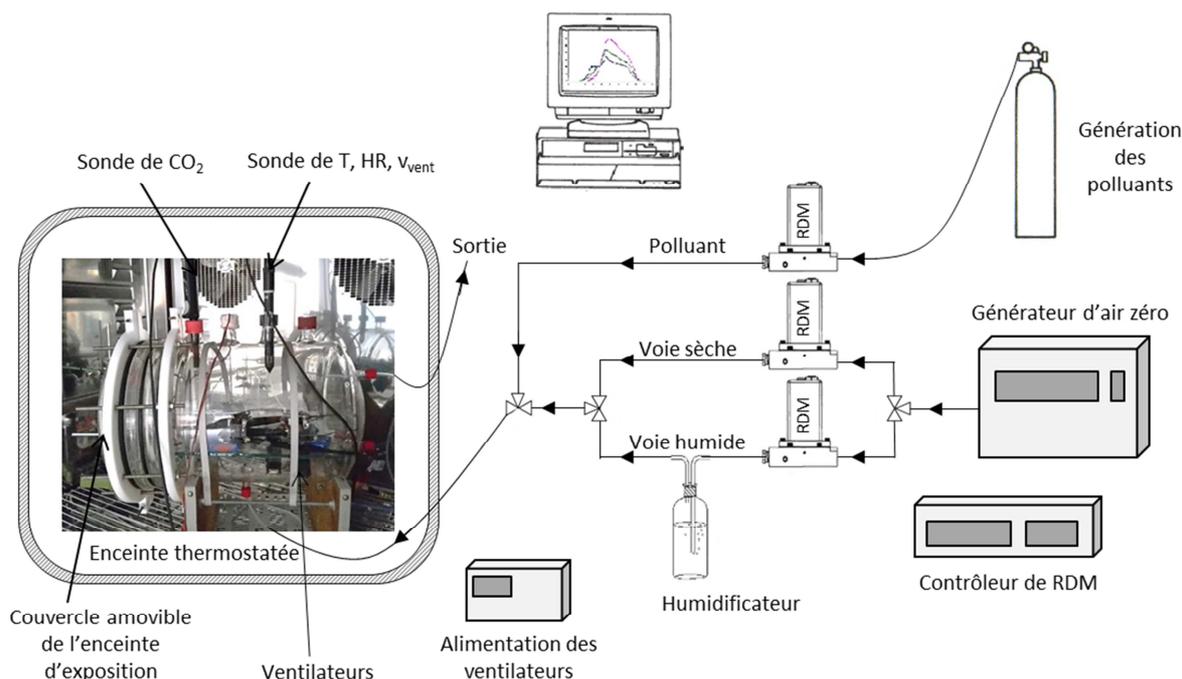
*Les performances des dispositifs multi-capteurs développés pour le suivi des composés volatils en environnements intérieurs, dont la composition et le fonctionnement ont été présentés dans le chapitre précédemment, ont été évaluées sous plusieurs conditions lors de cette thèse. Ces performances sont de natures distinctes, elles concernent aussi bien des paramètres métrologiques, que la capacité des capteurs à interpréter des événements polluants de manière qualitative ou semi-quantitative. Ce chapitre a donc pour objectif de décrire les différentes configurations et conditions expérimentales lors desquelles les capteurs ont été étudiés.*

*Les mesures ont été réalisées à différentes échelles. Les systèmes multi-capteurs ont été, dans un premier temps, caractérisés en conditions contrôlées en laboratoire, à l'échelle d'une chambre d'exposition en verre de 36L. Cette configuration a notamment été utilisée pour la caractérisation préalable des capteurs de types semi-conducteurs, afin de mettre en évidence l'influence des paramètres environnementaux (humidité et température) ou encore de caractériser la réponse des capteurs lors d'injections contrôlées de composés organiques volatils. Les différents capteurs ont ensuite été déployés lors de plusieurs études réalisées par le département SAGE et le laboratoire PC2A, en parallèle d'instruments analytiques classiques. Nous avons d'une part instrumenté une pièce expérimentale de 40 m<sup>3</sup> IRINA (Innovative Room for INdoor Air studies) pendant une année avec différents capteurs afin de réaliser une étude longue durée, à échelle réelle et dans des conditions semi-contrôlées. Le suivi de différentes injections de composés organiques volatils ainsi que l'évaluation du potentiel de remédiation en COV de systèmes de traitement de l'air ont notamment été réalisés au sein de cette pièce expérimentale. Nos dispositifs de mesure ont d'autre part été déployés au cours de deux campagnes de mesures intensives, réalisées dans une salle de classe d'un bâtiment scolaire basse consommation, dans le cadre du projet MERMAID (Mesures Expérimentales Représentatives et Modélisation Air Intérieur Détaillée). Ces nombreuses mesures réalisées dans différents environnements, représentatifs des conditions intérieures, constituent une large base de données dont les résultats seront exploités dans les chapitres suivants.*

## **I. Conditions contrôlées en laboratoire**

Pour l'exposition des capteurs en atmosphère contrôlée à l'échelle du laboratoire, nous avons utilisé le dispositif expérimental représenté sur la Figure IV - 1. Il est composé de trois éléments principaux :

- une chambre d'exposition équipée d'un dispositif de régulation de la circulation de l'air (vitesse d'air notée  $v_{\text{air}}$ ), dans laquelle sont installés les capteurs.
- une enceinte thermostatée permettant de réguler la température à l'intérieur de la chambre d'exposition.
- un système de génération de polluants et de dilution dans de l'air zéro produisant un mélange gazeux à humidité relative HR contrôlée et à concentrations bien définies en polluants.



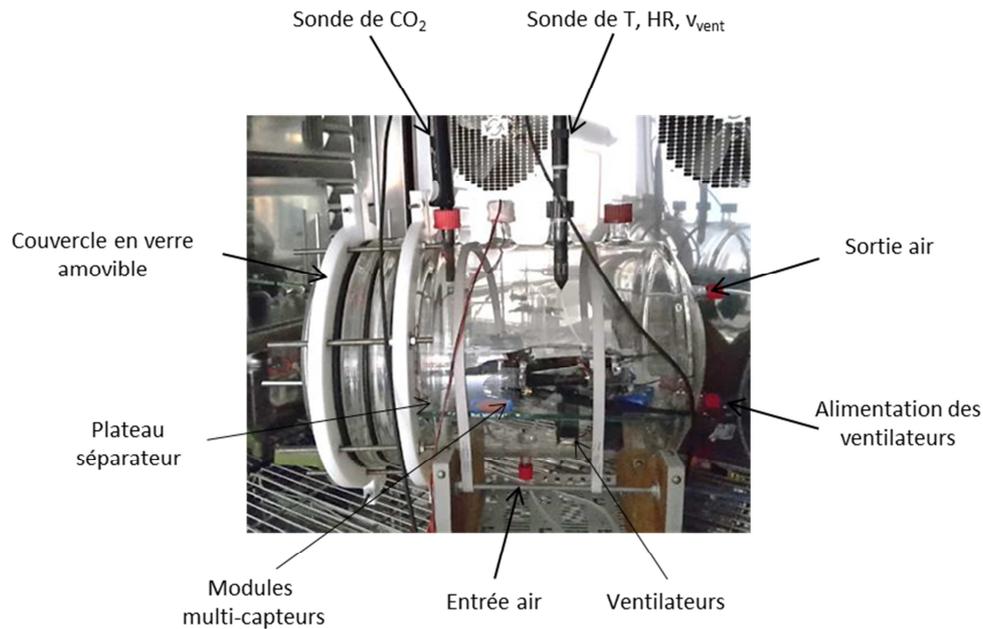
**Figure IV - 1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'exposition des capteurs à des polluants gazeux dilués dans de l'air zéro.**

## I.1. Description de la chambre d'exposition

Deux chambres d'exposition différentes ont été utilisées pour la caractérisation des capteurs. Une première enceinte de faible volume, un réacteur photo catalytique cylindrique en verre de 3,5 L a été utilisé. Ce type de dispositif a pour principal intérêt d'avoir un temps de remplissage relativement court et un temps de renouvellement d'air nettement plus rapide que des enceintes plus volumineuses, ce qui peut notamment limiter d'éventuelles pertes par réactivité aux parois.

Toutefois, diverses contraintes nous ont amenées à utiliser une seconde chambre d'exposition plus grande. En effet, le faible volume interne de cette enceinte ne permettait pas l'introduction simultanée de plus de deux ou trois modules Waspmote, fonctionnant sous batterie. Il n'était d'autre part pas possible d'ajouter de sondes pour le contrôle de la température et de l'humidité, d'autant plus que la chaleur dégagée par les capteurs semi-conducteurs, les batteries ainsi que l'électronique pouvaient entraîner une augmentation indésirable de la température interne. La vitesse d'air à l'intérieur de l'enceinte, dont la valeur ne pouvait pas être mesurée, n'était définie que par le débit d'air. Enfin, le débit total d'air envoyé dans l'enceinte ne pouvait pas dépasser  $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , afin de ne pas engendrer une vitesse d'air trop élevée et de même éviter une possible surpression, ce qui limite le potentiel de dilution des composés injectés.

La seconde chambre d'exposition (Figure IV - 2), utilisée lors de ces essais, est une enceinte cylindrique en verre borosilicaté d'un volume de 36 L, d'une longueur de 50 cm et d'un diamètre interne de 30 cm. À l'une des extrémités, un système amovible est adapté pour l'ouverture aisée de l'enceinte en verre, permettant ainsi d'y placer les différents capteurs.

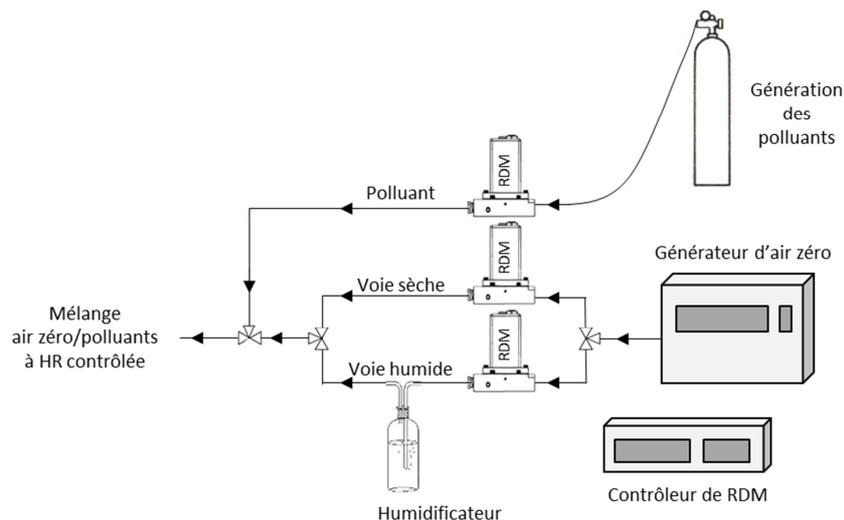


**Figure IV - 2 : Photographie de la chambre d'exposition en verre de 36 L contenant des modules multi-capteurs.**

A l'intérieur de la chambre d'exposition, un plateau en verre placé à mi-hauteur du cylindre permet de séparer la partie supérieure où sont déposés les capteurs, de la partie inférieure où l'arrivée d'air est effectuée et où trois ventilateurs assurent l'homogénéisation de l'air dans l'enceinte. Ces derniers sont pilotés par une alimentation en tension (de 0 à 13 V), qui permet de faire varier la vitesse de rotation des ventilateurs afin d'obtenir différentes vitesses d'air à l'intérieur de la chambre (de 0,10 à 2,30 m.s<sup>-1</sup>). Cette chambre d'exposition est elle-même placée dans une enceinte thermostatée (Vötsch VT4100) permettant une régulation de la température de -40°C à +180°C. Deux sondes, raccordées à un boîtier Testo 400, placées dans la partie supérieure de la chambre d'exposition mesurent la température, l'humidité relative, la vitesse de vent pour l'une et la concentration en dioxyde de carbone pour l'autre, à l'intérieur de l'enceinte avec une résolution temporelle d'une minute. L'évacuation des gaz s'effectue quant à elle via l'autre extrémité de la chambre.

## **I.2. Génération des mélanges gazeux**

La partie du dispositif expérimental concernant la génération de mélanges gazeux est schématisée sur la Figure IV - 3. L'alimentation du montage en air propre, purifié par catalyse, est assurée par un générateur d'air zéro (CLAIND AZ Air Purifier 2020), alimenté par un compresseur. Ce générateur alimente, d'une part, la « voie sèche » qui délivre directement un flux d'air zéro sec. D'autre part, il fournit de l'air à la « voie humide » nécessaire à la production d'air zéro humide par passage de l'air à travers un barboteur placé en série.



**Figure IV - 3 : Schéma de la partie génération du mélange gazeux du dispositif expérimental**

Le flux d'air entrant dans la chambre d'exposition est produit à partir d'un mélange gazeux certifié, comprimé en bouteille, contenant les composés à haute concentration dilués dans le flux d'air zéro (sec + humide). Ce mélange est réalisé par la jonction des trois voies, juste avant l'entrée dans la chambre d'exposition. Le débit dans chacune des trois voies est maintenu constant à l'aide de régulateurs de débit massique (RDM) de type MF1 (MKS Instruments) contrôlés par un module MKS type 647C. Les RDM des voies « air sec » et « air humide » ont un débit maximal de 10 L.min<sup>-1</sup> alors que ceux reliés aux bouteilles de gaz sont de 500 mL.min<sup>-1</sup>. L'ajustement des débits de ces différentes voies va ainsi permettre d'obtenir un mélange gazeux contenant les concentrations souhaitées en polluants, et à humidité relative contrôlée. Les consignes appliquées aux régulateurs de débit massique ont été étalonnées à l'aide de débitmètres afin de générer des concentrations précises en polluants, d'autant plus que ces concentrations ne sont pas mesurées par d'autres techniques analytiques. Les débits sont régulièrement contrôlés afin de déceler d'éventuelles fuites du montage expérimental et de vérifier la correction appliquée aux RDM.

Connaissant les débits d'air appliqués au montage et la concentration du polluant générée par la bouteille, il est possible de déterminer la concentration en polluant à l'intérieur de la chambre d'exposition par la relation suivante :

$$[\text{polluant}]_{\text{chambre}} = [\text{polluant}]_{\text{bouteille}} \times \frac{\text{Débit}_{\text{polluant}}}{\text{Débit}_{\text{total}}}$$

$[\text{polluant}]_{\text{chambre}}$  est la concentration en polluant dans la chambre d'exposition

$\text{Débit}_{\text{total}}$  est le débit total de gaz arrivant dans la chambre d'exposition

$[\text{polluant}]_{\text{bouteille}}$  est la concentration en polluant dans la bouteille étalon

$\text{Débit}_{\text{polluant}}$  est le débit fixé par le RDM de la voie « polluant »

Le débit total de gaz arrivant dans la chambre d'exposition s'exprime par la relation suivante :

$$\text{Débit}_{\text{total}} = \text{Débit}_{\text{air sec}} + \text{Débit}_{\text{air humide}} + \text{Débit}_{\text{polluant}}$$

Avec  $\text{Débit}_{\text{air sec}} + \text{Débit}_{\text{air humide}} = \text{Débit}_{\text{air}}$

Le taux d'humidité relative globale dans la chambre d'exposition correspond donc au ratio suivant :

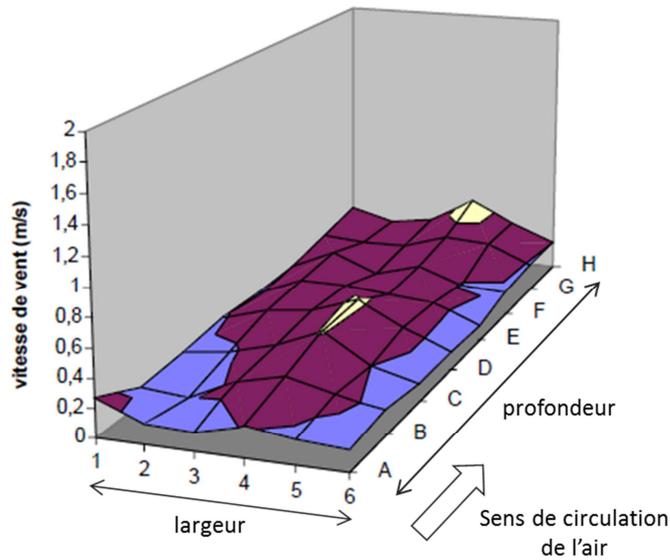
$$\%HR = \frac{\text{Débit}_{\text{air humide}}}{\text{Débit}_{\text{total}}} \times 100$$

Le débit de polluant à fixer afin de générer une concentration donnée dans la chambre d'exposition est alors déterminé par la relation suivante :

$$\text{Débit}_{\text{polluant}} = \text{Débit}_{\text{air}} \times \frac{[\text{polluant}]_{\text{chambre}}}{[\text{polluant}]_{\text{bouteille}} - [\text{polluant}]_{\text{chambre}}}$$

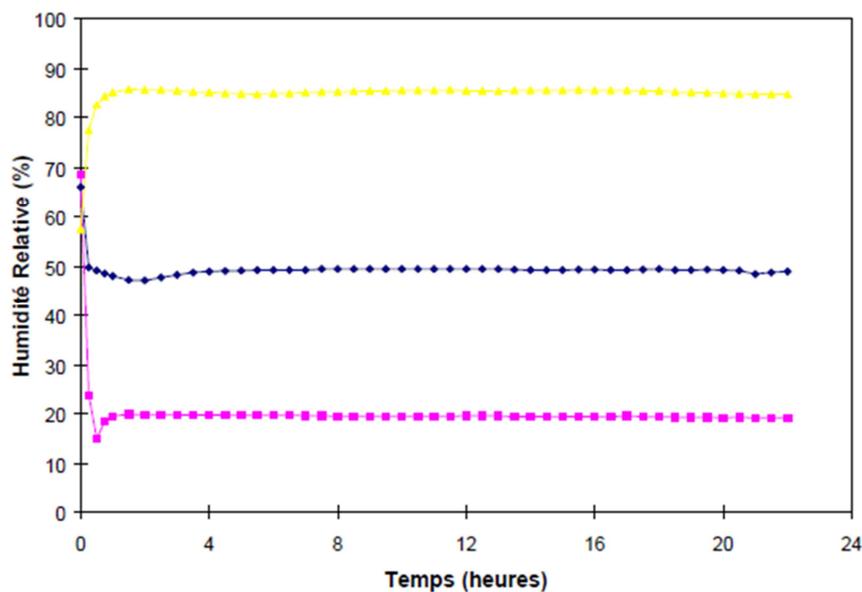
### I.3. Stabilité de la chambre d'exposition

Afin de s'assurer que lors de la mise en œuvre des capteurs, les mesures effectuées par ces derniers ne subissent pas de biais du à la chambre d'exposition, il est important de vérifier la validité métrologique de celle-ci. La qualification de la chambre cylindrique de 36 L, régulièrement utilisée pour d'autres travaux et lors de précédentes thèses au laboratoire, a été présentée par Plaisance et Minguy (2000) en terme de comportement de la vitesse de ventilation, de stabilité de l'humidité relative, de la température et de la concentration générée. Il a notamment été vérifié que le débit d'entrée du gaz n'influence pas la vitesse d'air à l'intérieur de la chambre. Par contre, cette vitesse d'air peut varier suivant la hauteur et la position dans la chambre d'exposition. Des profils de vent ont pu être établis à partir de mesures de vitesses d'air réalisées sur toute la surface du plateau séparateur, à différentes tensions d'alimentation des ventilateurs. Un profil de vent fortement hétérogène a notamment été obtenu pour une tension d'alimentation importante (13 V), avec des vitesses pouvant s'élever jusqu'à 2,0 m.s<sup>-1</sup> lorsque la hauteur de mesure augmente. Ces profils semblent toutefois suffisamment homogènes au centre du plateau, à moins de 10 cm de hauteur, lorsque la vitesse d'air est relativement faible, inférieure à 0,50 m.s<sup>-1</sup> (tension d'alimentation de 5 V), comme l'illustre la Figure IV - 4, ce qui représente des conditions judicieuses et relativement stables pour l'évaluation de nos capteurs dans cette chambre d'exposition.



**Figure IV - 4 : Exemple de profil de vent obtenu dans la chambre d'exposition de 36L, à une hauteur de 10 cm et pour une tension d'alimentation des ventilateurs de 5 V (Plaisance and Minguy, 2000).**

Lors de cette qualification de la chambre d'exposition, il a également été vérifié, pour différentes conditions, que la température (5 °C, 20 °C et 30 °C), l'humidité relative (20 %, 50 % et 85 %) et la concentration en NO<sub>2</sub> (200 µg.m<sup>-3</sup>) générée dans l'enceinte étaient suffisamment stables ( $\pm 1$  °C,  $\pm 3$  %HR et  $\pm 15$  µg.m<sup>-3</sup>) sur plusieurs heures. Le temps nécessaire avant d'atteindre les conditions expérimentales souhaitées ainsi que leur stabilisation peut cependant être relativement important ( $\pm 1$  heure). Les résultats du test de stabilité de l'humidité relative sont illustrés sur la Figure IV - 5.



**Figure IV - 5 : Evolution de l'humidité relative dans la chambre d'exposition pour des conditions de 20%, 50% et 85% (Plaisance and Minguy, 2000).**

#### I.4. Procédure de tests en chambre d'exposition

Après avoir étudié l'influence des paramètres environnementaux sur la réponse des capteurs sous air zéro, qui sera présentée dans le prochain chapitre, nous avons fixés des conditions expérimentales « standards » afin de réaliser les différentes expositions de polluants en chambre d'exposition.

La vitesse de vent, qui n'affecte pas la réponse des capteurs semi-conducteurs sous air zéro dans une gamme de  $0,10$  à  $1,0 \text{ m.s}^{-1}$ , est fixée à  $0,30 \pm 0,05 \text{ m.s}^{-1}$  pour une tension d'alimentation des ventilateurs de  $4,5 \text{ V}$  lors de nos essais. Comme expliqué précédemment, le choix de travailler avec une tension d'alimentation faible permet de conserver une répartition relativement homogène de la vitesse d'air à la surface du plateau séparateur. Cette condition permet également de correspondre aux vitesses de vent naturelles en intérieurs ( $< 1 \text{ m.s}^{-1}$ ), ainsi qu'aux conditions expérimentales (entre  $0,1$  et  $0,3 \text{ m.s}^{-1}$ ) préconisées par la norme ISO 16000-9 dans le cas d'études du taux d'émissions des matériaux de construction, réalisées en chambre d'essai d'émission. Les paramètres de température et d'humidité relative ont tout d'abord été étudiés dans une gamme  $15-40^\circ\text{C}$  et  $20-80 \%$  puis les conditions standards ont été fixées à  $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $50 \pm 5 \%$  HR en accord avec les paramètres de confort mesurés dans les logements français (OQAI, 2007) et les conditions d'essai fixées par la norme ISO 16000-9. Le débit total en entrée de la chambre d'exposition a été fixé à  $10 \text{ L.min}^{-1}$ . Comme nous avons vérifié que le débit d'air n'a pas d'influence sur la réponse des différents capteurs, il a été décidé de travailler avec un débit plus élevé pour plusieurs raisons. Ce débit total permet tout d'abord d'assurer un remplissage rapide de la chambre d'exposition (théoriquement inférieur à  $4 \text{ min}$ ), il permet également une stabilisation plus rapide des conditions expérimentales (humidité et concentration des polluants). Il assure aussi une meilleure homogénéisation de l'air dans la chambre et est suffisant afin de procéder à des dilutions importantes des polluants générés. L'acquisition des données, issues des mesures capteurs en chambre d'exposition, est gérée par le programme LabView qui récupère les données envoyées par fréquence Zigbee et qui permet une visualisation en temps réels de l'évolution de la réponse des capteurs étudiés.

D'une manière générale, les modules multi-capteurs ont suivi un protocole préétabli pour l'exposition aux polluants en chambre d'exposition (Figure IV - 6), dans des conditions standards :

- 5 modules multi-capteurs sont placés au centre du plateau séparateur. La chambre d'exposition est dans un premier temps balayée par de l'air zéro non pollué afin de stabiliser les conditions expérimentales (température et humidité relative) ainsi que la réponse des différents capteurs qui nécessitent également un temps de chauffe avant d'atteindre leur état stationnaire.
- Les capteurs sont ensuite exposés à une concentration en polluant ou mélange de polluants pendant une durée déterminée (usuellement  $40 \text{ min}$ ).
- Les capteurs sont exposés de nouveau à de l'air zéro non pollué afin de retourner à leur état d'origine pendant la même durée.
- On répète enfin différents cycles air pollué/air zéro afin de réaliser plusieurs expositions à des concentrations différentes.

Ces expériences réalisées en conditions contrôlées dans la chambre d'exposition ont permis d'étudier le comportement métrologique des différents capteurs sous air zéro en fonction des

paramètres environnementaux, de suivre l'évolution de leur ligne de base ainsi que leur comportement lors d'exposition de certains composés (CO<sub>2</sub>, toluène), de mélanges de COV et en fonction de mélanges à différents ratio de deux matrices différentes de COV ayant notamment permis de valider la méthode d'apprentissage supervisé par réseaux bayésiens.

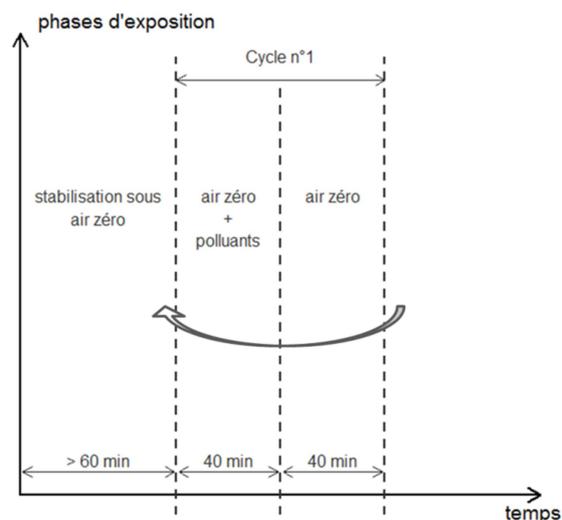


Figure IV - 6 : Schéma représentant le protocole d'exposition des capteurs en conditions contrôlées dans la chambre d'exposition de 36L.

## II. Pièce expérimentale IRINA de 40m<sup>3</sup>

Une pièce expérimentale de 40 m<sup>3</sup> (Harb et al., 2016) destinées à la réalisation d'études à échelle réelle et dans des conditions représentatives des environnements intérieurs a été instrumentée par des modules multi-capteurs ainsi que des capteurs spécifiques au cours de cette thèse. Les données, récoltées en continu par les capteurs, nous permettent d'étudier leur comportement et leur stabilité sur le long terme dans des conditions réelles d'utilisation. Des études réalisées en parallèle dans cette pièce, et utilisant du matériel analytique conventionnel, ont permis d'évaluer le comportement des capteurs vis-à-vis de différents événements. Plusieurs composés organiques volatils ont notamment été injectés seuls ou en mélange dans la pièce expérimentale et les performances de systèmes de traitement de l'air ont été étudiées lors de la thèse de Pamela Harb (2014-2017). L'efficacité d'un mur végétalisé pour l'abattement des concentrations en composés organiques volatils a également été caractérisée dans la pièce en présence de nos capteurs (Caron et al., 2016). Ce paragraphe a pour objectif de présenter les particularités de la pièce expérimentale ainsi que des différentes injections de composés volatils réalisées dans celle-ci.

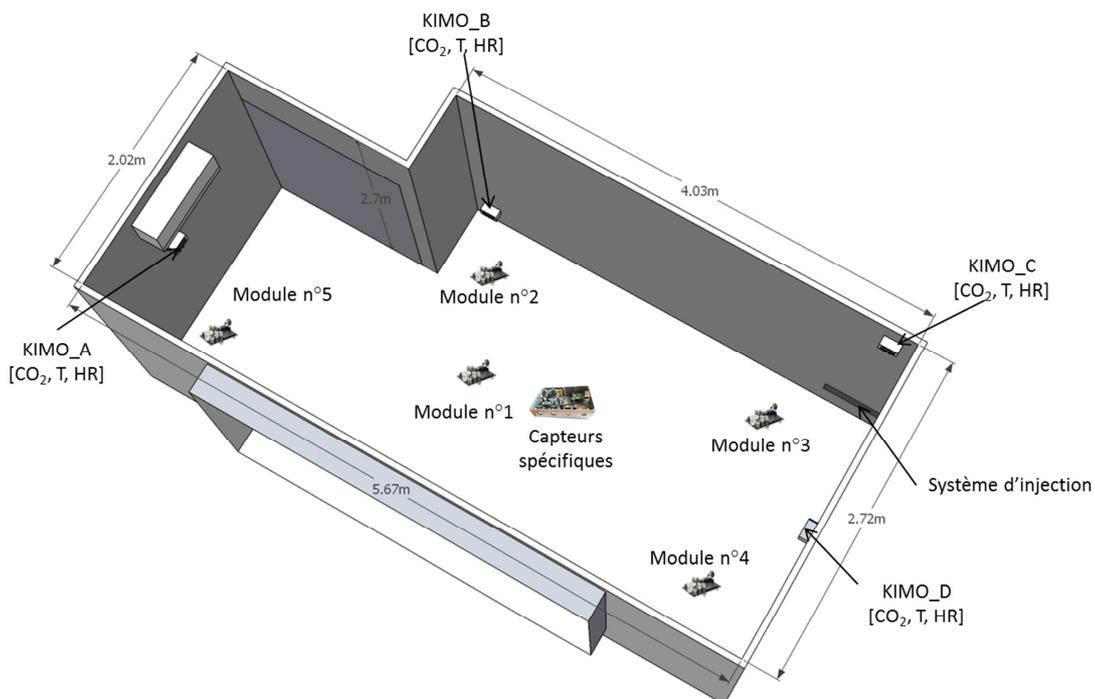
### II.1. Description de la pièce expérimentale et de son instrumentation

#### II.1.1. Particularité de la pièce expérimentale

La pièce expérimentale instrumentée IRINA (Innovative Room for Indoor Air studies) a été spécialement développée, dans le cadre du projet ETAPE (Evaluation de l'innocuité des systèmes de Traitement d'Air intérieur par Photocatalyse), afin d'effectuer des mesures à échelle réelle et dans

des conditions représentatives des environnements intérieurs. Le développement de cette pièce expérimentale ainsi que la validation de ces conditions de fonctionnement ont été présentés par Harb et al. (2016).

La surface de la pièce est de 12,5 m<sup>2</sup> pour un volume de 40 m<sup>3</sup>. Elle est représentée schématiquement sur la Figure IV - 7. Hormis le sol de la chambre, conservé en carrelage, la totalité des surfaces intérieures de la chambre a été recouverte par des feuilles d'aluminium autocollantes (murs, montants de porte, chemin de câbles, dalles de plafond, structure du faux-plafond, rebord de fenêtre, porte, cadre de porte, tuyaux de chauffage) afin d'éviter les émissions des matériaux dans la pièce et de minimiser les interactions entre la surface des matériaux et les gaz. Les radiateurs en métal peint ont de même été retirés de la pièce. Des fenêtres situées sur la partie exposée Sud du bâtiment permettent un éclairage naturel dans la pièce.

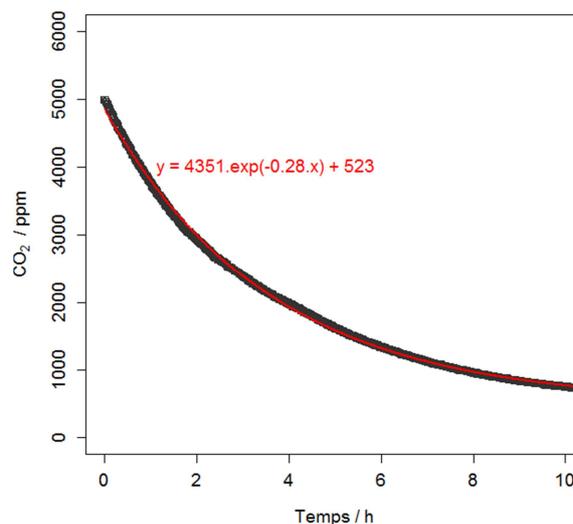


**Figure IV - 7 : Schéma de la pièce expérimentale IRINA, position des sondes KIMO et des modules multi-capteurs**

La température de la pièce est stabilisée à 19°C ± 1°C par un système d'air conditionné autonome fonctionnant en recirculation (système fermé) afin d'éviter l'introduction d'air extérieur dans la pièce. Les mouvements d'air que ce système induit contribuent à l'homogénéisation de l'air de la chambre. Les fluctuations de température par rapport à la consigne, liées au système de régulation du climatiseur, restent comprises dans une gamme de ± 1°C ce qui permet d'assurer une stabilité thermique et une homogénéité satisfaisante dans la pièce. Des récipients contenant de l'eau, placés à l'intérieur de la chambre, permettent de maintenir une humidité relative comprise entre 50 et 60 %. Des variations occasionnelles d'humidité relative peuvent cependant se produire en fonction des conditions climatiques.

Quatre dispositifs multifonctions KIMO C310 répartis dans l'ensemble de la chambre expérimentale (différents murs, hauteurs, distance aux fenêtres et distance de l'air conditionné) mesurent en continu la température, l'humidité relative et la concentration en dioxyde de carbone. Les mesures réalisées par ces sondes sont utilisées comme référence afin de corriger les mesures effectuées par les capteurs de température et d'humidité relative installés sur les modules multi-capteurs. De même, la concentration en dioxyde de carbone permet de vérifier la fiabilité longue durée des mesures réalisées par les capteurs à infrarouge.

La mesure du taux de renouvellement d'air de la chambre expérimentale est fréquemment réalisée. Elle consiste à introduire dans la chambre une concentration élevée en CO<sub>2</sub> (de l'ordre de 4000-5000 ppm), et à suivre la décroissance de la concentration en CO<sub>2</sub> en fonction du temps. Le dioxyde de carbone est un traceur neutre car il ne s'adsorbe pas sur les surfaces généralement rencontrées en air intérieur. Sa disparition est donc uniquement liée au renouvellement d'air et non à une perte sur les surfaces de la chambre. Le profil de décroissance de CO<sub>2</sub> mesuré au sein de la chambre évolue selon une mono-exponentielle décroissante. Ce profil peut donc être modélisé afin d'obtenir le taux de renouvellement d'air de la pièce exprimé en h<sup>-1</sup> (Figure IV - 8). La pièce expérimentale IRINA a été conçue afin de bénéficier d'un taux de renouvellement d'air naturel le plus faible possible afin de suivre l'évolution des polluants avec une résolution temporelle précise. Le taux d'échange d'air entre la pièce expérimentale et l'extérieur est stable, contrôlé et reproductible sur plus d'un an avec un taux de renouvellement naturel de  $0,30 \pm 0,10 \text{ h}^{-1}$ .

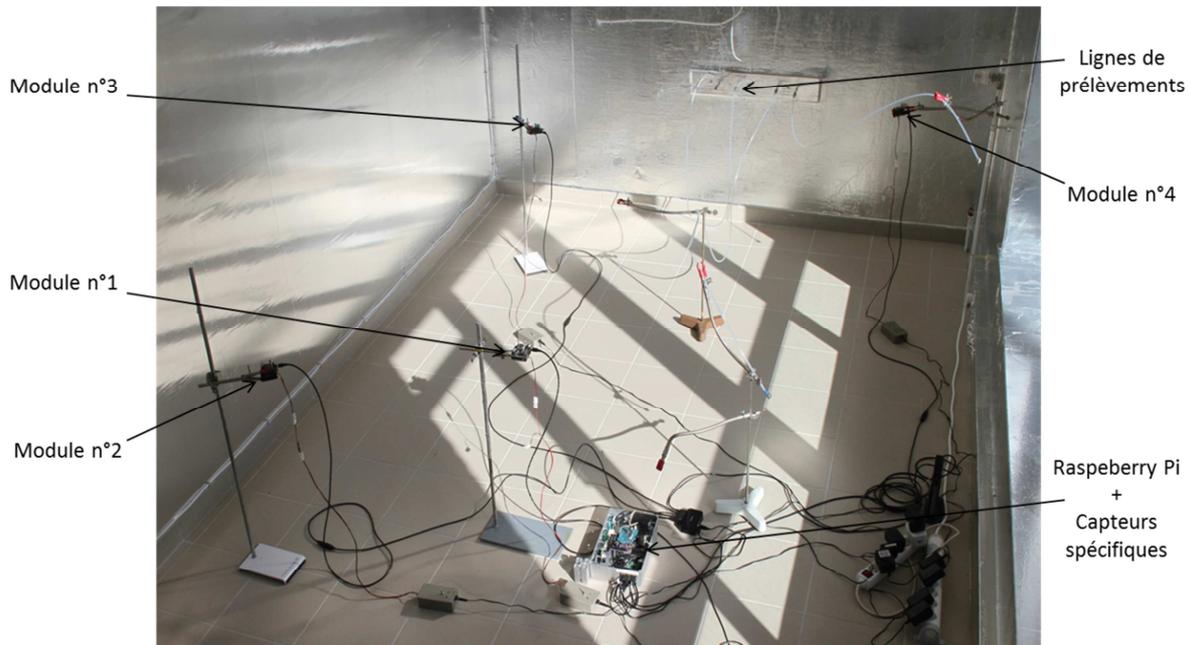


**Figure IV - 8 : Détermination du taux de renouvellement d'air dans IRINA à partir de la décroissance exponentielle de CO<sub>2</sub> après une injection de 5000 ppm.**

### II.1.2. Instrumentation de la pièce expérimentale

Différents dispositifs de mesures par micro-capteurs de gaz ont été installés dans la pièce expérimentale IRINA, pendant un an, afin d'étudier leur comportement long terme en conditions réelles d'utilisation dans les environnements intérieurs. Nous avons tout particulièrement déterminé leur réponse lors d'injections ponctuelles de composés organiques volatils en termes de concentration et de temps de déclin par comparaison avec les données fournies par des analyses

physico-chimiques. La Figure IV - 9 présente une photographie de l'installation des capteurs à l'intérieur de la pièce.



**Figure IV - 9 : Photographie de l'installation des différents capteurs à l'intérieur de la pièce expérimentale IRINA.**

Des modules Waspmote « standards » munis de 6 capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs et de capteurs de température et d'humidité relative ont été répartis sur l'ensemble de la pièce afin de mettre en évidence une potentielle inhomogénéité, comme schématisé sur la Figure IV - 7. Ces modules ont été installés à 50 cm au-dessus du sol. Le module n°1 est placé au centre de la pièce, à proximité de la ligne de prélèvement dédiée aux analyses physico-chimiques, les autres modules ont été disposés au niveau des angles de la pièce, le module n°3 étant le plus proche du système d'injection.

Un boîtier contenant des capteurs spécifiques Alphasense a également été disposé au centre de la pièce expérimentale près du module n°1. Celui-ci est composé d'un capteur NDIR pour la mesure du dioxyde de carbone, d'un détecteur à photoionisation et de 3 capteurs électrochimiques (CO-B4, NO-B4 et NO<sub>2</sub>-B4). Les données de l'intégralité des capteurs (spécifiques et non-spécifiques) sont transmises par USB à un unique Raspberry PI où elles sont stockées sur une carte micro SD. Une journée d'acquisition correspondant à plus de 15 Mo de données, l'autonomie de stockage est de quelques mois. La récupération des données s'effectuent via une connexion réseau au dispositif, pouvant être réalisée depuis l'extérieur de la pièce.

Comme expliqué précédemment, IRINA est équipée de 4 sondes mesurant la température, l'humidité relative ainsi que la concentration en dioxyde de carbone. L'air de la pièce peut également être analysé à n'importe quel instant, via des lignes de prélèvements situées au centre de la pièce, à distance du système d'air conditionné et à 50 cm du sol. Différentes analyses physico-chimiques sont ainsi réalisées afin de suivre l'évolution des concentrations en composés volatils.

L'analyse on-line des composés organiques volatils est assurée par un spectromètre de masse SIFT-MS (modèle SYFT Voice 200 Ultra) avec une résolution temporelle d'une seconde. Les limites de détection de cet instrument, déterminées expérimentalement, sont comprises entre 5 et 20 ppb pour une limite de quantification de l'ordre de 10 à 30 ppb, en fonction du COV considéré. De telles caractéristiques permettent un suivi précis et temps réel en adéquation avec les teneurs retrouvées en air intérieur. La technologie de détection par spectrométrie de masse *Selected Ion Flow Tube* (SIFT) repose sur une ionisation chimique des molécules par réaction avec un ion précurseur ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ). Cet instrument permet d'assurer le suivi de plus de 15 COV simultanément. Le principe de cette technique est décrit plus en détail par Batault et al., 2015.

L'analyse off-line est réalisée à l'aide d'un système de prélèvement automatique Across (TERA Environnement) de 24 voies qui permet le prélèvement continu de l'air sur cartouche absorbante. Le prélèvement des COV contenant plus de 6 atomes de carbone est réalisé sur des cartouches Carbotrap 202 (Supelco) à un débit de 200mL/min pendant une heure. Celles-ci sont thermodésorbées puis analysées par chromatographie GC-FID-MS. Le prélèvement des espèces carbonylées est quant à lui réalisé par prélèvement de l'air à 2L/min pendant 15 minutes sur des cartouches DNPH (Waters Sep-Pak) qui sont ensuite éluées dans 3 mL d'acétonitrile et analysées par HPLC-UV.

### II.1.3. Principe d'injection des composés gazeux

Les composés organiques volatils injectés dans la chambre expérimentale et étudiés lors des travaux de thèse de Pamela Harb, sont dans un premier temps caractérisés individuellement. Le suivi des concentrations permet d'une part d'évaluer leur déclin naturel dans la pièce et d'autre part leur déclin en présence de systèmes de traitement photocatalytiques. Les différents COV sont ensuite étudiés en mélanges, représentatifs de différents types d'environnements intérieurs, qui seront décrits dans la prochaine partie.

L'ensemble des COV retenus dans le cadre du projet ETAPE sont disponibles sous forme liquide et sont donc injectés sous cette forme depuis l'extérieur de la pièce à l'aide d'une micro-seringue. Ils sont vaporisés dans un système d'injection chauffé, et sont entraînés dans la pièce expérimentale par un flux d'air zéro. Le volume de COV liquide à injecter est fonction de la nature et de la concentration du composé cible. Le système d'injection de COV dans IRINA a été développé spécifiquement afin de vaporiser des COV sous forme liquide par chauffage et injection rapide sous pression. La température de l'injecteur peut varier dans la gamme de 0 à 250 °C selon la volatilité du COV. Ce dispositif permet de générer des concentrations individuelles en COV gazeux allant de 50 à 1000 ppb et permet de générer des mélanges de 5 à 6 composés.

## II.2. Contexte des injections de COV

### II.2.1. Description du projet

Le projet « Evaluation de l'innocuité des systèmes de Traitement d'Air intérieur par Photocatalyse » (ETAPE) est issu de l'appel à projet CORTEA de l'ADEME (2013). Ce projet, liant

Mines Douai et Mines Nantes, est coordonné au département SAGE par le Dr. Frédéric Thevenet. Cette étude se positionne dans le contexte actuel lié à la réglementation de la qualité de l'air dans les milieux confinés, au croisement entre la nécessité de réduction énergétique et l'amélioration de la qualité de l'air intérieur. Le projet ETAPE a pour objectif premier, d'évaluer les performances et l'innocuité de dispositifs de traitement de l'air autonomes basés sur le principe de photocatalyse dans des conditions aussi proches que possible des conditions réelles en tenant compte de la diversité des espèces présentes dans les environnements intérieurs et de leurs faibles concentrations. Ce travail est actuellement réalisé au cours de la thèse de Pamela Harb (2014-2017). Les critères d'évaluation de ces systèmes reposent sur la détermination de :

- leur performance en matière d'abattement de la teneur totale en COV
- leur innocuité en matière de formation d'intermédiaires réactionnels
- leur innocuité en matière de particules émises ou formées
- leur impact sur la consommation énergétique

Le principal objectif de ce projet est d'apporter une réponse multicritères permettant d'évaluer les performances de dispositifs de traitement de l'air par photocatalyse dans des conditions réalistes de fonctionnement afin notamment d'améliorer les normes relatives aux dispositifs de traitement d'air autonomes. C'est dans ce cadre que la pièce expérimentale IRINA de 40 m<sup>3</sup> a été développée. Des matrices gazeuses représentatives des différents environnements intérieurs ont été définies afin d'évaluer les performances de deux systèmes de traitement de l'air pour l'abattement de la teneur en COV.

### II.2.2. Les matrices types d'environnements intérieurs

La caractérisation des performances de systèmes de traitement photocatalytique des composés organiques pour l'amélioration de la qualité de l'air intérieur, nécessite de reproduire au mieux des « atmosphères polluées » rencontrées dans ces environnements en matière de diversité de polluants et de concentration. Pour cela, 5 matrices gazeuses typiques de différents environnements intérieurs, composées de polluants majoritaires à des concentrations de 50 à 400 µg.m<sup>-3</sup>, ont été définies sur la base de données bibliographique. Ces différentes matrices constituent, pour notre étude, un support de référence comme empreintes de pollution caractéristiques d'environnements intérieurs, pouvant notamment être utilisées pour l'élaboration d'un système de reconnaissance de forme par apprentissage supervisé. La composition des différentes matrices établie dans le projet ETAPE est décrite dans le Tableau IV - 1.

La **matrice n°1 « air standard »**, permet de définir un modèle typique d'un logement standard, elle a été construite sur la base des données issues de la campagne logement de l'OQAI (OQAI, 2007) et de la hiérarchisation des polluants prioritaires. L'acétone, l'acétaldéhyde, l'heptane, le toluène, également inclus dans la norme XP B44-013 relative à l'évaluation de l'efficacité de systèmes photocatalytiques pour l'élimination des COV en air intérieur, et le formaldéhyde sont représentatifs des familles de COV majoritaires dans les logements. La présence du formaldéhyde dans cette matrice « air standard » est d'autant plus importante puisque celui-ci est un polluant primaire mais aussi secondaire pouvant être formé lors du traitement photocatalytique et pour lequel des valeurs

guides en air intérieur ont été définies. Le dioxyde de carbone, naturellement présent à des concentrations comprises entre 400 et 1000 ppm en intérieur, est ajouté à la composition de cette matrice.

**Tableau IV - 1: Composition des 5 matrices gazeuses typiques d'environnements intérieurs définies dans le projet ETAPE.**

Matrice	Composition	Concentration
<b>Matrice n° 1</b> <b>"air standard"</b>	formaldéhyde	40 ppb
	acétaldéhyde	28 ppb
	acétone	20 ppb
	toluène	13 ppb
	heptane	12 ppb
	CO <sub>2</sub>	400 ppm
<b>Matrice n° 2</b> <b>"zone urbaine"</b>	formaldéhyde	40 ppb
	acétaldéhyde	28 ppb
	1,3-butadiène	44 ppb
	benzène	16 ppb
	toluène	26 ppb
	décane	17 ppb
	CO <sub>2</sub>	1000 ppm
	CO	5 ppm
NO <sub>2</sub>	20 ppm	
<b>Matrice n° 3</b> <b>"air hospitalier"</b>	formaldéhyde	160 ppb
	acétaldéhyde	55 ppb
	halothane (C <sub>2</sub> HBrClF <sub>3</sub> )	50 ppb
	isopropanol	80 ppb
	toluène	26 ppb
	CO <sub>2</sub>	400 ppm
<b>Matrice n° 4</b> <b>"bâtiment bois"</b>	formaldéhyde	40 ppb
	acétaldéhyde	28 ppb
	acétone	20 ppb
	toluène	13 ppb
	α-pinène	36 ppb
	CO <sub>2</sub>	400 ppm
<b>Matrice n° 5</b> <b>"produits ménagers"</b>	formaldéhyde	40 ppb
	acétaldéhyde	28 ppb
	isopropanol	80 ppb
	d-limonène	70 ppb
	α-pinène	72 ppb
	CO <sub>2</sub>	400 ppm

La **matrice n°2 « zone urbaine »**, est caractéristique d'un bâtiment situé en zone urbaine où l'air intérieur est fortement influencé par les composés émis par le trafic routier. Les gaz d'échappement sont les principales sources de pollution extérieure qui pénètrent en intérieur par

renouvellement de l'air. Les composés majoritairement émis sont le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote, le dioxyde de soufre, les hydrocarbures aliphatiques, les carbonylés, les aromatiques et les particules. En air intérieur, seuls le formaldéhyde, le CO et le benzène sont concernés par une valeur guide. Néanmoins, Cassadou et al. (2004) ont proposé, dans le cadre d'un guide méthodologique à destination de la direction générale de la santé, une hiérarchisation des polluants issus des gaz d'échappement par rapport à leur concentration et leur risque sanitaire. C'est sur la base de ces données que les COV retenus dans cette matrice « zone urbaine » permettront d'étudier l'effet de prédominance des composés aromatiques sur le traitement photocatalytique.

La **matrice n°3 « air hospitalier »**, représente un modèle d'atmosphère intérieure caractéristique du secteur médical pour lequel les besoins en termes de qualité de l'air sont importants. Généralement, les performances des systèmes d'épuration d'air sont évaluées sur des critères microbiologiques (Guillard et al., 2008) et non pas vis-à-vis du traitement des COV généralement présents à des concentrations élevées et tout particulièrement dans les blocs opératoires (Berrube et al., 2011). Les COV majoritairement rencontrés en milieu hospitalier proviennent des gaz anesthésiants et présentent donc une structure organique fortement halogénée. Le protoxyde d'azote  $N_2O$  est un polluant inorganique présent dans les gaz anesthésiants. Le formaldéhyde et l'isopropanol sont également présents dans les milieux hospitaliers et sont utilisés respectivement pour le traitement des tissus organiques et les solutions hydro-alcooliques de désinfection.

La **matrice n°4 « bâtiment bois »**, permet de simuler un environnement caractéristique de bâtiments en bois. La politique croissante de développement durable en matière de matériaux de construction et de réduction de la consommation énergétique tend à promouvoir le développement de ce type de construction. Les matériaux utilisés dans la construction de ces bâtiments sont, en grande partie, des sources d'émissions spécifiques de monoterpènes (Marlet and Lognay, 2011) tels que l' $\alpha$ -pinène, le limonène et le camphène. En présence d'oxydant tel que l'ozone, ces composés sont fortement réactifs et tendent à former des sous-produits ainsi que des aérosols organiques secondaires. C'est pourquoi la matrice n°4 « bâtiment bois » a été définie sur la base de la matrice n°1 en y ajoutant une forte concentration en  $\alpha$ -pinène.

La **matrice n°5 « produits ménagers »**, permet de simuler une atmosphère représentative des activités domestiques. En effet, une augmentation systématique des concentrations en composés organiques volatils en air intérieur est constatée lors de l'utilisation de produits ménagers, et très fréquemment une augmentation des concentrations en aldéhydes (Nicolas et al., 2013). Les substances émises lors de ces activités d'entretien peuvent réagir entre elles ou avec les composés présents dans l'air et ainsi conduire à la formation de composés secondaires et d'aérosols organiques secondaires.

Le système d'injection ne permettant pas de générer facilement et de façon stable de faibles concentrations en composés organiques volatils dans IRINA, ces derniers ont généralement été injectés à des concentrations plus importantes (> 100 ppb) que celles indiquées dans la description des matrices. Lors de nos travaux, les différents capteurs ont été en mesure de collecter des informations lors d'injections de mono-composés tels que le **formaldéhyde**, l'**acétaldéhyde**,

**l'acétone, le toluène, l'o-xylène ainsi que des terpènes ( $\alpha$ -pinène et limonène)** à des concentrations variant de 46 à 397 ppb. De plus, plusieurs mélanges de ces composés représentant les **matrices « air standard »** et **« produits ménagers »** ont été étudiés.

### III. Déploiement sur le terrain : campagne MERMAID

En complément de la caractérisation des capteurs en laboratoire dans des conditions contrôlées ainsi que lors d'injections de COV à échelle réelle dans la pièce expérimentale, une campagne terrain en conditions réelles a permis la caractérisation des systèmes multi-capteurs pour l'évaluation de la qualité de l'air intérieur.

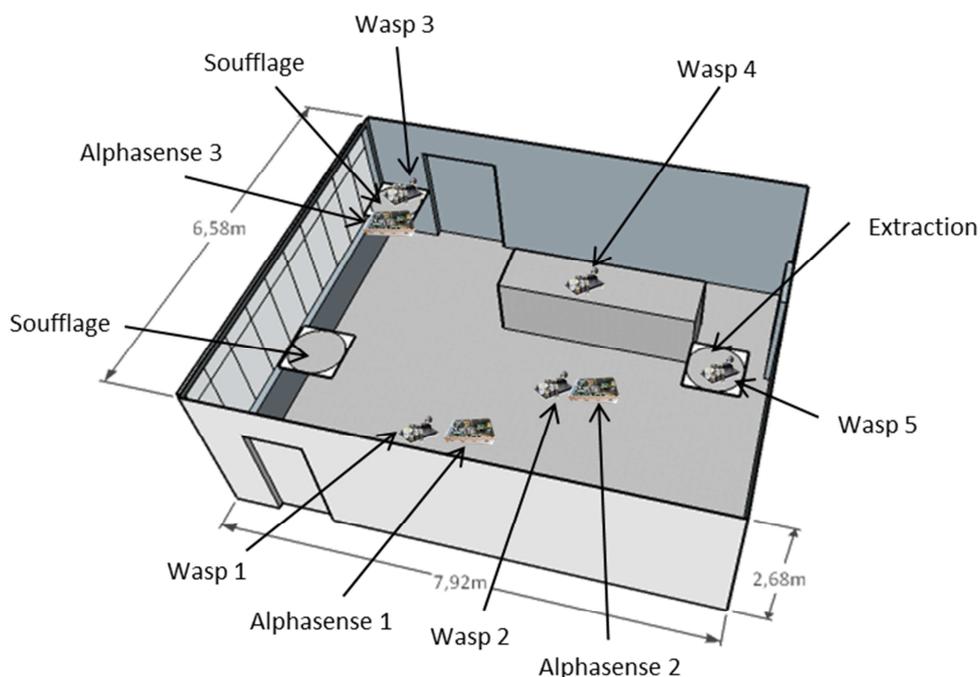
#### III.1. Description de l'étude

Le projet « Mesures Expérimentales Représentatives et Modélisation Air Intérieur Détaillée » (MERMAID) s'inscrit dans le cadre de l'appel à projet de recherche PRIMEQUAL (Programme de Recherche Interorganisme pour une Meilleure Qualité de l'Air à l'échelle locale) proposé par l'ADEME. Ce projet a pour objectif d'étudier la dynamique de la qualité de l'air intérieur et de mettre en évidence les phénomènes aussi bien physiques (émissions, dépôt, adsorption/désorption) que chimiques (oxydation en phase gazeuse, décomposition de surface, formation de particules) en caractérisant de manière détaillée l'air intérieur de bâtiments performants énergétiquement non résidentiels. Le projet s'appuie aussi bien sur des données expérimentales obtenus lors de campagnes de mesure que sur des outils de modélisation afin d'interpréter ces différents phénomènes. Plusieurs laboratoires sont impliqués dans cette étude: le laboratoire PC2A de l'Université de Lille 1 qui coordonne le projet, le département SAGE des Mines de Douai, l'équipe de physico-chimie de l'atmosphère de l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) de l'Université de Strasbourg, le Laboratoire Image Ville Environnement (LIVE) de l'Université de Strasbourg et le Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE) de l'Université de la Rochelle.

Une précampagne de mesure a été menée en 2013 sur un ensemble de dix bâtiments scolaires basse consommation, situés dans le nord et l'est de la France, par le biais de mesures utilisant du matériel léger (Verrièle et al., 2015). Des mesures de paramètres de confort (température, humidité, concentration en CO<sub>2</sub>), des niveaux de particules (PM<sub>10</sub> et PM<sub>2,5</sub>), des concentrations moyennes en O<sub>3</sub> et NO<sub>2</sub> ainsi que des concentrations moyennes en COV ont été effectuées pendant 4,5 jours, en période d'occupation et d'inoccupation à l'intérieur d'une salle de classe et à l'extérieur du bâtiment. Les mesures de composés organiques volatils ont été réalisées par prélèvements passifs sur Radiello munis de cartouches Carbograph 4 ainsi que sur cartouche DNPH pour la mesure des aldéhydes et cétones. Ces mesures préliminaires ont permis d'identifier les polluants principaux ainsi que leur concentration moyenne afin de déterminer le profil de chacun des bâtiments. Plus de 150 COV différents ont été identifiés lors de cette précampagne avec d'importantes concentrations en acétone, 2-butanone, formaldéhyde, toluène et hexaldéhyde émises par des sources intérieures. A l'issue de cette étude préliminaire, un collège à très haute performance énergétique (consommation inférieure à 70 kW/m<sup>2</sup>/an), livré en août 2011 et équipé d'un système de ventilation à double flux, a été sélectionné comme bâtiment « représentatif » du parc des bâtiments performants en énergie sur

la base des concentrations moyennes mesurées, du taux de ventilation et de la facilité de déploiement de l'instrumentation.

Deux campagnes de mesures intensives ont ainsi été réalisées dans ce bâtiment, sélectionné comme site expérimental dans le cadre du projet Mermaid. La première campagne s'est déroulée au cours des vacances scolaires d'avril à mai 2014 alors que la seconde campagne s'est déroulée entre février et mars 2015. Pour les deux campagnes intensives, deux semaines de mesures ont permis la caractérisation des surfaces en terme d'émission et de sorption (Rizk et al., 2016) et deux semaines ont permis la réalisation des mesures de concentrations. Les mesures ont été réalisées au sein d'une salle de classe, vidée de son mobilier, afin de faciliter la réalisation des mesures et de centrer l'étude sur l'effet des matériaux de construction. De plus, il s'agit d'une salle de classe n'ayant pas subi d'activités spécifiques (peintures, laboratoire de chimie, ...) pouvant altérer les mesures réalisées. Les dimensions de la pièce, d'une surface de 51 m<sup>2</sup> et d'un volume de 139 m<sup>3</sup>, sont présentées sur la Figure IV - 10. Elle est munie de grandes fenêtres à exposition sud sans filtre au rayonnement UV qui permettent d'étudier les phénomènes de réactivité et de photochimie résultants du fort ensoleillement. L'air de la salle de classe est renouvelé à l'aide d'un système de ventilation à double flux. Pour cela deux prises d'air situées côté fenêtre permettent l'apport d'air épuré provenant de l'unité de traitement double flux, une troisième, située côté couloir, assure l'extraction d'air. Dans les conditions habituelles, la ventilation est en fonctionnement en présence des élèves, de 08h10 à 11h45, de 13h30 à 17h20 avec deux pauses (de 09h45 à 10h10 et de 15h00 à 15h20) du lundi au vendredi, à l'exception des mercredis après-midi. Le débit d'air extérieur entrant dans la pièce a été mesuré en période de ventilation (300 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>) et en période de non ventilation (25 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>). Des injections de NO<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub> ont également été effectuées lors de ces campagnes.



**Figure IV - 10 : Schéma de la salle de classe étudiée lors de la campagne MERMAID, position des 3 boîtiers Alphasense et des 5 modules Waspote déployés lors de la seconde campagne.**

### III.2. Dispositifs déployés pour l'étude de la salle de classe

Lors de la première campagne de mesure, qui s'est déroulée en 2014, nous avons installés cinq modules multi-capteurs Waspnote à l'intérieur de la salle de classe, pendant une semaine. L'alimentation des capteurs était alors assurée par des batteries au Lithium et la transmission des données s'effectuait par ZigBee vers le programme d'acquisition LabView. Ce premier déploiement à échelle réelle nous a notamment permis de mettre en évidence les problèmes liés à l'alimentation en continu des systèmes multi-capteurs afin d'améliorer le dispositif. L'échantillon de données n'étant pas suffisamment représentatif nous nous focaliserons sur les mesures réalisées lors de la seconde campagne intensive qui s'est déroulée de février à mars 2015. Lors de celle-ci, nous avons mesuré en continu l'évolution de la réponse des capteurs pendant la totalité de la campagne, en parallèle des instruments déployés dans le cadre du projet MERMAID.

Au cours de la campagne de mesure de 2015, cinq modules multi-capteurs Waspnote « standards », composés d'un capteur de température, d'un capteur d'humidité relative et de 6 capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs ont été déployés (Figure IV - 10) dans la salle de classe. Afin de mettre en évidence de possibles problèmes d'inhomogénéité de la salle de classe, les modules ont été dispersés sur l'ensemble de la pièce. Le premier dispositif a été disposé au sol au centre la pièce, le second a été placé au centre de la pièce à 80 cm au-dessus du sol, au niveau des lignes de prélèvement et un troisième sur la paillasse présente dans la salle de classe. Un autre dispositif a été placé sous une des bouches de soufflage afin de mettre en évidence l'effet de la ventilation et de l'apport d'air extérieur sur la qualité de l'air intérieur en comparaison avec les mesures effectuées par les analyseurs au même endroit. Le dernier a été installé à 30 cm sous la bouche d'extraction.

Trois autres dispositifs, élaborés à partir de différents capteurs spécifiques Alphasense, ont également été installés dans la salle (Figure IV - 10). Le module « Alphasense 1 » composé de trois capteurs électrochimiques (CO-B4, NO-B4 et NO<sub>2</sub>-B4), d'un détecteur PID et d'un capteur de CO<sub>2</sub> NDIR a été placé au centre de la pièce au sol. Le second module « Alphasense 2 », de composition identique au premier, a quant à lui été installé au niveau de la ligne de prélèvement au centre de la pièce à 80 cm du sol. Le dernier module, contenant pour sa part un capteur électrochimique supplémentaire (O<sub>3</sub>-B4) pour la mesure d'ozone a été disposé sous la bouche de soufflage. La totalité des capteurs (spécifiques et non spécifiques) a été au préalable installé au même endroit afin de réaliser une inter comparaison in-situ de leur réponse avant le commencement de la campagne intensive.

En parallèle, un large panel d'instruments a été déployé lors de cette campagne intensive afin notamment de mesurer les paramètres physiques intérieurs et extérieurs par sondes Testo 480 (T, HR et CO<sub>2</sub>) ainsi que les concentrations en polluants avec une résolution temporelle variable selon les techniques (de la minute à l'heure). Des techniques telles que le PTR-MS et les chromatographies en phase gaz pour l'analyse des COV, des analyseurs online de NO<sub>x</sub>, d'ozone, de monoxyde de carbone ou encore de SO<sub>2</sub> et un SMPS pour les particules, ont été installées dans la pièce adjacente à la salle de classe. L'air analysé a été prélevé, simultanément ou alternativement, à différentes positions : à la ventilation (soufflage), au centre de la pièce et à l'extérieur. Le Tableau IV - 2 récapitule les principaux analyseurs déployés lors de cette campagne de mesure, les paramètres mesurés, la

résolution temporelle ainsi que les différentes zones de prélèvements. Un spectromètre HONO ainsi qu'un dispositif FAGE pour la mesure des radicaux HO<sub>x</sub> ont été disposés à l'intérieur de la pièce. Les paramètres d'émissions et de sorption des COV de la surface des matériaux ont également été mesurés in situ dans la première phase de la campagne par cellule FLEC couplée au PTR-MS (Rizk et al., 2016).

**Tableau IV - 2 : Principaux types d'analyseurs online déployés pour l'évaluation de la qualité de l'air de la salle de classe lors de la campagne intensive Mermaid.**

Instrument	Paramètres mesurés	Résolution	Lieu de prélèvement		
			Intérieur	Soufflage	Extérieur
Sondes Testo	T, HR, CO <sub>2</sub>	1 min	✓	✓	✓
Online GC-MS	C <sub>2</sub> -C <sub>9</sub>	90 min	✓	✓	
Online GC-COV	COV-o	90 min	✓	✓	
PTR-MS	COV	10 min	✓	✓	✓
Analyseurs BTEX	BTEX	1-15 min	✓	✓	✓
Analyseurs d'ozone	O <sub>3</sub>	1 min	✓	✓	✓
Analyseurs de NO <sub>x</sub>	NO, NO <sub>2</sub>	1 min	✓	✓	✓
Analyseurs de CO	CO	1 min	✓		✓
Analyseur de SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	1 min			✓

Les différents dispositifs de détection par capteurs de gaz, destinés à l'évaluation de la qualité de l'air intérieur, ont été qualifiés dans plusieurs configurations, notamment grâce à des études (projet ETAPE et campagne MERMAID) réalisées en parallèle par les laboratoires. L'étude des capteurs dans une chambre d'exposition permet de réaliser des expériences d'exposition dans des conditions contrôlées. L'instrumentation de la pièce expérimentale représente une bonne opportunité pour la caractérisation des capteurs à l'échelle des environnements intérieurs. Les mesures réalisées en continu fournissent donc des informations sur le comportement et sur la stabilité des capteurs sur le long terme ainsi qu'en présence de phénomènes de pollution, simulés par l'injection de composés organiques volatils. Enfin, le déploiement des capteurs sur le terrain au cours d'une campagne de mesure permet de mettre en évidence la capacité de ces capteurs à rendre compte de la dynamique de la qualité de l'air intérieur. L'interprétation de la réponse des différents capteurs et la comparaison des résultats avec les données fournies par des analyseurs de référence nous permettront dans la suite de ce manuscrit de caractériser les performances des capteurs commerciaux sélectionnés dans notre étude.



## ***Chapitre 5 : Détermination des performances des capteurs***



*Ce chapitre est consacré à l'étude des performances et limitations de nos différents capteurs pour la mesure des principaux polluants gazeux présents dans les environnements intérieurs, aussi bien en conditions contrôlées que lors de campagnes de mesures dans des conditions aussi proches que possible d'un fonctionnement réel. L'évaluation des performances ne concerne pas uniquement la caractérisation métrologique des capteurs au sens strict mais s'intéresse plus particulièrement à la capacité des capteurs à rendre compte des variations de concentration des polluants intérieurs en accord avec des instruments conventionnels, ainsi qu'à l'identification d'événements typiques de l'air intérieur du point de vue qualitatif et semi-quantitatif.*

*Comme cela a été présenté dans le chapitre précédent, les capteurs électrochimiques, NDIR, PID et à oxydes métalliques semi-conducteurs ont été caractérisés dans différents environnements : en conditions contrôlées en laboratoire, dans une pièce expérimentale de 40 m<sup>3</sup> et lors d'une campagne de mesure dans une salle de classe d'un collège basse consommation. Les différentes conditions expérimentales, qu'elles soient naturelles ou contrôlées, ont ainsi permis de caractériser les capteurs. Nous nous sommes notamment intéressés à l'évolution de la réponse des capteurs dans des conditions contrôlées en chambre d'exposition sous air zéro et sous air ambiant afin de comparer les différents capteurs, d'évaluer l'influence des paramètres environnementaux (notamment la température et l'humidité), et de caractériser leur comportement en fonctionnement continu pendant plusieurs mois. La comparaison de la réponse des capteurs avec des analyseurs de référence a également permis d'étalonner les différents capteurs vis à vis de polluants cibles. La sensibilité des capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs a quant à elle été déterminée lors d'injections successives de différents composés volatils et de mélanges de COV.*

*Dans une première partie, nous présenterons l'évaluation des performances des différents capteurs considérés de manière séparée. Dans une seconde partie, nous évaluerons l'efficacité des méthodes de traitement de données, l'apprentissage naïf bayésien ainsi que le bisecting k-means, nécessaires pour l'interprétation de systèmes multi-capteurs.*

## ***Partie A : Capteurs individuels***

### **I. Méthodologie d'utilisation des données**

Les différents capteurs étudiés lors de cette thèse ont été caractérisés dans différentes conditions, naturelles vis à vis de polluants « naturellement » présents dans les bâtiments, ou contrôlées, lors d'injections de composés volatils. Trois environnements différents ont été utilisés lors de ces travaux : (i) une chambre d'exposition en laboratoire, (ii) une pièce expérimentale de 40 m<sup>3</sup> et (iii) une salle de classe. Afin d'évaluer les performances des capteurs, nous avons privilégié les mesures réalisées à échelles réelles et dans des conditions aussi proches que possible des conditions réelles. Le déploiement de capteurs différents sur des périodes de plusieurs mois, a conduit à une quantité importante de mesures enregistrées. Nous avons fait le choix de travailler avec les données brutes, c'est pourquoi aucune mise en forme ni filtre n'ont été appliqués au signal des différents capteurs. Nous utilisons donc la tension de sortie renvoyée par les capteurs, sauf pour les capteurs

NDIR qui donnent directement la concentration en CO<sub>2</sub>. Les données sont récupérées par les capteurs à des pas de temps allant de 10 à 30 secondes. Toutefois, elles peuvent être moyennées sur 1 min ou à des temps plus importants lors de comparaisons avec des analyseurs de référence.

Cette partie « méthodologie » a pour objectif de préciser quelles ont été les données les plus pertinentes, et que nous avons utilisées, afin d'évaluer les différents capteurs.

La chambre d'exposition en laboratoire a été utilisée pour l'étude préalable des capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs dans des conditions contrôlées. Cette dernière a permis :

- de suivre le comportement de la ligne de base de ces capteurs sous air zéro
- de mettre en évidence l'influence de l'humidité et de la température sur l'évolution de leur signal
- d'étudier la réponse de ces capteurs non-spécifiques vis-à-vis de mono-composés et de mélanges de COV
- de valider l'utilisation de l'apprentissage par réseaux bayésiens afin de discriminer la réponse de ces modules multi-capteurs en présence de différents mélanges de matrices de COV

Ces capteurs ont ensuite été installés dans la chambre expérimentale, dans laquelle des injections de COV seuls et en mélange ont été réalisées, dans le cadre du projet ETAPE. Ces injections nous ont notamment permis :

- de définir la sensibilité des capteurs à ces différents composés à échelle réelle et dans des conditions semi-contrôlées
- d'évaluer le comportement long terme de ces derniers

Lors de la campagne terrain Mermaid, une première phase a permis d'inter comparer les différents capteurs et donc d'évaluer la reproductibilité de chaque type de capteur. Les mesures réalisées pendant la campagne intensive ont permis de mettre en évidence la corrélation entre la réponse des capteurs et la concentration mesurée par les analyseurs.

Le Tableau V - 1 présente un récapitulatif des paramètres étudiés et des campagnes de mesures utilisées pour l'évaluation des performances de nos différents capteurs.

**Tableau V - 1 : Récapitulatif des données utilisées pour la caractérisation des performances des capteurs.**

	NDIR	Electrochimiques	PID	Semi-conducteurs
<b>Reproductibilité</b>	Mermaid	Mermaid	Mermaid	Mermaid
<b>Influence des paramètres environnementaux</b>			IRINA	Laboratoire IRINA
<b>Injections contrôlées (mono-composé)</b>	IRINA (CO <sub>2</sub> )	Mermaid (NO <sub>2</sub> )		Laboratoire (COV) IRINA (COV)
<b>Injections contrôlées (multi-polluants)</b>				Laboratoire (COV) IRINA (COV)
<b>Calibration (analyseurs)</b>	IRINA	Mermaid	Mermaid	Mermaid
<b>Comportement long terme</b>	IRINA	IRINA	IRINA	IRINA

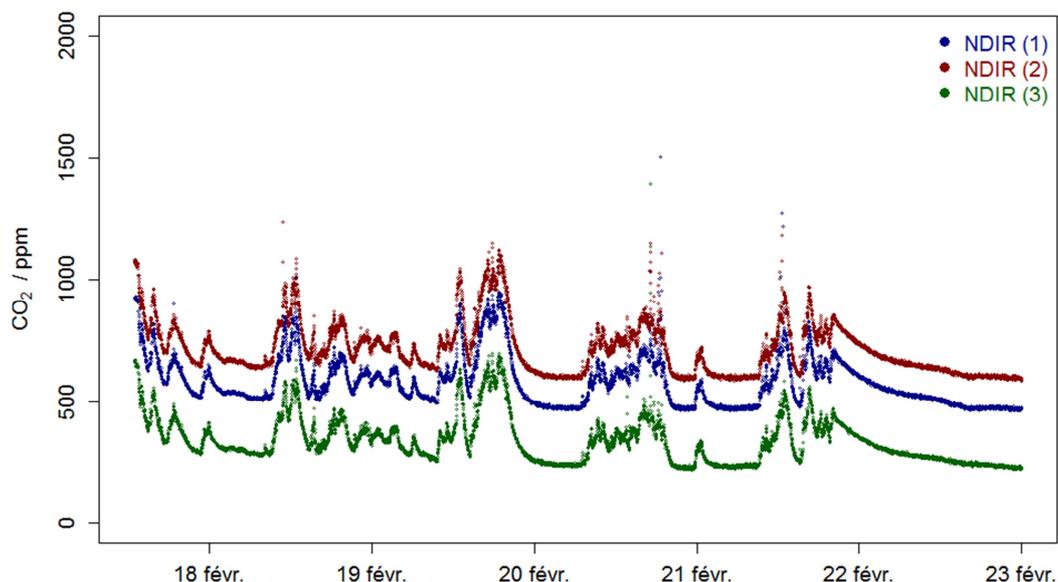
## II. Caractérisation des capteurs spécifiques

Dans les paragraphes suivants nous nous intéresserons au cas des capteurs à infrarouge, des capteurs électrochimiques pour la détection de CO, NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> ainsi que des détecteurs PID pour lesquels une inter-comparaison du signal de trois capteurs de chaque type, mesurant l'air de la salle de classe, sera dans un premier temps réalisée. La correction de la réponse des capteurs, vis-à-vis de leur gaz cible ou d'un interférent, en fonction de la concentration mesurée par des analyseurs de référence sera ensuite mise en évidence. Enfin l'évolution long terme du signal de ces différents capteurs, caractérisée dans IRINA, sera discutée. N'ayant constaté aucune influence de la température, dans la gamme de valeurs mesurées dans les environnements intérieurs (20°C ± 10 °C), sur la réponse des capteurs NDIR, électrochimiques et PID, nous ne discuterons pas par la suite ce paramètre. Il en sera de même pour l'humidité relative qui n'influence pas la réponse des capteurs NDIR et électrochimiques dans une gamme rencontrée en air intérieur (30 à 60 % HR).

### II.1. Capteurs NDIR-A1

#### II.1.1. Reproductibilité de trois capteurs NDIR-A1

Concernant les capteurs de type NDIR, la concentration en dioxyde de carbone contenue dans l'air ambiant de la salle de classe, mesurée par trois capteurs, a été comparée sur une période de 6 jours. L'évolution temporelle de celle-ci est illustrée sur la Figure V - 1. La concentration mesurée par les trois capteurs oscille entre 218 et 1119 ppm.



**Figure V - 1 : Comparaison de la concentration en dioxyde de carbone mesurée par trois capteurs NDIR dans la salle de classe pendant la phase d'inter-comparaison de la campagne Mermaid.**

On observe, tout particulièrement, des augmentations de la concentration en CO<sub>2</sub> allant d'une centaine de ppm à 500 ppm par rapport au niveau de base. Le bruit du signal sur l'ensemble des trois capteurs est de 4 ppm, montrant une bonne précision des capteurs. Bien que les valeurs absolues

mesurées par les trois capteurs soient différentes, l'évolution dynamique de la concentration en CO<sub>2</sub>, reportée par ces derniers est similaire. Afin de le vérifier, nous avons réalisé une régression linéaire, de type  $y = a.x + b$ , entre les concentrations mesurées par les différents capteurs NDIR. La représentation graphique de ces régressions est disponible en Annexe 2. Le Tableau V - 2 présente quant à lui les paramètres obtenus lors de ces régressions linéaires.

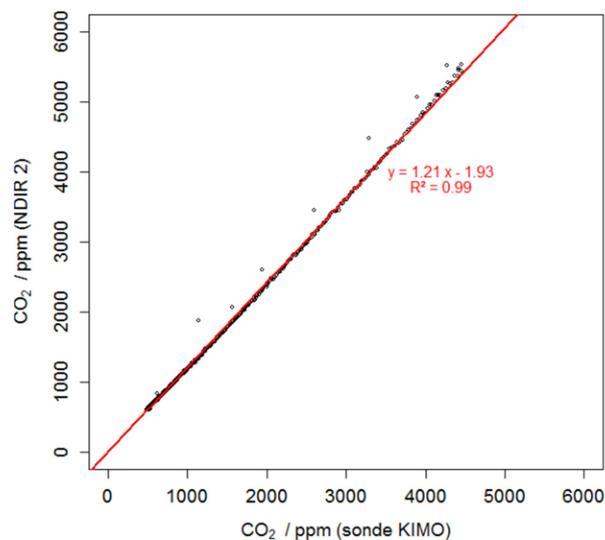
Les paramètres des régressions linéaires permettent de mettre en évidence la forte corrélation entre les mesures réalisées par les trois capteurs NDIR. En effet, les régressions fournissent un coefficient de corrélation supérieur à 0,98 et une pente proche de 1 ( $0,996 \pm 0,098$ ). L'erreur type moyenne de l'estimation est de  $20 \pm 3$  ppm, ce qui illustre la bonne résolution et reproductibilité entre les différents capteurs. Cette forte linéarité associée à une ordonnée à l'origine qui varie de plusieurs centaines de ppm indique un offset de la ligne de base des différents capteurs. La correction du signal infrarouge de sortie en concentration et en température mise en place dans les capteurs Alphasense semble fidèle puisque les capteurs sont fortement corrélés mais les valeurs absolues reportent des concentrations différentes. Il est donc indispensable d'étalonner au préalable ce type de capteur vis-à-vis d'une sonde de référence afin de corriger les concentrations mesurées et ainsi pouvoir interpréter et comparer les données issues de ces différents capteurs.

**Tableau V - 2 : Paramètres des régressions linéaires pour la comparaison des trois capteurs NDIR.**

		NDIR (1)	NDIR (2)	NDIR (3)
NDIR (1)	pente		1,054 ± 0,002	0,934 ± 0,003
	ordonnée origine (ppm)		104 ± 1	- 199 ± 2
	R <sup>2</sup>		0,988	0,980
NDIR (2)	pente	0,938 ± 0,002		0,973 ± 0,002
	ordonnée origine (ppm)	- 91 ± 1		- 287 ± 1
	R <sup>2</sup>	0,988		0,983
NDIR (3)	pente	1,061 ± 0,003	1,126 ± 0,002	
	ordonnée origine (ppm)	222 ± 2	334 ± 1	
	R <sup>2</sup>	0,980	0,983	0,983

### II.1.2. Etalonnage par rapport aux sondes de référence

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les capteurs NDIR fournissent une mesure fiable de la concentration en dioxyde de carbone dans l'air ambiant mais ces derniers nécessitent un étalonnage préalable. Pour cela, nous avons utilisé les données continues mesurées par les sondes KIMO et le capteur NDIR n°2 à l'intérieur de la pièce expérimentale IRINA. Les injections régulières de CO<sub>2</sub>, réalisées dans la pièce afin de contrôler le taux de renouvellement de celle-ci, ont permis d'étalonner la réponse du capteur dans une large gamme de concentration en dioxyde de carbone (400 à 5000 ppm). La Figure V - 2 illustre l'étalonnage du capteur NDIR (2) par rapport à la concentration mesurée par les sondes KIMO lors d'une injection de 5000 ppm de CO<sub>2</sub>, réalisée dans IRINA. La concentration mesurée par le capteur NDIR est fortement corrélée ( $R^2=0,99$ ) avec la concentration mesurée par les sondes de référence, ce qui permet une correction linéaire de la réponse de ces capteurs.

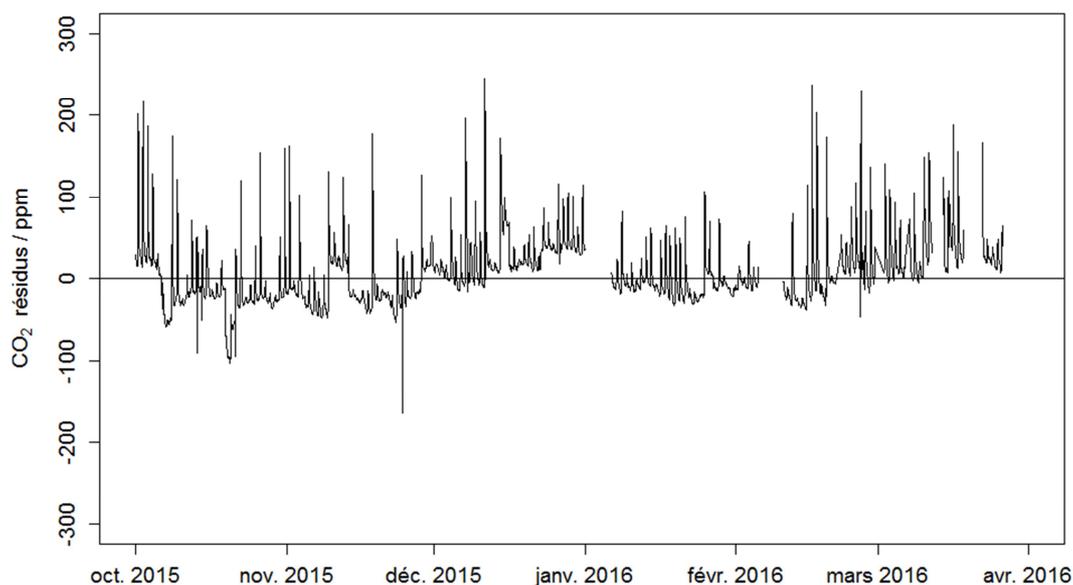


**Figure V - 2 : Etalonnage du capteur NDIR (2) lors d'une injection de 5000 ppm de CO<sub>2</sub> dans IRINA.**

### II.1.3. Validité long terme des capteurs NDIR

La calibration présentée dans le paragraphe précédent (Figure V - 2) a permis de corriger le signal issu du capteur NDIR (2), installé dans IRINA, afin d'estimer la concentration en dioxyde de carbone dans la pièce expérimentale. Bien que nous puissions évaluer l'évolution des paramètres de cet étalonnage lors des différentes injections de CO<sub>2</sub> ou comparer la réponse du capteur avec la concentration mesurée par les sondes de référence sur une longue durée, nous avons comparé les valeurs estimées par le capteur (après correction) avec les concentrations mesurées en continu par les sondes de référence. Dans cette optique, la Figure V - 3 présente l'évolution des résidus (en ppm) entre les valeurs estimées par le capteur et les concentrations mesurées par les sondes KIMO pendant 6 mois (résultats moyennés par heure). Nous n'observons pas de dérive nette des résidus sur cette période, ce qui indique que la calibration et les capteurs sont stables sur une longue durée. La majorité des résidus varie entre -20 et + 30 ppm avec un écart médian de 20 ppm, ce qui montre la finesse et l'exactitude des capteurs NDIR pour la mesure de concentration en dioxyde de carbone dans les environnements intérieurs. Des écarts plus importants (supérieurs à 100 ppm) sont cependant à noter mais ne se produisent que lors des injections en CO<sub>2</sub> dans la pièce générant des concentrations élevées. Ainsi l'écart relatif moyen entre la concentration estimée et la concentration réelle en CO<sub>2</sub> est de 5 %.

Ces résultats illustrent les bonnes performances des capteurs de type NDIR pour la mesure de la concentration en dioxyde de carbone dans les environnements intérieurs. Un étalonnage des capteurs, effectué lors d'une injection contrôlée, permet une estimation fiable dans le temps, avec une bonne résolution et une précision moyenne de 20 ppm par rapport à des instruments de référence.



**Figure V - 3 : Dérive de la calibration du capteur NDIR (2) par rapport aux concentrations mesurées par les sondes de référence dans IRINA : résidus en ppm entre les mesures capteur et les mesures KIMO (moyennées par heure).**

## II.2. Capteurs électrochimiques

### II.2.1. Reproductibilité des capteurs électrochimiques

Comme pour les capteurs de type NDIR, dont la caractérisation a été présentée précédemment, nous débutons par une comparaison de la réponse fournie par les capteurs électrochimiques de même type lorsqu'ils mesuraient l'air ambiant de la salle de classe pendant une semaine. Afin de comparer l'évolution de ce signal et ainsi corriger la réponse des capteurs de même nature, nous avons également réalisé une régression linéaire des différentes données. Les paramètres des régressions effectuées entre les capteurs CO-B4 sont reportés dans le Tableau V - 3, ceux concernant les capteurs NO-B4 sont présentés dans le Tableau V - 4 et ceux concernant les capteurs NO<sub>2</sub>-B4 sont reportés dans le Tableau V - 5. Les graphiques illustrant ces comparaisons sont quant à eux disponibles en Annexe 2.

#### a) Cas des capteurs CO-B4 :

Les variations de la réponse des capteurs CO-B4, de plusieurs centaines de millivolts (Figure V - 4), durant cette phase de caractérisation permettent de mettre en évidence la forte corrélation linéaire entre les trois capteurs. On note notamment que le capteur CO (1) et CO (3), dont le bruit du signal est de 2 mV, sont très similaires même sans correction du signal puisque l'écart entre les signaux est de  $17 \pm 5$  mV pour un signal moyen de  $256 \pm 82$  mV. Les paramètres de la régression linéaire, réalisée entre les signaux du capteur CO(1) et CO(3), confirment cette tendance puisqu'ils sont fortement corrélés ( $R^2=0,99$ ) avec une pente de 0,998. Par contre, le capteur CO(2), dont le bruit moyen du signal est de 6 mV, fournit une tension de sortie plus importante ( $663 \pm 87$  mV) mais rend compte des mêmes évolutions que les deux autres capteurs. En effet, les trois capteurs sont linéairement corrélés (Tableau V - 3), les paramètres permettent de mettre en évidence l'offset

existant entre le capteur CO(2) et les capteurs CO(1), CO(3) mais confirment une sensibilité équivalente entre les trois capteurs puisque la pente est proche de 1.

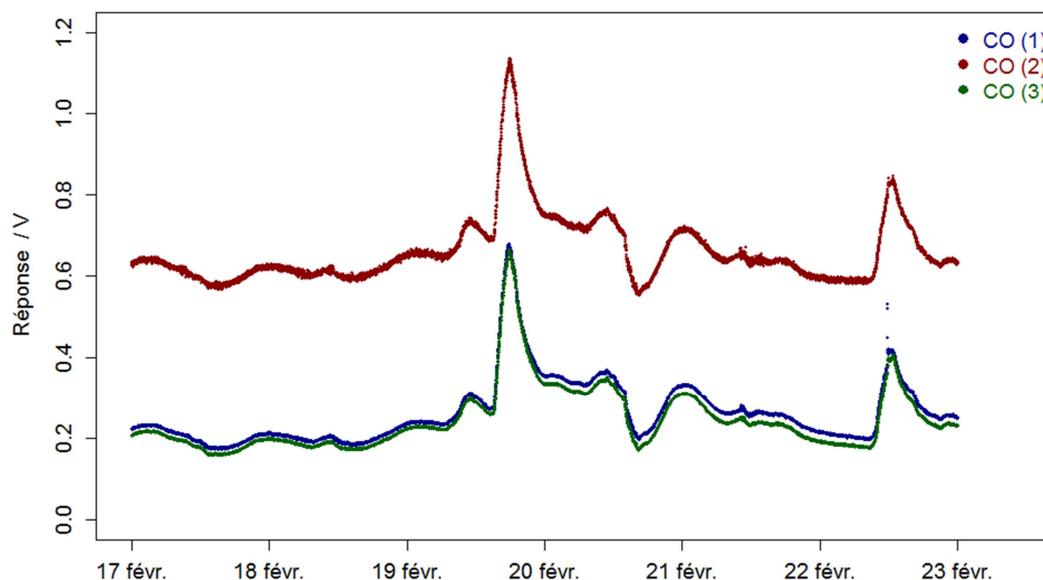


Figure V - 4 : Comparaison du signal des trois capteurs CO-B4 dans la salle de classe pendant la phase d'inter-comparaison de la campagne Mermaid.

Tableau V - 3 : Paramètres des régressions linéaires pour la comparaison des trois capteurs CO-B4.

		CO-B4 (1)	CO-B4 (2)	CO-B4 (3)
CO-B4 (1)	pente		1,059 ± 0,002	0,998 ± 0,001
	ordonnée origine (mV)		382 ± 0,660	- 17,2 ± 0,194
	R <sup>2</sup>		0,958	0,996
CO-B4 (2)	pente	0,905 ± 0,002		0,914 ± 0,001
	ordonnée origine (mV)	- 335 ± 1,361		- 359 ± 1,008
	R <sup>2</sup>	0,958		0,977
CO-B4 (3)	pente	0,998 ± 0,001	1,069 ± 0,002	
	ordonnée origine (mV)	18,3 ± 0,182	398 ± 0,459	
	R <sup>2</sup>	0,996	0,977	

b) Cas des capteurs NO-B4 :

Du point de vue des capteurs NO-B4, l'évolution du signal est plus faible (Figure V - 5). En effet, la tension de sortie moyenne de ces trois capteurs est de  $30 \pm 6$  mV dans ces conditions. Le bruit du signal est estimé à 0,5 mV pour les trois capteurs. Cette évolution présente des variations du signal de l'ordre de 20 mV avec cependant un pic bien résolu, le 22 février 2015, d'une amplitude de 60 mV, correspondant à une injection accidentelle de monoxyde d'azote dans la pièce. Durant cette phase de comparaison les évolutions mesurées par les trois capteurs NO-B4 sont très similaires comme on peut le voir graphiquement (Figure V - 5), l'écart entre les différentes données est inférieur à 1 mV. Les paramètres des régressions linéaires confirment la forte corrélation entre la réponse de ces trois capteurs NO-B4 (Tableau V - 4). En effet, on obtient un coefficient de corrélation supérieur à 0,976,

une pente moyenne de  $0,992 \pm 0,058$ , et une ordonnée à l'origine proche de 0 mV. Ces résultats montrent que nous pourrions nous fier à la réponse directe de ces trois capteurs NO-B4 pour une comparaison spatio-temporelle, sans correction du signal.

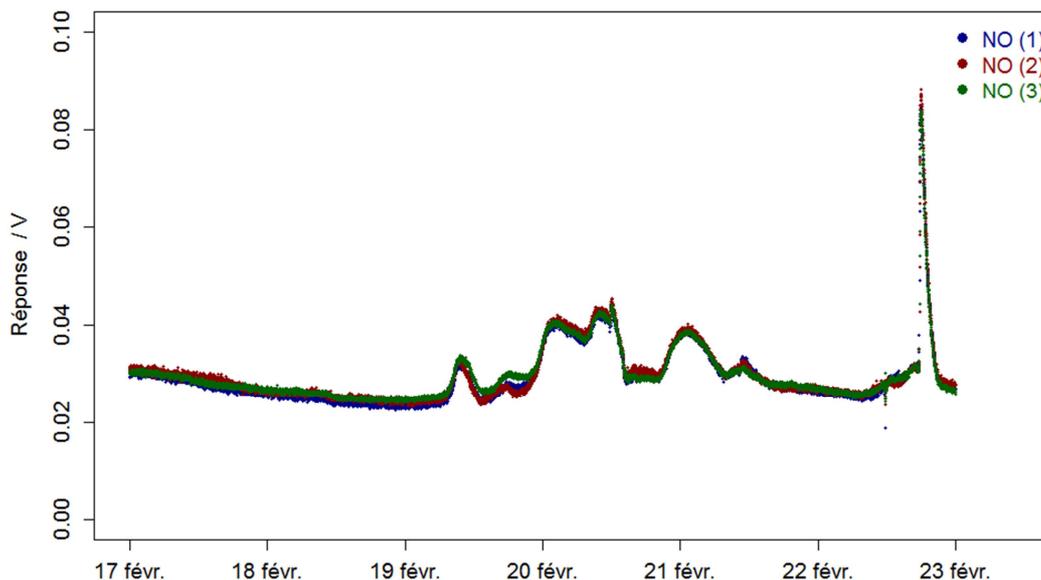


Figure V - 5 : Comparaison du signal des trois capteurs NO-B4 dans la salle de classe pendant la phase d'inter-comparaison de la campagne Mermaid.

Tableau V - 4 : Paramètres des régressions linéaires pour la comparaison des trois capteurs NO-B4.

		NO-B4 (1)	NO-B4 (2)	NO-B4 (3)
NO-B4 (1)	pente		1,019 ± 0,002	0,945 ± 0,002
	ordonnée origine (mV)		0,07 ± 0,04	2,21 ± 0,04
	R <sup>2</sup>		0,984	0,984
NO-B4 (2)	pente	0,965 ± 0,002		0,916 ± 0,002
	ordonnée origine (mV)	0,39 ± 0,04		2,47 ± 0,05
	R <sup>2</sup>	0,984		0,976
NO-B4 (3)	pente	1,041 ± 0,002	1,065 ± 0,002	
	ordonnée origine (mV)	- 1,83 ± 0,05	- 1,92 ± 0,06	
	R <sup>2</sup>	0,984	0,976	

c) Cas des capteurs NO<sub>2</sub>-B4 :

Comme pour les capteurs NO-B4, les variations du signal observées sur les capteurs NO<sub>2</sub>-B4 sont relativement faibles, de l'ordre d'une dizaine de mV sur cette période (Figure V - 6). De plus, les variations du signal permettent d'estimer un bruit moyen à 0,5 mV, ce qui représente un rapport faible signal/bruit et donc une précision réduite sur cet échantillon de données. Dans le même registre que pour les capteurs CO-B4, on remarque que les capteurs NO<sub>2</sub> (1) et NO<sub>2</sub> (3) fournissent des évolutions temporelles très similaires ( $7,2 \pm 1,6$  mV) avec un écart moyen de 0,76 mV entre les deux signaux. Ces deux capteurs sont linéairement corrélés entre eux ( $R^2=0,909$ ) mais le sont légèrement moins avec le capteur NO<sub>2</sub> (2) puisque les paramètres des régressions présentent des

coefficients de corrélation moins importants ( $R^2=0,813$  et  $R^2=0,835$ ), ces résultats sont présentés dans le Tableau V - 5. Les corrélations établies entre les trois capteurs  $\text{NO}_2\text{-B4}$  sont moins significatives que celles mise en évidence pour les autres capteurs électrochimiques bien qu'ils fournissent la même évolution, comme on peut l'observer graphiquement (Figure V - 6). Cette différence s'explique par le fait que le rapport signal sur bruit de cet échantillon de données est plus faible que pour les autres capteurs, puisque les variations du signal mesurées durant cette période sont de faibles amplitudes, d'une dizaine de mV.

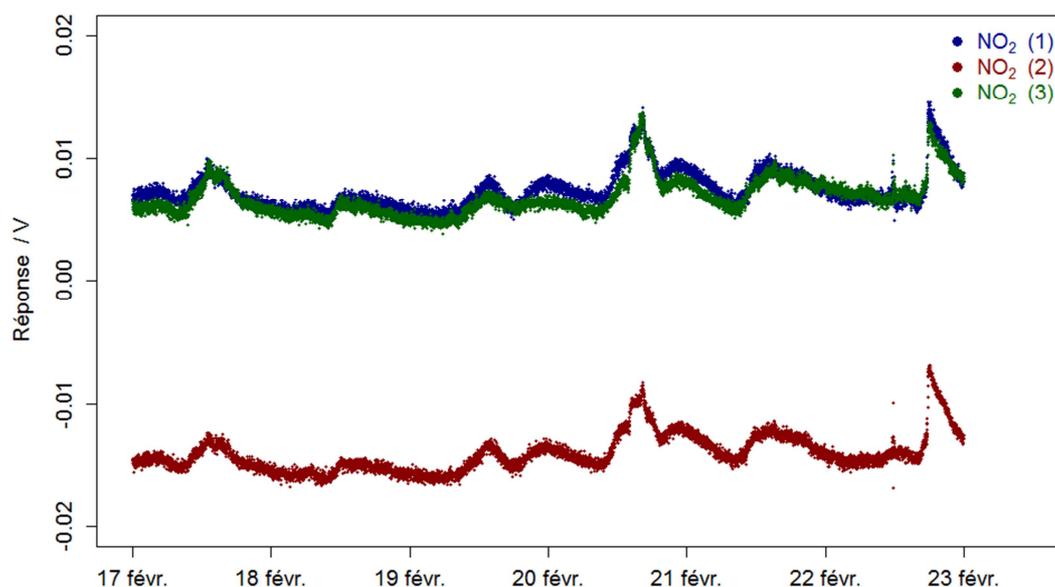


Figure V - 6 : Comparaison du signal des trois capteurs  $\text{NO}_2\text{-B4}$  dans la salle de classe pendant la phase d'inter-comparaison de la campagne Mermaid.

Tableau V - 5 : Paramètres des régressions linéaires pour la comparaison des trois capteurs  $\text{NO}_2\text{-B4}$ .

		$\text{NO}_2\text{-B4}$ (1)	$\text{NO}_2\text{-B4}$ (2)	$\text{NO}_2\text{-B4}$ (3)
$\text{NO}_2\text{-B4}$ (1)	pente		0,953 $\pm$ 0,003	0,911 $\pm$ 0,005
	ordonnée origine (mV)		- 21,12 $\pm$ 0,03	0,08 $\pm$ 0,04
	$R^2$		0,909	0,813
$\text{NO}_2\text{-B4}$ (2)	pente	0,954 $\pm$ 0,004		0,924 $\pm$ 0,005
	ordonnée origine (mV)	20,83 $\pm$ 0,05		19,81 $\pm$ 0,07
	$R^2$	0,909		0,835
$\text{NO}_2\text{-B4}$ (3)	pente	0,893 $\pm$ 0,005	0,904 $\pm$ 0,005	
	ordonnée origine (mV)	1,32 $\pm$ 0,04	- 20,23 $\pm$ 0,03	
	$R^2$	0,813	0,835	

Ce premier paragraphe a permis de présenter l'inter-comparaison d'un échantillon de trois capteurs électrochimiques  $\text{CO-B4}$ ,  $\text{NO-B4}$  et  $\text{NO}_2\text{-B4}$  effectuée durant la campagne Mermaid, et permettant d'évaluer la reproductibilité de ce type de capteur. Une bonne corrélation entre les différents capteurs a ainsi été observée sous air ambiant. Ainsi, les paramètres des régressions linéaires pourront être utilisés afin de corriger la réponse des capteurs afin de comparer leurs évolutions respectives.

## II.2.2. Comparaison avec les analyseurs de référence

Dans les paragraphes suivants, nous nous intéresserons à l'évolution de la réponse des différents types de capteurs électrochimiques placés dans la salle de classe lors de la campagne de mesures intensives réalisées dans le cadre du projet Mermaid entre février et mars 2015. La réponse des capteurs CO-B4, NO-B4, NO<sub>2</sub>-B4 et O<sub>3</sub>-B4 sera comparée aux concentrations, de leur gaz cible et, le cas échéant, d'interférents, mesurées par les analyseurs de référence, avec une résolution temporelle d'une minute. La période exploitée consiste en 5 jours de mesures, correspondant à la période pour laquelle nous avons le maximum de données sur l'ensemble des instruments de mesure.

### a) Capteurs CO-B4

Lors de la campagne intensive Mermaid, la concentration en monoxyde de carbone a été continuellement mesurée à l'aide de deux analyseurs automatiques, l'un à l'extérieur de la pièce, le second prélevant l'air au centre de la salle de classe. Durant cette période, la concentration mesurée à l'intérieur du bâtiment était quasiment nulle ce qui ne nous a pas permis d'établir une relation entre la concentration en monoxyde de carbone et la réponse des trois capteurs CO-B4. Néanmoins, l'évolution de la réponse de ces trois capteurs, illustrée par la Figure V - 7, montre des évolutions importantes du signal similaires à ce qui a été observé lors de la phase de comparaison des capteurs, avec toutefois des variations bien distinctes et régulières de la réponse. En effet, le profil temporel caractérisé par ces trois capteurs est similaire au profil des COV majoritaires, présents dans la salle de classe durant ces mesures. L'éthanol était pendant cette période le composé organique volatil majoritaire, à plus de 80%, dans la composition de la phase gazeuse de cette salle de classe lors de l'étude de nos capteurs (Figure V - 8), avec des concentrations très élevées (jusqu'à 2 ppm) dues à un défaut d'étanchéité du système de refroidissement d'un spectromètre placé dans la pièce.

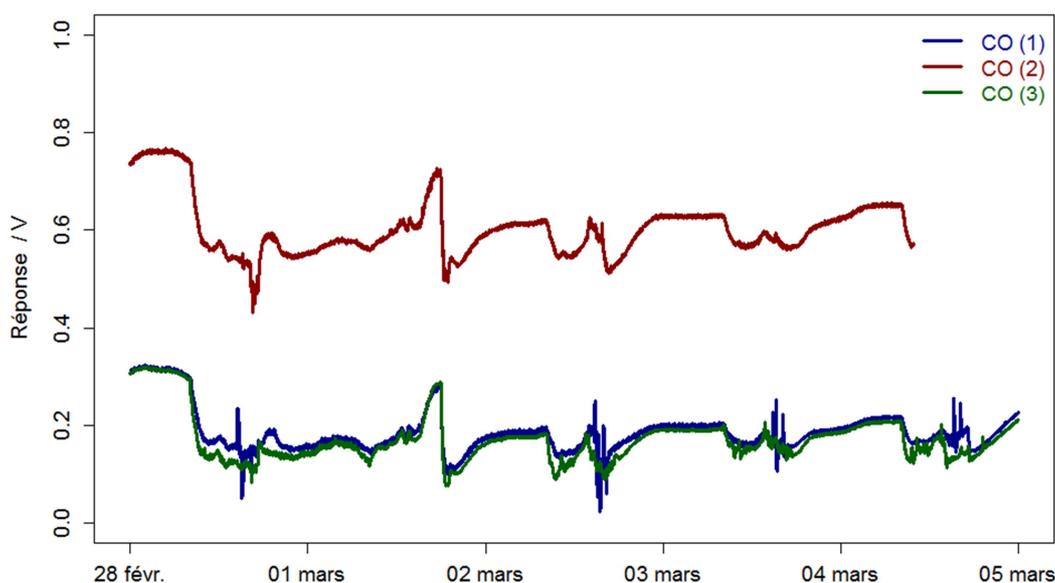
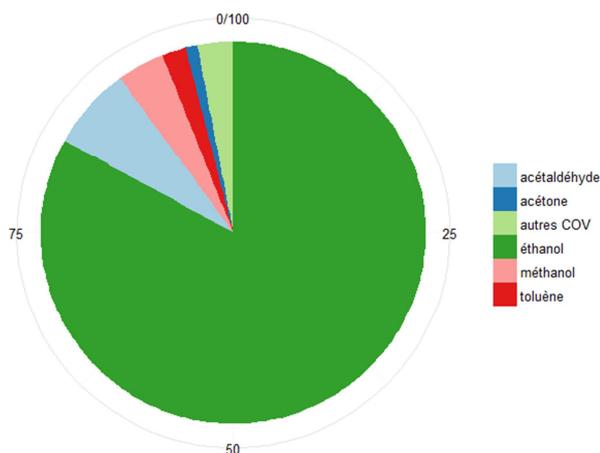
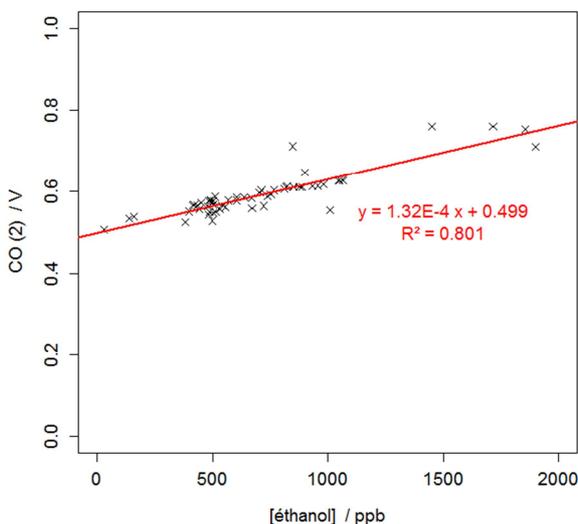


Figure V - 7 : Evolution temporelle de la réponse des capteurs CO-B4 durant la campagne intensive dans la salle de classe.



**Figure V - 8 : Proportion moyenne des principaux composés organiques volatils présents dans la salle de classe lors de la campagne intensive Mermaid 2015.**

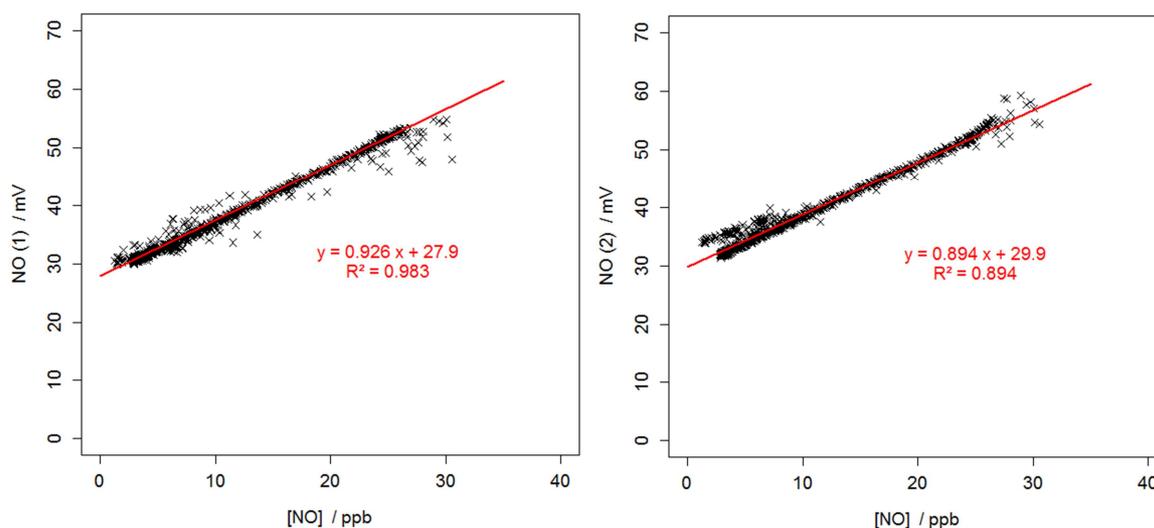
Nous avons ainsi comparé la réponse des capteurs CO-B4 avec la concentration en éthanol, mesurée par chromatographie en phase gaz avec un pas de temps de 90 min, et tout particulièrement celle du capteur CO (2) placé au niveau de la ligne de prélèvement au centre de la pièce (Figure V - 9). La réponse du capteur électrochimique est linéairement corrélée avec la concentration en éthanol mesurée, notamment dans la gamme de 500 à 1100 ppm où l'on retrouve une forte densité de mesures. D'après ces données, la sensibilité du capteur CO-B4 à l'éthanol est de 132 mV/ppm ce qui en fait un interférent majeur à forte concentration, qui n'est pourtant pas indiqué dans la liste des sensibilités croisées fournies par le constructeur. Il est néanmoins important de tempérer cet effet puisque nous nous trouvons dans des conditions anormales où la concentration moyenne en éthanol est de  $729 \pm 359$  ppb ce qui n'est pas le cas des autres COV (quelques dizaines de ppb). En effet, un capteur CO-B4 installé dans la pièce expérimentale IRINA n'a montré aucune réponse lors d'injections contrôlées de différents COV à des concentrations maximales de quelques centaines de ppb. On peut donc estimer que dans des conditions normales et en présence de monoxyde de carbone, l'interférence de l'éthanol serait négligeable.



**Figure V - 9 : Comparaison de la réponse du capteur CO (2) avec la concentration en éthanol mesurée par chromatographie en phase gaz.**

### b) Capteurs NO-B4

Comme pour le monoxyde de carbone, la quantité de monoxyde d'azote présente dans la salle de classe lors de cette campagne intensive était relativement faible, de l'ordre de quelques ppb. Néanmoins, un épisode de pollution extérieure important a engendré une augmentation significative de la concentration en NO dans la pièce (30 ppb) et également de la réponse des capteurs ( $57 \pm 3$  mV). Nous avons ainsi comparé la réponse des capteurs avec la concentration en NO mesurée au centre de la pièce durant cet épisode de pollution. Comme l'illustre la Figure V - 10, la réponse des capteurs électrochimiques destinés à la mesure du monoxyde d'azote évolue linéairement avec la concentration, avec une très bonne corrélation ( $R^2=0,983$  et  $R^2=0,894$ ). Ces droites d'étalonnage permettent d'estimer la sensibilité respective des capteurs NO (1) et NO (2) au monoxyde d'azote à 926 mV/ppm et 894 mV/ppm, ce qui est très différent de la valeur de 520 mV/ppm (Tableau III – 5) fournie par le constructeur. Alors que ces mêmes données stipulent un bruit de 15 ppb, notre dispositif a été en mesure de discriminer des variations de concentrations de l'ordre de 2 ppb. Ces capteurs sont donc des dispositifs suffisamment performants, fournissant une réponse cohérente avec les mesures de référence, et permettent d'estimer correctement l'évolution de la concentration en monoxyde d'azote en air intérieur.



**Figure V - 10 : Comparaison de la réponse des capteurs NO (1) et NO (2) avec la concentration en monoxyde d'azote mesurée par analyseur automatique.**

### c) Capteurs NO<sub>2</sub>-B4 et O<sub>3</sub>-B4

Dans ce paragraphe, nous traiterons simultanément le cas des capteurs électrochimiques destinés à la mesure du dioxyde d'azote et du capteur d'ozone placé au soufflage dans la salle de classe. En effet, comme l'indiquent les données constructeurs, ces deux capteurs possèdent une forte sensibilité croisée (Tableau III – 4). Au cours de la campagne Mermaid, les concentrations au centre de la pièce en NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>, provenant de l'extérieur, et donc non nulles uniquement lors du fonctionnement de la ventilation double flux, étaient en moyenne respectivement de  $1,5 \pm 0,9$  ppb et  $12 \pm 4$  ppb, pour une concentration maximal de 5 ppb de NO<sub>2</sub> et 21,9 ppb d'ozone. La concentration en ozone était alors plus importante que celle en dioxyde d'azote, on estime alors le ratio moyen  $[O_3]/[NO_2]$  à 6 au centre de la pièce et à 9 au soufflage. Néanmoins, des injections contrôlées en NO<sub>2</sub>

ont été réalisées dans la salle de classe et ont ainsi permis de mettre en évidence la corrélation entre la réponse des capteurs et la concentration en NO<sub>2</sub>. L'évolution temporelle de la réponse de ces capteurs, au cours de la campagne intensive, est illustrée et détaillée dans le Chapitre 6 (partie II.1. Figure VI – 8).

La comparaison de la réponse des capteurs NO<sub>2</sub>-B4 et O<sub>3</sub>-B4 avec la concentration en dioxyde d'azote et ozone mesurée par les analyseurs automatiques est effectuée, d'une part, par des régressions linéaires de type  $R = a_{NO_2} \cdot x + c$  ou  $R = b_{O_3} \cdot x + c$  et, d'autre part, par des régressions multilinéaires de type  $R = a'_{NO_2} \cdot x + b'_{O_3} \cdot x + c'$  ; où R représente la réponse du capteur, a<sub>NO<sub>2</sub></sub> et b<sub>O<sub>3</sub></sub> les coefficients de corrections associés respectivement aux analyseurs de dioxyde d'azote et d'ozone, x la concentration et c l'ordonnée à l'origine.

Nous avons, dans un premier temps, caractérisé la relation entre la réponse de ces quatre capteurs et la concentration mesurée en excès de dioxyde d'azote, lors d'une injection de 150 ppb de NO<sub>2</sub> dans la salle de classe. Les paramètres des différentes régressions sont présentés dans le Tableau V - 6. La réponse des capteurs est très fortement corrélée avec la concentration en NO<sub>2</sub> mesurée puisque les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,90. La sensibilité des capteurs NO<sub>2</sub> (1) et NO<sub>2</sub> (2) est sensiblement similaire (0,541 et 0,499 mV/ppb) et est supérieure à la sensibilité du capteur situé au soufflage (0,296 mV/ppb), qui elle est plus proche de la sensibilité indiquée par le constructeur (309 mV/ppm). Par contre, le capteur d'ozone montre une sensibilité de 0,324 mV/ppb, équivalente à la sensibilité des capteurs NO<sub>2</sub> vis-à-vis du dioxyde d'azote. Ceci qui caractérise la forte interférence entre ces deux oxydants auprès de la surface sensible de ce type de capteurs.

**Tableau V - 6 : Paramètres des régressions linéaires et multilinéaires pour la calibration des capteurs NO<sub>2</sub>-B4 et O3-B4 en excès de NO<sub>2</sub>.**

Capteur	a <sub>NO<sub>2</sub></sub> (mV/ppb)	b <sub>O<sub>3</sub></sub> (mV/ppb)	c (mV)	R <sup>2</sup>	Erreur d'estimation (mV)
<b>Régressions linéaires</b>					
NO <sub>2</sub> -B4 (1)	0,541 ± 0,005		7,00 ± 0,51	0,991	1,27
NO <sub>2</sub> -B4 (2)	0,499 ± 0,004		- 13,05 ± 0,42	0,993	1,04
NO <sub>2</sub> -B4 (3)	0,296 ± 0,004		13,18 ± 0,45	0,984	1,14
O3-B4	0,324 ± 0,008		16,79 ± 0,98	0,941	2,48
<b>Régressions multilinéaires</b>					
NO <sub>2</sub> -B4 (1)	0,532 ± 0,008	0,435 ± 0,324	4,08 ± 0,31	0,991	1,27
NO <sub>2</sub> -B4 (2)	0,489 ± 0,007	0,443 ± 0,264	- 16,01 ± 1,82	0,993	1,03
NO <sub>2</sub> -B4 (3)	0,270 ± 0,012	0,639 ± 0,279	13,25 ± 0,45	0,985	1,12
O3-B4	0,262 ± 0,026	1,546 ± 0,603	16,95 ± 0,96	0,944	2,42

En tenant compte cette fois de la concentration en ozone, qui était relativement faible (6,8 ± 2,3 ppb) lors de cette injection, la régression multilinéaire effectuée sur la réponse des différents capteurs ne modifie pas significativement la valeur du coefficient de corrélation a<sub>NO<sub>2</sub></sub>, puisque le dioxyde d'azote est en large excès par rapport à l'ozone et est donc le composé qui interagit le plus avec la surface des capteurs. En effet, la valeur du coefficient a<sub>NO<sub>2</sub></sub> ne varie que de 0,01 mV/ppb pour les capteurs NO<sub>2</sub> (1) et NO<sub>2</sub> (2), ce qui confirme l'exactitude des paramètres obtenus à partir de la

régression linéaire. Par contre, ce coefficient diminue respectivement de 9 % et 19 % pour les capteurs NO<sub>2</sub> (3) et O<sub>3</sub> lorsque l'on considère une régression multilinéaire. L'écart type élevé sur l'estimation du coefficient b<sub>O<sub>3</sub></sub> confirme que la concentration en ozone impacte peu la réponse des différents capteurs lors de l'injection de NO<sub>2</sub>.

Nous cherchons maintenant à évaluer la sensibilité de ces mêmes capteurs à l'ozone. Bien qu'il n'y ait pas eu d'injection dans la pièce, nous nous sommes placés dans des conditions où ce dernier était en excès par rapport à NO<sub>2</sub>. Les paramètres des régressions linéaires et multilinéaires, réalisées dans ces conditions, sont présentés dans le Tableau V - 7. Une nouvelle fois, la réponse des capteurs électrochimiques est linéairement corrélée à la concentration en ozone mesurée (R<sup>2</sup>>0,85). Comme pour la comparaison avec les mesures de NO<sub>2</sub>, on obtient une sensibilité à l'ozone équivalente pour les capteurs NO<sub>2</sub> (1) et NO<sub>2</sub> (2) par régression linéaire, qui est 25 % plus faible que leur sensibilité au dioxyde d'azote. Par contre, la sensibilité du capteur NO<sub>2</sub> (3) à l'ozone, de 0,497 mV/ppb, est plus importante et est même supérieure à sa sensibilité estimée pour NO<sub>2</sub> (0,296 mV/ppb). A l'inverse, celle du capteur O<sub>3</sub>-B4 est plus faible, ce qui une nouvelle fois montre la forte compétition entre les deux oxydants pour lesquels ces deux types de capteurs sont équitablement sensibles. Les résultats mettent également en évidence le fait que les capteurs NO<sub>2</sub>-B4 sont plus sensibles que le capteur O<sub>3</sub>-B4 aussi bien en présence de dioxyde d'azote que d'ozone. En tenant compte de la concentration en dioxyde d'azote, les régressions multilinéaires permettent d'augmenter la valeur du coefficient de corrélation et donc d'améliorer la calibration de la réponse des capteurs. De même, ce type de régression ajuste la valeur des coefficients b<sub>O<sub>3</sub></sub>, qui restent néanmoins dans le même ordre de grandeur que les valeurs fournies par les régressions linéaires, bien que les coefficients associés à la concentration en NO<sub>2</sub> soient très hétérogènes.

**Tableau V - 7 : Paramètres des régressions linéaires et multilinéaires pour la calibration des capteurs NO<sub>2</sub>-B4 et O<sub>3</sub>-B<sub>4</sub> en léger excès d'O<sub>3</sub>.**

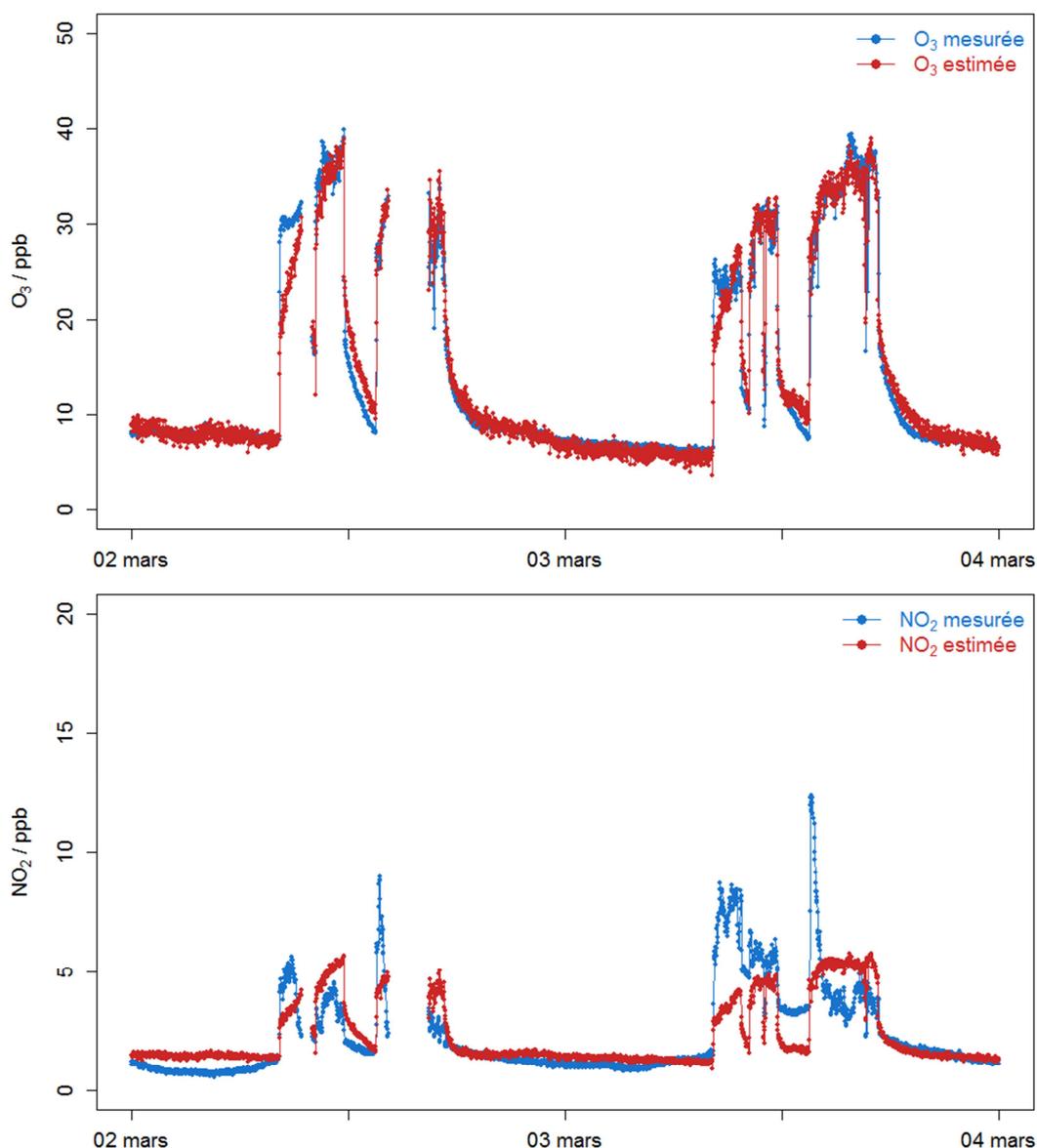
Capteur	a <sub>NO<sub>2</sub></sub> (mV/ppb)	b <sub>O<sub>3</sub></sub> (mV/ppb)	c (mV)	R <sup>2</sup>	Erreur-type (mV)
<b>Régressions linéaires</b>					
NO <sub>2</sub> -B4 (1)		0,387 ± 0,008	1,51 ± 0,10	0,868	0,55
NO <sub>2</sub> -B4 (2)		0,395 ± 0,006	- 19,92 ± 0,07	0,934	0,38
NO <sub>2</sub> -B4 (3)		0,497 ± 0,007	1,36 ± 0,13	0,945	1,18
O <sub>3</sub> -B4		0,211 ± 0,005	- 19,70 ± 0,09	0,853	0,86
<b>Régressions multilinéaires</b>					
NO <sub>2</sub> -B4 (1)	0,163 ± 0,014	0,306 ± 0,010	1,78 ± 0,09	0,906	0,46
NO <sub>2</sub> -B4 (2)	0,040 ± 0,012	0,374 ± 0,008	- 19,85 ± 0,07	0,937	0,37
NO <sub>2</sub> -B4 (3)	1,012 ± 0,049	0,404 ± 0,006	0,53 ± 0,09	0,976	0,78
O <sub>3</sub> -B4	- 0,267 ± 0,052	0,236 ± 0,007	- 19,48 ± 0,10	0,864	0,83

La sensibilité des capteurs NO<sub>2</sub>-B4 et O<sub>3</sub>-B4 au dioxyde d'azote et à l'ozone a ainsi été mise en évidence. On constate une bonne précision des capteurs et une forte linéarité avec les concentrations mesurées par des analyseurs de référence. Cependant, ces différents capteurs sont peu sélectifs et présentent des sensibilités équivalentes aux deux oxydants, ce qui altère significativement l'interprétation des signaux et les concentrations potentiellement estimées par ces

capteurs dans des environnements où les deux composés sont présents. Il est donc judicieux d'estimer les concentrations en dioxyde d'azote et en ozone à partir du couple de capteur NO<sub>2</sub>-B4/O<sub>3</sub>-B4 situé au soufflage, seul module contenant un capteur d'ozone. La réponse de ces capteurs étant linéairement corrélée avec la concentration des deux oxydants nous avons réalisé une estimation de la concentration de ces composés par régression multilinéaire sur la période du 02 au 04 Mars 2015 (Figure V - 11), dont les paramètres sont présentés dans le Tableau V - 8.

**Tableau V - 8 : Paramètres des régressions multilinéaires destinées à l'estimation de la concentration en NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> à partir de la réponse du capteur NO<sub>2</sub>-B4 (3) et du capteur O<sub>3</sub>-B4.**

Concentration	a <sub>NO<sub>2</sub></sub> (ppb/mV)	b <sub>O<sub>3</sub></sub> (ppb/mV)	c (ppb)	R <sup>2</sup>	Erreur-type (ppb)
O <sub>3</sub> estimée	1,919 ± 0,010	0,138 ± 0,014	-0,07 ± 0,31	0,951	2,26
NO <sub>2</sub> estimée	0,235 ± 0,006	0,071 ± 0,008	1,51 ± 0,18	0,516	1,31



**Figure V - 11 : Comparaison de l'évolution temporelle des concentrations en O<sub>3</sub> et NO<sub>2</sub> estimées à partir des capteurs électrochimiques et des concentrations mesurées par les analyseurs automatiques.**

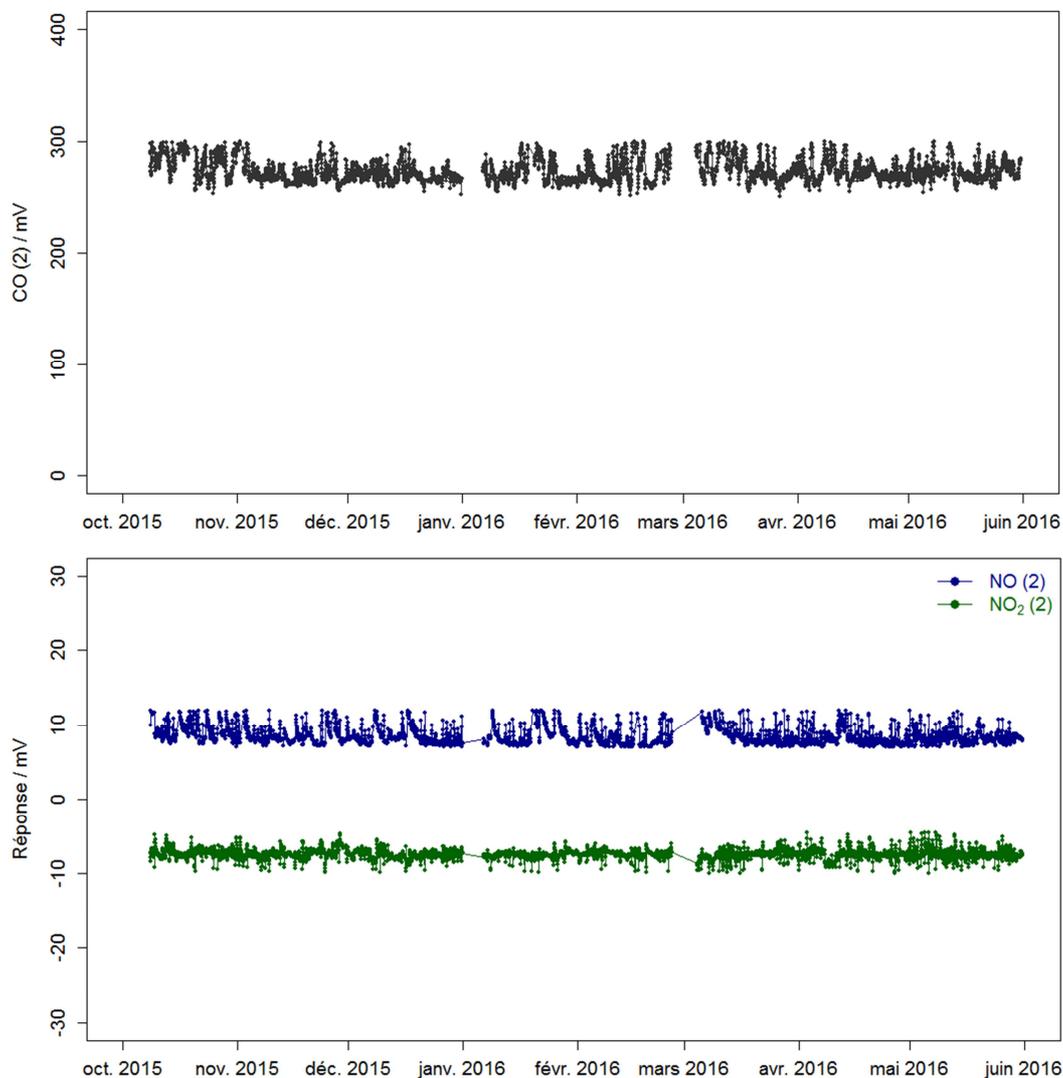
La Figure V - 11 illustre la comparaison de l'évolution temporelle, durant deux jours, des concentrations en ozone et en dioxyde d'azote estimées à partir de la réponse des capteurs NO<sub>2</sub>-B4 et O<sub>3</sub>-B4 et les concentrations mesurées par les analyseurs de référence. L'estimation de la concentration en ozone est fortement corrélée avec la concentration mesurée ( $R^2=0,951$ ) pour une erreur d'estimation de 2,3 ppb. En effet, comme le montre la Figure V - 11, la concentration estimée est très proche de la concentration mesurée, puisque l'on constate une bonne représentation des différents plateaux. Les écarts les plus importants se situent lors de l'augmentation de la concentration (le 02 et 03 Mars à 08h00). Ce modèle permet d'estimer la concentration en ozone avec une précision de 10 % dans les conditions de la campagne intensive, ce qui illustre les performances de ce type de capteurs. A l'inverse, la concentration en dioxyde d'azote estimée à l'aide de ces deux capteurs ne permet pas de rendre compte des variations de concentration en NO<sub>2</sub> mesurées dans la salle de classe. En effet, la différence entre les valeurs réelles et estimées est parfois supérieure à 50 %, le coefficient de corrélation est de même faible ( $R^2=0,516$ ). En effet, le profil de la concentration en NO<sub>2</sub> estimée est plus proche des variations visibles sur le profil de l'ozone, ce qui suggère qu'il est difficilement possible de décorrélérer la part du signal associée à NO<sub>2</sub> de celle associée à O<sub>3</sub>. Cette différence peut également s'expliquer par la forte dominance de l'ozone par rapport au dioxyde d'azote dans ces conditions, ainsi que par la juxtaposition des variations de concentration de ces deux composés qui reflètent l'apport de polluants extérieurs dans la salle de classe.

Bien que ces deux capteurs montrent une bonne corrélation linéaire avec les concentrations mesurées vis-à-vis d'un composé en large excès, l'interférence entre l'ozone et le dioxyde d'azote, pour lesquels les deux capteurs ont des sensibilités équivalentes, ne permet pas une interprétation correcte du signal. Cette corrélation est la principale limitation à l'exploitation des capteurs individuellement. On peut cependant préciser que dans la nouvelle et récente version de ses capteurs, non testée dans ce travail, Alphasense installe un filtre à ozone sur les capteurs de type NO<sub>2</sub>-B42F pour la mesure du dioxyde d'azote alors que les capteurs de type OX-B421 permettent de détecter la quantité d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub>. La mesure d'ozone est alors effectuée par différence entre le signal du capteur OX-B421 et NO<sub>2</sub>-B42F.

### II.2.3. Evolution long terme du signal

Un dispositif de capteurs spécifiques contenant un capteur CO-B4, un capteur NO-B4 et un capteur NO<sub>2</sub>-B4 a été installé au centre de la pièce expérimentale IRINA afin de réaliser des mesures continues sur une longue durée (plusieurs mois). IRINA a été développée afin d'être relativement étanche avec un taux de renouvellement de l'air faible ( $0,30 \pm 0,10 \text{ h}^{-1}$ ) ce qui réduit les échanges d'air avec l'extérieur et donc l'apport de polluants comme le monoxyde de carbone, le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote. C'est pourquoi les variations du signal de ces capteurs électrochimiques sont relativement faibles dans ces conditions. La dérive de la sensibilité de ces capteurs n'a donc pas été mise en évidence puisque des injections contrôlées de ces composés n'ont pas été réalisées dans IRINA. Par contre, il est possible d'évaluer la dérive de la ligne de base de ces différents capteurs, la ligne de base est considérée comme la réponse des capteurs sous air ambiant lorsqu'il n'y a pas d'injections de composés dans la pièce, ni de phénomènes de pollution entraînant une augmentation importante de la réponse des capteurs. La Figure V - 12 illustre l'évolution de la

ligne de base des capteurs CO-B4, NO-B4 et NO<sub>2</sub>-B4 installés dans la pièce expérimentale durant 8 mois de fonctionnement, moyennée sur un pas de temps d'une heure.



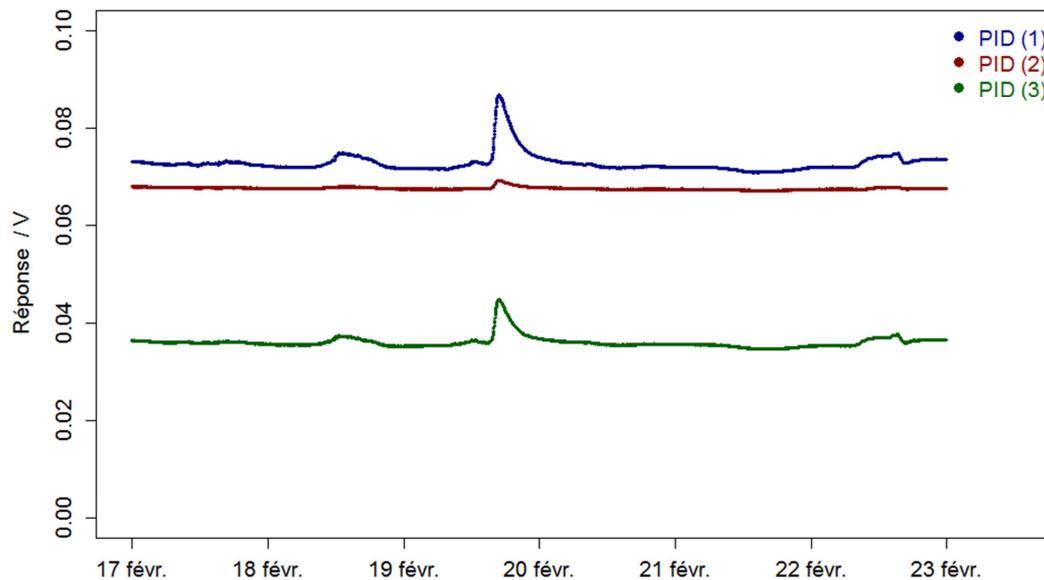
**Figure V - 12 : Evolution longue durée de la ligne de base des capteurs électrochimiques CO-B4, NO-B4 et NO<sub>2</sub>-B4 installés dans la pièce expérimentale IRINA.**

Nous n'observons pas de dérive nette de la ligne de base durant cette période, mais une tendance a cependant été établie par régression linéaire, et une variation annuelle a été calculée à partir de la pente de ces régressions. On estime ainsi que la ligne de base du capteur CO-B4 diminue de 4 mV en un an, celle du capteur NO-B4 diminue de 2,3 mV alors que celle du NO<sub>2</sub>-B4 augmente de 0,1 mV. Si l'on considère la sensibilité du capteur NO (2) établie lors de la campagne Mermaid (0,894 mV/ppb), cette variation de la ligne de base correspond à une dérive du zéro de 2,6 ppb/an ce qui reste négligeable. Dans cette étude, la dérive de la ligne de base de ces capteurs électrochimiques est faible sur une période de plusieurs mois, ce qui caractérise la stabilité de ce type de capteurs.

## II.3. Capteurs PID-AH

### II.3.1. Reproductibilité des capteurs

La première phase de la campagne de mesure d'une salle de classe a permis une comparaison des trois capteurs PID-AH utilisés par la suite des mesures intensives. La Figure V - 13 montre ainsi l'évolution de la réponse de ces trois capteurs sur 5 jours d'acquisition. Sur cette période la ligne de base des capteurs est différente mais est relativement stable avec une réponse moyenne de  $72,9 \pm 2,2$  mV du PID (1), de  $67,8 \pm 0,3$  mV du PID (2) et de  $36,0 \pm 1,3$  mV du PID(3). On distingue trois événements bien distincts (le 18/02 entre 8h et 18h30 ; le 19/02 entre 14h et 20h ; le 22/02 entre 8h et 17h) lors de cette période avec des amplitudes très variables d'un capteur à l'autre (de 4 à 16 mV) : les trois capteurs ont donc une sensibilité différente. La comparaison de la réponse de ces capteurs a également été effectuée par régression linéaire, dont les paramètres sont reportés dans le Tableau V - 9. On note tout d'abord la bonne corrélation entre les différents capteurs puisque le coefficient de corrélation est supérieur à 0,90. Les pentes obtenues sont cependant très variables, elles sont comprises entre 0,127 et 7,092. Ces trois capteurs PID ont donc des sensibilités très différentes bien qu'ils soient correctement corrélés, le capteur PID (1) est le plus sensible, le capteur PID (3) est 10 % moins sensible que ce dernier, alors que le capteur PID (2) est deux fois moins sensible. Il sera donc indispensable de prendre en compte ce facteur dans l'interprétation et la correction des signaux des capteurs PID.



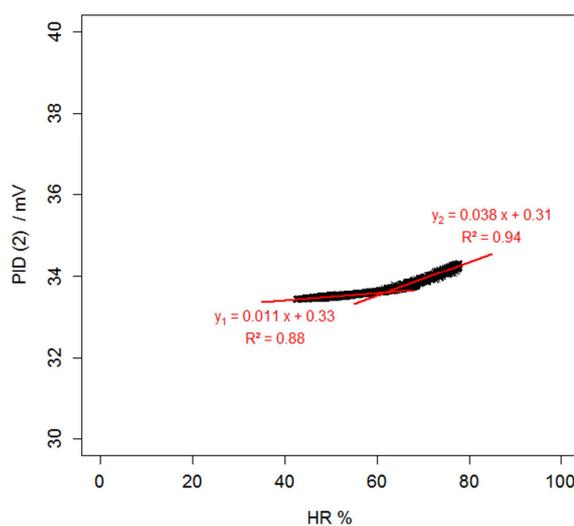
**Figure V - 13 : Comparaison du signal des trois détecteurs PID dans la salle de classe pendant la phase d'inter-comparaison de la campagne Mermaid.**

**Tableau V - 9 : Paramètres des régressions linéaires pour la comparaison des trois capteurs PID-AH.**

		PID-AH (1)	PID-AH (2)	PID-AH (3)
PID-AH (1)	pente		0,127 ± 0,001	0,621 ± 0,001
	ordonnée origine (mV)		58,47 ± 0,01	- 9,33 ± 0,05
	R <sup>2</sup>		0,903	0,991
PID-AH (2)	pente	7,092 ± 0,027		4,430 ± 0,017
	ordonnée origine (mV)	- 407 ± 1,85		- 264 ± 1,15
	R <sup>2</sup>	0,903		0,905
PID-AH (3)	pente	1,595 ± 0,002	0,204 ± 0,001	
	ordonnée origine (mV)	15,54 ± 0,065	60,41 ± 0,028	
	R <sup>2</sup>	0,991	0,905	

### II.3.2. Effet de l'humidité relative

Au cours de la campagne Mermaid, aucune influence des paramètres environnementaux n'a été mise en évidence. En effet, l'humidité relative à l'intérieur de la salle de classe était comprise entre 15,5 et 44,8 %HR (moyenne à 30,8 %HR) et n'a montré aucun effet sur la réponse des capteurs PID. Le taux d'humidité à l'intérieur de la pièce expérimentale IRINA était toutefois plus important avec des variations comprises entre 40 et 60 %HR, et ont atteint 80 % HR lorsque le mur végétal était présent dans la pièce (Chapitre 6 I.1.). Dans ces conditions, une relation entre les variations de la réponse du capteur PID (2), installé au centre d'IRINA, correspondantes aux mesures sous air ambiant, et l'augmentation de l'humidité relative mesurée par les sondes KIMO a été établie (Figure V - 14). On distingue ainsi une variation non linéaire de la réponse du détecteur de 3 mV entre une humidité relative de 40 % et une humidité de 80 %. Ces variations peuvent être dissociées en deux parties : une faible influence de l'humidité, de  $11 \cdot 10^{-3}$  mV/% est observée pour RH entre 40 et 60 %, alors qu'une augmentation plus importante, de  $38 \cdot 10^{-3}$  mV/%, est observée lorsque le taux d'humidité dépasse 60%.



**Figure V - 14 : Influence de l'humidité relative sur la réponse du capteur PID (2) entre 40 et 80 % dans IRINA.**

### II.3.3. Comparaison du signal avec les analyseurs de référence

Lors de la campagne de mesures intensives Mermaid en 2015, les trois capteurs PID-AH ont été installés au centre de la pièce à mi-hauteur, au sol et sous la bouche de soufflage dans la salle de classe. Durant cette période, les capteurs ont mesurés les variations de concentration en composés organiques volatils, l'évolution temporelle des capteurs PID au cours de cette campagne est illustrée et détaillée dans le Chapitre 6 (II.1. Figure VI – 9). Nous avons ainsi observé des fluctuations de la réponse de ces trois capteurs comprises entre 2 mV et 10 mV, par rapport à leur ligne de base, que nous comparons aux mesures réalisées à l'aide d'instruments de référence. La composition de l'air en COV est principalement constituée d'éthanol (à 80%), d'acétaldéhyde, d'acétone, de toluène et de méthanol, comme nous l'avons montré dans la Figure V - 8. Il est donc important de comparer le signal des capteurs PID avec la concentration de ces 5 COV au cours de la campagne intensive. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 3, la sensibilité des détecteurs de type PID varie en fonction du COV détecté. La sensibilité à un composé donné est comparée à la sensibilité du PID à l'isobutène qui est utilisé comme référence, un facteur de correction est alors déterminé (Tableau III – 6). Les PID équipés de lampes à 10,6 eV sont plus sensibles au toluène et à l'acétone qu'à l'isobutène, avec des sensibilités relatives respectives de 140 % et 200 %. A l'inverse, ces capteurs sont moins sensibles à l'éthanol (10 %) et à l'acétaldéhyde (21 %) et sont très peu sensibles au méthanol (1 %). A partir des facteurs de corrections de ces différents composés et de leurs concentrations mesurées par chromatographie en phase gaz, avec une résolution temporelle de 90 min, une concentration totale en équivalent isobutène a été calculée, allant de 47 ppb à 284 ppb.

La réponse des capteurs PID est linéairement corrélée à cette concentration équivalente en isobutène, comme l'illustre la Figure V - 15, avec un coefficient de corrélation de 0,77. La dispersion des mesures, observée entre 100 et 180 ppb d'isobutène, peut être attribuée à une faible précision des capteurs PID mais peut également être liée au calcul de concentration pour lequel la troncature à 5 composés ainsi que la valeur des coefficients de correction pourraient induire une erreur. Malgré tout, nous trouvons une bonne corrélation de la réponse avec cette concentration estimée à partir de mesure par chromatographie en phase gaz.

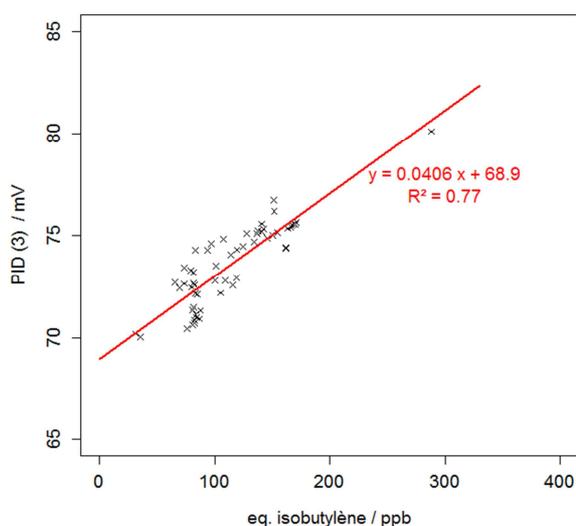
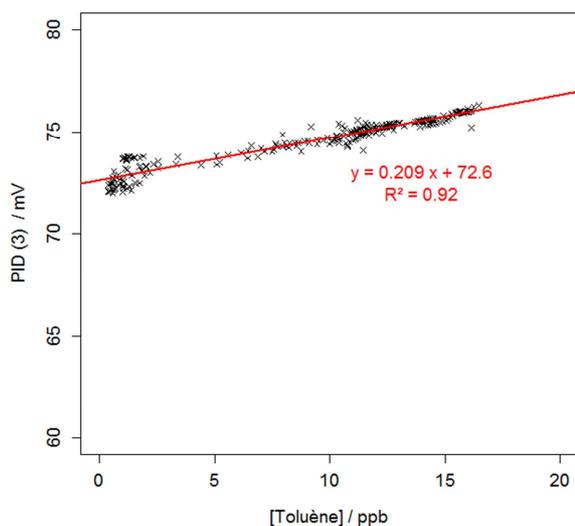


Figure V - 15 : Relation entre la réponse du capteur PID (3) et la concentration en équivalent isobutène des composés organiques volatils mesurée par chromatographie en phase gaz.

Le toluène est le composé organique non-oxygéné majoritaire mesuré dans l'air de la salle de classe, avec des concentrations qui varient entre 0 et 15,4 ppb. Il présente, de même, un profil temporel semblable aux autres COV oxygénés tels que l'éthanol et l'acétaldéhyde. Comme les PID sont très sensibles au toluène, nous avons comparé la réponse de ces derniers à la concentration en toluène mesurée par un analyseur de BTEX, qui octroie également une meilleure résolution temporelle (15 min). Cette comparaison est présentée sur la Figure V - 16. Elle met en évidence la forte corrélation entre la concentration en toluène et la réponse des capteurs PID ( $R^2=0,92$ ) au cours de cette campagne de mesure. Bien que la dispersion des points soit plus importante à faible concentration (<4 ppb), on note une très bonne résolution à plus haute concentration qui permet une estimation de celle-ci au ppb près. Cette relation met en évidence la forte sensibilité des PID au toluène ainsi que leurs performances pour la mesure de COV à faibles teneurs dans les environnements intérieurs. En se basant sur cette comparaison, nous pourrions conclure que la réponse des capteurs PID est essentiellement influencée par les variations de concentration en toluène dans la pièce, il faut toutefois ne pas négliger la présence des autres COV et notamment la forte teneur en éthanol. On pourrait à partir de cette courbe de calibration (Figure V - 16), estimer la sensibilité du PID (3) au toluène à 0,209 mV/ppb, ce qui correspond à une sensibilité de 105 mV/ppm en équivalent isobutène, bien supérieure à la valeur indiquée par le constructeur (20 mV/ppm). La sensibilité du PID (1) est de même estimée à 118 mV/ppm et celle du PID (2) à 70 mV/ppm ce qui confirme les différences de sensibilités entre ces trois capteurs, constatées précédemment.

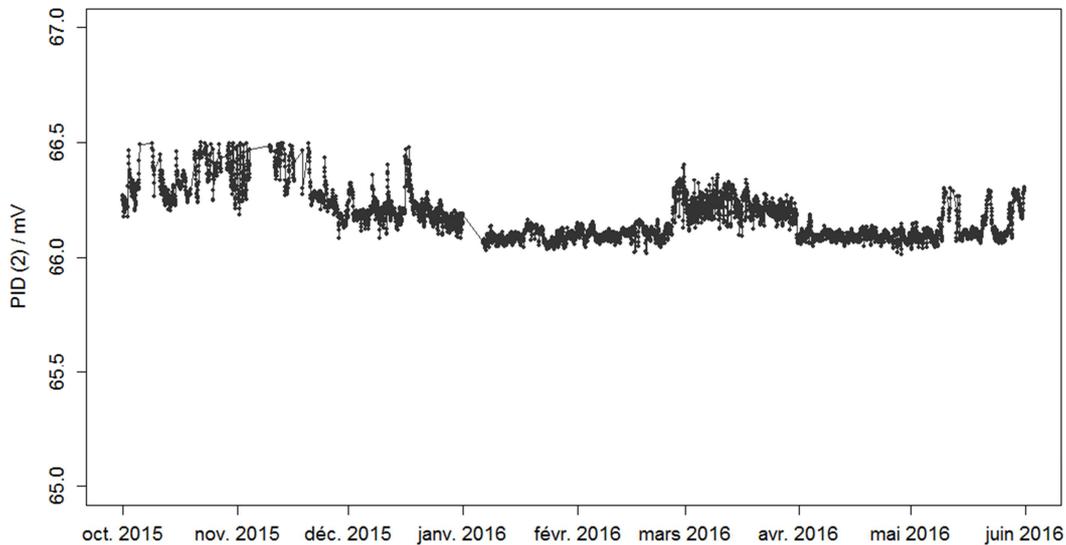


**Figure V - 16 : Relation entre la réponse du capteur PID (3) et la concentration en équivalent toluène, mesurée par un analyseur BTEX.**

#### II.3.4. Evolution long terme du signal

De la même façon que pour les capteurs électrochimiques, la dérive de la ligne de base du capteur PID (2) installé dans IRINA a été évaluée sur une période de 8 mois. Cette évolution, moyennée par heure, est illustrée sur la Figure V - 17. La ligne de base varie entre 66,1 et 66,5 mV durant cette période. On distingue alors des fluctuations importantes de la ligne de base au cours du temps, qui subit un offset irrégulier sur des périodes de 30 à 80 jours. On observe de plus, des changements de bruit du signal au cours de ces différentes période, en effet, le bruit du signal est

plus faible en Janvier 2016 qu'en Mars 2016, par exemple. Ce comportement peut traduire une dérive électronique du système, entraînant une modification du signal des PID, puisque les changements observés se produisent à la suite d'un arrêt intempestif du dispositif.



**Figure V - 17 : Evolution longue durée de la ligne de base du capteur PID-AH (2) installé dans la pièce expérimentale IRINA.**

### III. Caractérisation des capteurs semi-conducteurs

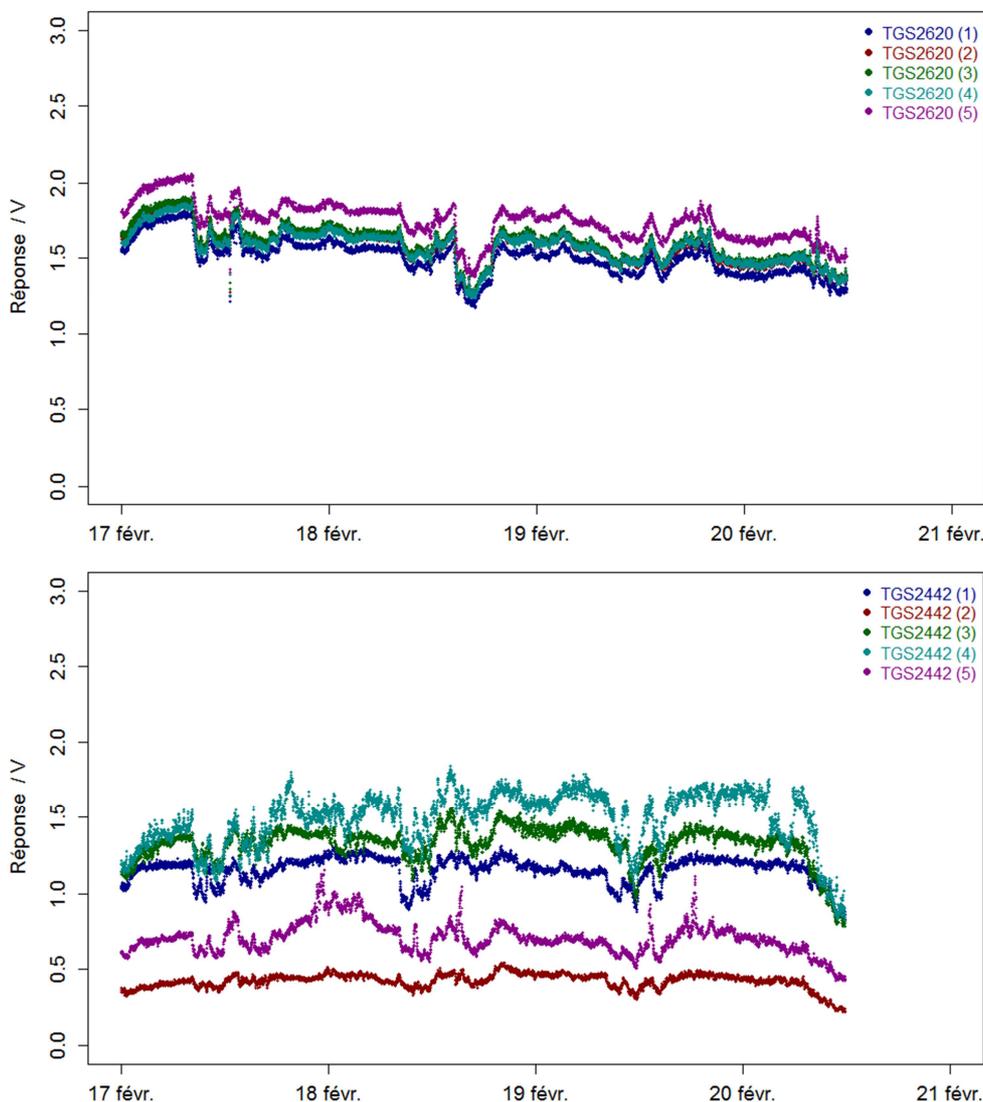
Après avoir analysé le comportement des capteurs NDIR, spécifiques et PID en environnement intérieur et dans des conditions réelles d'utilisation, nous focaliserons notre étude sur les capteurs non-spécifiques à oxydes métalliques semi-conducteurs dans les paragraphes suivants. Les six principaux capteurs, utilisés dans cette thèse et montés sur cinq modules Waspnote, seront comme les précédents intercomparés dans un premier temps. Nous caractériserons ensuite l'influence de l'humidité et de la température sur la réponse de ces différents capteurs. Dans une autre partie, le comportement des capteurs semi-conducteurs en présence de polluants gazeux sera discuté, aussi bien lors d'injections de composés seuls, essentiellement des COV où nous privilégions les expériences réalisées dans la pièce expérimentale IRINA, que lors d'injections de mélanges de COV (matrices ETAPE, Tableau IV - 1). Enfin l'évolution long terme du signal de ces différents capteurs non-spécifiques, caractérisée dans IRINA, sera présentée.

#### III.1. Reproductibilité des capteurs semi-conducteurs

La première étape de caractérisation des capteurs semi-conducteurs concerne la comparaison du signal de chacun des capteurs de même nature. Cette comparaison est nécessaire afin d'estimer la bonne reproductibilité entre les différents capteurs que nous utilisons. Elle permet, le cas échéant, une correction de la réponse de ces derniers pour une meilleure interprétation lors du déploiement de plusieurs dispositifs à des localisations différentes. Comme cela a été le cas pour les capteurs spécifiques, cette étape a été réalisée en amont de la campagne intensive Mermaid. Pour rappel,

cinq modules Waspnote « standards » composés chacun de six capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs de type TGS2442 (CO), TGS2602 (COV, odeurs), TGS2620 (alcools, vapeurs de solvant), TGS4161 (CO<sub>2</sub>), MICS2610 (O<sub>3</sub>) et MICS2710 (NO<sub>2</sub>) ont été utilisés. La comparaison de la réponse des différents capteurs s'effectue par régressions linéaires. L'intégralité des courbes est disponible en Annexe 2.

Afin d'illustrer ces différents comparaisons, nous prenons pour exemple le cas des capteurs TGS2620 (alcools) et TGS2442 (CO) dont l'évolution temporelle de la réponse des capteurs est présentée sur la Figure V - 18. Les paramètres des régressions linéaires, effectuées sur ces deux types de capteurs, sont quant à eux présentés dans le Tableau V - 10 et le Tableau V - 11.



**Figure V - 18 : Evolution temporelle des signaux des cinq capteurs TGS2620 et TGS2442 dans la salle de classe pendant la phase d'inter comparaison de la campagne Mermaid.**

**Tableau V - 10 : Paramètres des régressions linéaires pour la comparaison des cinq capteurs TGS2620.**

		TGS2620 (1)	TGS2620 (2)	TGS2620 (3)	TGS2620 (4)	TGS2620 (5)
TGS2620 (1)	pente		1,004 ± 0,002	1,023 ± 0,002	0,955 ± 0,002	1,056 ± 0,002
	ordonnée origine (mV)		65,7 ± 2,5	63,3 ± 2,8	138,3 ± 2,9	155,5 ± 2,4
	R <sup>2</sup>		0,987	0,984	0,980	0,989
TGS2620 (2)	pente	0,983 ± 0,002		1,015 ± 0,002	0,947 ± 0,002	1,044 ± 0,002
	ordonnée origine (mV)	- 45,1 ± 2,5		3,9 ± 2,6	82,9 ± 2,8	98,0 ± 2,6
	R <sup>2</sup>	0,9871		0,988	0,984	0,988
TGS2620 (3)	pente	0,962 ± 0,002	0,973 ± 0,002		0,927 ± 0,002	1,022 ± 0,002
	ordonnée origine (mV)	- 36,9 ± 2,8	15,7 ± 2,5		89,7 ± 2,9	106,5 ± 2,9
	R <sup>2</sup>	0,984	0,988		0,982	0,985
TGS2620 (4)	pente	1,026 ± 0,003	1,038 ± 0,002	1,059 ± 0,003		1,091 ± 0,002
	ordonnée origine (mV)	- 112,0 ± 3,3	- 60,2 ± 3,0	- 66,2 ± 3,2		24,8 ± 3,2
	R <sup>2</sup>	0,980	0,984	0,982		0,984
TGS2620 (5)	pente	0,937 ± 0,002	0,946 ± 0,002	0,964 ± 0,002	0,901 ± 0,002	
	ordonnée origine (mV)	- 128,9 ± 2,5	- 73,6 ± 2,6	- 78,9 ± 3,0	3,7 ± 2,9	
	R <sup>2</sup>	0,989	0,988	0,985	0,984	

**Tableau V - 11 : Paramètres des régressions linéaires pour la comparaison des cinq capteurs TGS2442.**

		TGS2442 (1)	TGS2442 (2)	TGS2442 (3)	TGS2442 (4)	TGS2442 (5)
TGS2442 (1)	pente		0,442 ± 0,005	1,031 ± 0,013	0,154 ± 0,020	0,921 ± 0,011
	ordonnée origine (mV)		- 84,1 ± 5,8	134,8 ± 154,8	-280,1 ± 23,8	-358,1 ± 12,3
	R <sup>2</sup>		0,604	0,564	0,524	0,598
TGS2442 (2)	pente	0,137 ± 0,016		2,249 ± 0,013	3,054 ± 0,030	1,477 ± 0,021
	ordonnée origine (mV)	527,2 ± 6,7		366,8 ± 5,3	188,5 ± 12,9	76,2 ± 8,9
	R <sup>2</sup>	0,604		0,868	0,673	0,497
TGS2442 (3)	pente	0,547 ± 0,007	0,386 ± 0,002		1,308 ± 0,012	0,548 ± 0,009
	ordonnée origine (mV)	429,4 ± 9,1	- 85,4 ± 3,2		- 242,9 ± 7,3	- 21,4 ± 9,9
	R <sup>2</sup>	0,564	0,868		0,719	0,399
TGS2442 (4)	pente	0,342 ± 0,005	0,220 ± 0,002	0,549 ± 0,005		0,308 ± 0,007
	ordonnée origine (mV)	644,8 ± 6,9	97,9 ± 3,3	506,3 ± 7,2		246,7 ± 9,9
	R <sup>2</sup>	0,525	0,673	0,719		0,299
TGS2442 (5)	pente	0,649 ± 0,008	0,336 ± 0,005	0,728 ± 0,013	0,973 ± 0,021	
	ordonnée origine (mV)	697 ± 5,3	188,7 ± 3,4	811,4 ± 10,0	803,4 ± 14,9	
	R <sup>2</sup>	0,598	0,497	0,399	0,299	

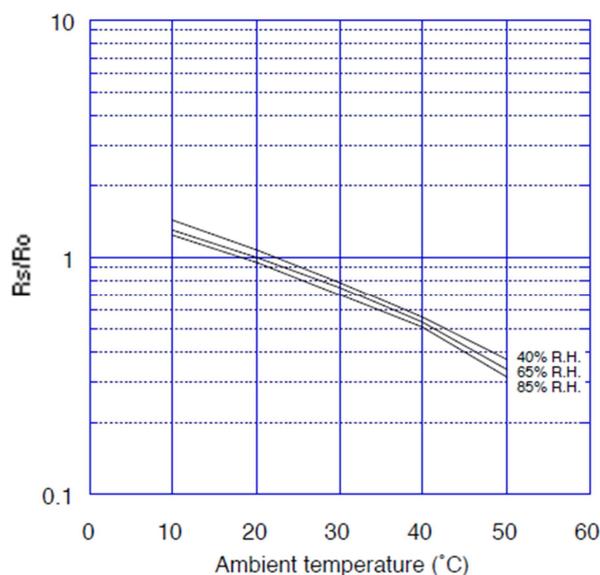
Lors de cette phase d'intercomparaison, la réponse des capteurs TGS2620 évolue entre 1,18 V et 2,05 V avec un bruit moyen de 15 mV. Le capteur TGS2620 (5) a un offset de sa réponse par rapport aux autres capteurs. A partir des courbes de comparaisons et des paramètres de régressions du Tableau V - 10, nous pouvons affirmer que les capteurs TGS2620 sont fortement corrélés ( $R^2 > 0,98$ ), et présente une sensibilité équivalente. Pour sa part, la réponse des capteurs MICS2610 évolue entre 0,60 V et 1,53 V avec une précision globale de 19 mV. Les capteurs MICS2610 (3), MICS2610 (4) et MICS2610 (5) fournissent une réponse absolue très proche et supérieure aux deux autres capteurs. Les paramètres des régressions, effectuées sur ces différents capteurs MICS2610, sont très corrélés ( $R^2 > 0,97$ ), ces capteurs ont une sensibilité équivalente. De la même manière, les capteurs de type TGS2602 sont fortement corrélés puisque les paramètres de régressions fournissent des coefficients de corrélation supérieur à 0,98 et une pente moyenne proche de 1 pour un bruit moyen estimé à 20 mV. Bien que la ligne de base et donc la réponse absolue de plusieurs capteurs soit différentes, ces résultats permettent de mettre en évidence la forte reproductibilité des capteurs semi-conducteurs TGS2602, TGS2620 et MICS2610 lors de l'évolution de leur réponse dans un environnement intérieur.

Concernant les capteurs de type MICS2710 ( $\text{NO}_2$ ), les paramètres établis lors des différentes régressions linéaires laissent suggérer une faible corrélation entre les capteurs puisque le coefficient de corrélation est  $0,679 \pm 0,031$ . Néanmoins, la réponse des capteurs MICS2710 évolue de manière similaire lors de la phase d'inter comparaison, mais avec des variations de faibles amplitudes ( $93,6 \pm 50,5$  mV) et un bruit important de  $18 \pm 3$  mV par rapport au signal. Similairement, les capteurs de type TGS4161, développés pour la détection du dioxyde de carbone sont faiblement corrélés puisque les résultats des régressions linéaires fournissent un coefficient de corrélation moyen de  $0,173 \pm 0,045$ . Effectivement, la réponse de ces capteurs est fortement bruitée ( $34 \pm 4$  mV) et ne varie que de 180 mV durant cette période. Les capteurs TGS4161 sont donc peu précis, ce qui explique la faible corrélation entre les cinq capteurs, il faudrait appliquer un filtrage sur ce signal afin d'améliorer sa précision. Le comportement des capteurs TGS2442 (Figure V - 18) est, pour sa part, plus hétérogène. Les capteurs TGS2442 (2), TGS2442 (3) et TGS2442 (4) répondent de la même manière aux variations de la composition gazeuse de l'air de la salle de classe, avec un coefficient de corrélation moyen de  $0,753 \pm 0,091$ . Cette évolution met cependant en évidence des différences de sensibilités puisque la pente des droites de régressions varie de 0,220 à 3,054. La réponse des capteurs TGS2442 (1) et TGS2442 (5) est quant à elle moins corrélée avec la réponse des trois autres capteurs puisque les coefficients de corrélation moyen sont respectivement de  $0,573 \pm 0,036$  et  $0,448 \pm 0,128$ .

Cette étape d'inter comparaison des capteurs semi-conducteurs a permis de mettre en évidence la précision ainsi que la bonne reproductibilité des différents capteurs TGS2602, TGS2620, MICS2610 et MICS2710. Les résultats soulignent également la faible précision, due au bruit important du signal, des capteurs TGS4161 ainsi que les différences de comportement observées sur l'évolution de la réponse des capteurs TGS2442.

### III.2. Influence des paramètres environnementaux

La sensibilité et la sélectivité des capteurs de gaz semi-conducteurs sont définies par la nature et la température de la surface sensible. La tension de chauffage appliquée au capteur permet alors de porter le capteur à une température, définie par le constructeur, où la sensibilité est maximale. Cette température de l'ordre de quelques centaines de degrés Celsius n'est pas régulée, on peut donc comprendre aisément qu'une variation de cette valeur entrainera une altération du comportement des capteurs. C'est pourquoi nous évaluerons l'influence des variations de température sur la réponse des capteurs dans des conditions contrôlées, même si en intérieur la température varie dans une gamme restreinte. Les molécules d'eau contenue dans l'air réagissent comme des composés réducteurs avec la surface sensible des capteurs semi-conducteurs. L'augmentation de l'humidité de l'air entraine donc généralement une augmentation de la réponse des capteurs semi-conducteurs. Nous évaluerons cette influence en conditions contrôlées ainsi qu'en conditions réelles. Ces deux paramètres sont donc susceptibles d'influencer de manière significative la réponse de nos capteurs semi-conducteurs. Les constructeurs fournissent généralement des graphes qui présentent l'influence combinée de la température et de l'humidité sous air zéro. Par exemple, la Figure V - 19 illustre l'évolution du rapport  $R_s/R_0$  d'un capteur TGS2602, où  $R_s$  est la résistance du capteur et  $R_0$  est la résistance du capteur dans l'air à 20°C et 65% d'humidité relative, en fonction de la température qui varie entre 10 et 50 °C et de trois valeurs d'humidité relative (40, 65 et 85 %).

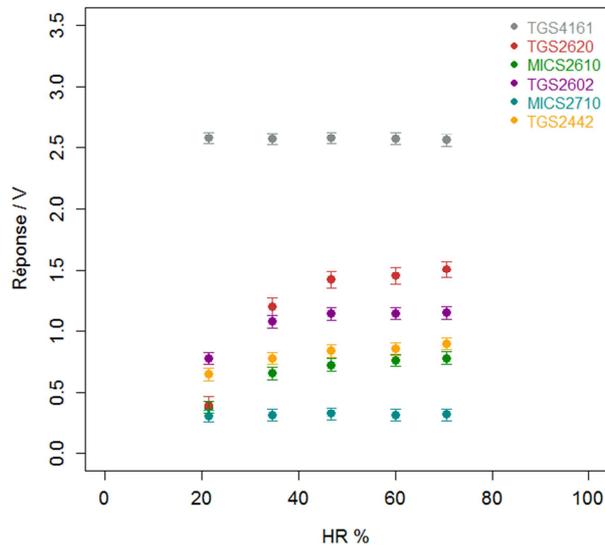


**Figure V - 19 : Influence de la température ambiante et de l'humidité relative sous air zéro sur la réponse d'un capteur TGS2602 (données constructeurs).**

#### III.2.1. Humidité

L'influence de l'humidité relative sur la réponse des six capteurs semi-conducteurs a dans un premier temps été évaluée dans la chambre d'exposition, dans des conditions contrôlées. A température constante (20°C) et sous air zéro, nous avons relevé la réponse des capteurs à différents taux d'humidité relative, compris entre 20 et 75 %, en ajustant les débits d'air sec et d'air humide envoyés dans l'enceinte. La Figure V - 20 illustre la variation de la réponse des différents capteurs

semi-conducteurs à cinq humidités relatives différentes, les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type entre la réponse moyenne des capteurs des différents modules.

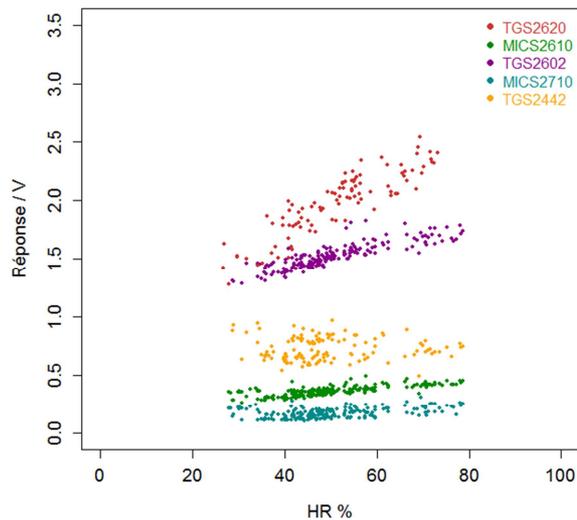


**Figure V - 20 : Evolution de la réponse des capteurs semi-conducteurs pour des variations d'humidité relative entre 20 et 75 %, en chambre d'exposition.**

La réponse des capteurs semi-conducteurs varie de façon différente selon la nature du capteur. En effet, le taux d'humidité contenue dans l'air n'a pas d'influence significative sur la réponse des capteurs TGS4161 et MICS2710 alors qu'une augmentation de l'humidité entraîne une augmentation nette, de plusieurs dizaines de millivolts, de la réponse des capteurs TGS2620, MICS2610, TGS2602 et TGS2442. Cette variation de la réponse ne semble pas linéaire dans la gamme 20 à 75 % et est beaucoup plus importante pour le capteur TGS2620. L'influence de l'humidité relative est d'autant plus importante lorsque l'on passe de 20 à 40 % qu'à plus haute teneur, de 40 à 75 %, où la réponse semble plus stable.

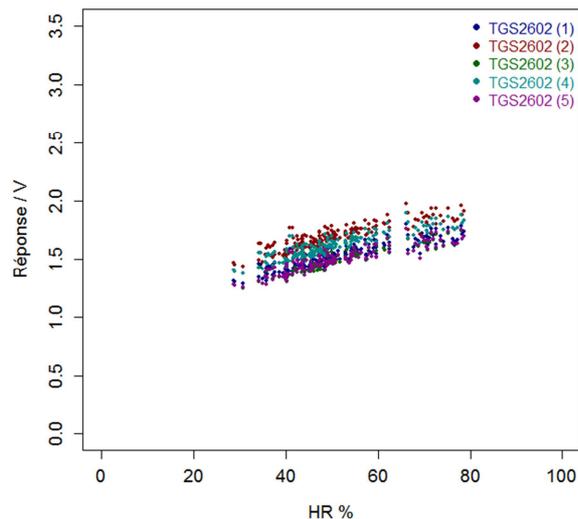
Le comportement des capteurs semi-conducteurs en fonction de l'humidité relative a ensuite été évalué dans des conditions réelles, sous air ambiant, dans la pièce expérimentale IRINA où la température est régulée à  $19 \pm 1^\circ\text{C}$ . Nous avons ainsi régulièrement mis en évidence l'influence de l'humidité relative, variant généralement entre 30 et 60 %, sur la réponse des différents capteurs, sous air ambiant. Ainsi, la Figure V - 21 présente la variation de la réponse, moyennée sur l'ensemble des modules, des capteurs TGS2620, MICS2610, TGS2602, MICS2710 et TGS2442 dans une gamme d'humidité relative située entre 30 et 78 %. Le capteur TGS4161 n'étant pas affecté par les changements d'humidité relative, n'est pas présenté dans ce graphique. Ces données, moyennées sur un pas de temps d'une heure, sont issues de l'acquisition effectuée en Juin 2016 lors de laquelle nous avons observé la plus large variation d'humidité (RH variant de 30 à 78 %). L'évolution de la réponse de ces capteurs est nettement plus linéaire dans la gamme 30 à 78 %, dans des conditions réelles d'utilisation. On observe, comme précédemment, un effet important de l'humidité sur la réponse des capteurs TGS2602 et TGS2620, qui varie de plusieurs centaines de millivolts lors d'une augmentation de 10 % d'humidité, et une influence plus modérée sur les capteurs MICS2610 et MICS2710. Par contre, la réponse des capteurs TGS2442 varie fortement, entre 0,54 et 0,99 V sans

corrélation avec les changements du taux d'humidité. Ces évolutions sont différentes de celles observées en chambre d'exposition, en conditions contrôlées. Ceci peut être attribué à la différence entre les deux milieux étudiés mais aussi au changement de module et de capteurs lors des deux tests.



**Figure V - 21 : Evolution de la réponse des capteurs semi-conducteurs pour des variations d'humidité relative entre 30 et 78 % dans la pièce expérimentale IRINA.**

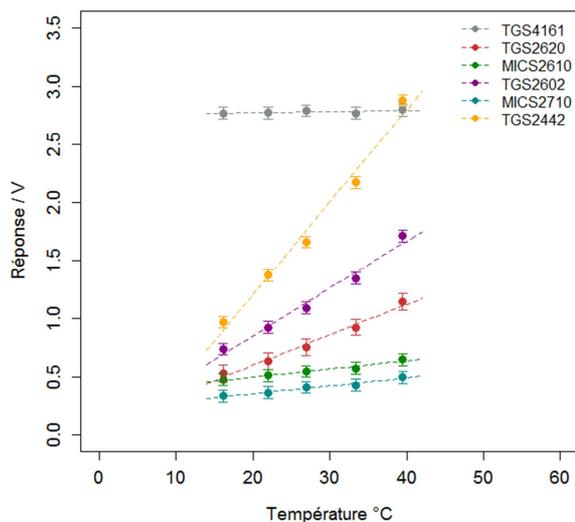
La réponse de différents capteurs de même nature évolue quant à elle de façon similaire en fonction de l'humidité relative, comme l'illustre la Figure V - 21. En effet, si l'on considère un modèle linéaire afin d'estimer l'influence de l'humidité sur la réponse des capteurs TGS2602, celle-ci augmente de  $8,2 \pm 0,2$  mV/%. Il est donc indispensable de prendre en compte les variations d'humidité relative lors de l'interprétation des signaux issues des capteurs semi-conducteurs.



**Figure V - 22 : Comparaison de l'évolution de la réponse des cinq capteurs TGS2602 en fonction de l'humidité relative dans IRINA.**

### III.2.2. Température

Afin d'évaluer l'effet de variations de la température ambiante sur la réponse de nos capteurs semi-conducteurs, nous avons effectué une mesure de la réponse des capteurs à différentes températures. A l'intérieur de la chambre d'exposition et sous air zéro, nous avons fait varier la température entre 15 et 40 °C à l'aide de l'enceinte climatique, à une humidité relative constante de 50 %. La Figure V - 23 illustre la variation de la réponse des capteurs semi-conducteurs en fonction de la modification de la température dans la chambre d'exposition.



**Figure V - 23 : Influence de la température ambiante sur la réponse des capteurs semi-conducteurs sous air zéro à 50 % d'humidité relative.**

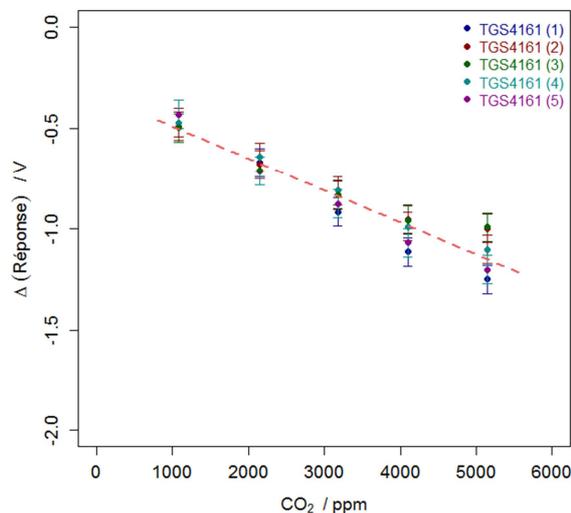
La réponse des capteurs semi-conducteurs évolue de manière différente selon le type de capteur mais elle augmente linéairement avec la température. La variation de température n'a aucun effet sur la réponse du capteur TGS4161, tout comme l'humidité. Elle a un faible effet sur la réponse des capteurs MICS2610 et MICS2710. La température influence, par contre, de manière plus importante le comportement des capteurs TGS2602, TGS2620 et TGS2442. L'augmentation de la température modifie donc de manière significative la réponse des capteurs de type semi-conducteurs. Cependant, dans ces conditions nous fixons une humidité relative constante et non pas l'humidité absolue. En effet, l'augmentation de la température dans l'enceinte entraîne également une augmentation de la quantité d'eau contenue dans l'air. Dans ce cas, l'humidité absolue varie de 6 à 22 g.m<sup>-3</sup> et entraîne une augmentation de la réponse des différents capteurs, comme nous l'avons vu précédemment. Il est donc difficile de déterminer avec précision l'influence de la température sans la dissocier de l'effet de l'humidité. Il serait idéalement nécessaire d'effectuer le même type d'étude en balayant simultanément les deux paramètres, température et humidité relative, pour effectuer ensuite une régression multilinéaire. Cependant, pour nos applications à des environnements intérieurs, on peut considérer que la température ambiante varie peu et reste proche de 20°C, et dans ces conditions l'impact potentiel de la température sera négligeable par rapport à l'effet de l'humidité.

### III.3. Réponse des capteurs lors d'injections de composés individuels

Dans cette partie, nous évaluerons le comportement des capteurs semi-conducteurs et donc la variation de leur réponse lors d'injections de différents polluants. Nous présenterons dans un premier temps la réponse du capteur TGS4161 vis-à-vis du dioxyde de carbone. En ce qui concerne les composés organiques volatils, nous étudierons dans un premier temps le comportement des capteurs en présence de toluène, dans des conditions contrôlées, en chambre d'exposition. Nous nous intéresserons ensuite aux injections de COV réalisées dans la pièce expérimentale dans le cadre du projet ETAPE, en lien avec le travail de thèse de Pamela Harb.

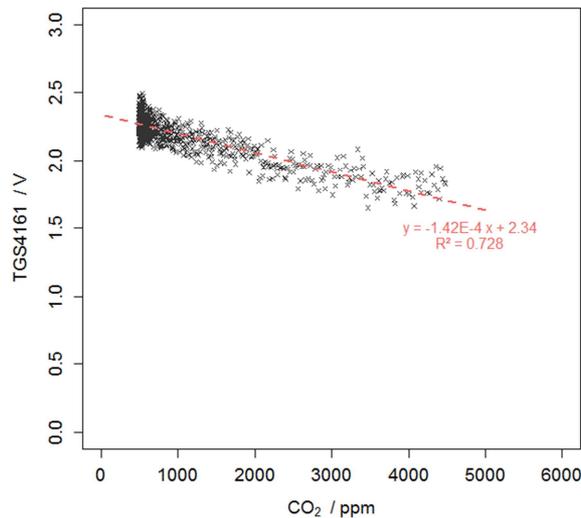
#### III.3.1. Réponse du capteur TGS4161 au CO<sub>2</sub>

Les capteurs semi-conducteurs ont été exposés à différents mélanges air zéro/CO<sub>2</sub> dans la chambre d'exposition, dans des conditions contrôlées à 20°C et 50 % d'humidité relative. Le dioxyde de carbone a été généré à partir d'une bouteille à des concentrations comprises entre 1000 et 5000 ppm, en alternant des cycles réguliers air zéro et air zéro+CO<sub>2</sub>. Nous avons ainsi comparé la réponse des capteurs TGS4161, seul capteur sensible à la présence du CO<sub>2</sub> dans les modules multi-capteurs, à la concentration en dioxyde de carbone. La Figure V - 24 illustre l'évolution de la réponse différentielle, qui permet de corriger la réponse des capteurs par rapport à leur ligne de base, des capteurs TGS4161 en fonction de la concentration en CO<sub>2</sub>. La réponse de ces capteurs diminue linéairement avec l'augmentation de la concentration dans la gamme 1000 à 5000 ppm. Dans cette gamme l'amplitude de la réponse des capteurs est en moyenne de  $616 \pm 130$  mV. Ainsi, on détermine une sensibilité moyenne des capteurs TGS4161 de  $0,15 \pm 0,03$  mV/ppm à partir de la droite de calibration. Le signal des capteurs TGS4161 est de plus fortement bruité. Ceci, ajouté à cette faible sensibilité, conduit à une résolution des capteurs insuffisante pour distinguer les variations de concentrations en dioxyde de carbone rencontrées en intérieur, où l'on attend des niveaux de l'ordre de 500 à 2000 ppm. Les résultats obtenus pour les différents capteurs sont toutefois reproductibles, avec un écart de 5,5% entre la réponse différentielle mesurée aux concentrations inférieures à 5000 ppm et un écart de 11% pour les mesures réalisées à 5000 ppm.



**Figure V - 24 : Réponse différentielle des capteurs TGS4161 en fonction de la concentration en dioxyde de carbone entre 1000 et 5000 ppm.**

Malgré ces défauts constatés en conditions contrôlées, l'évolution temporelle de la réponse des capteurs TGS4161 a également été étudiée en conditions réelles, lors d'injections de dioxyde de carbone à l'intérieur de la pièce expérimentale. Ainsi, la réponse des capteurs a été comparée avec la concentration mesurée par les sondes KIMO. La Figure V - 25 présente l'évolution de la réponse moyenne des capteurs TGS4161 en fonction de la concentration en CO<sub>2</sub> mesurée par les sondes KIMO lors d'une injection de 4000 ppm dans IRINA.



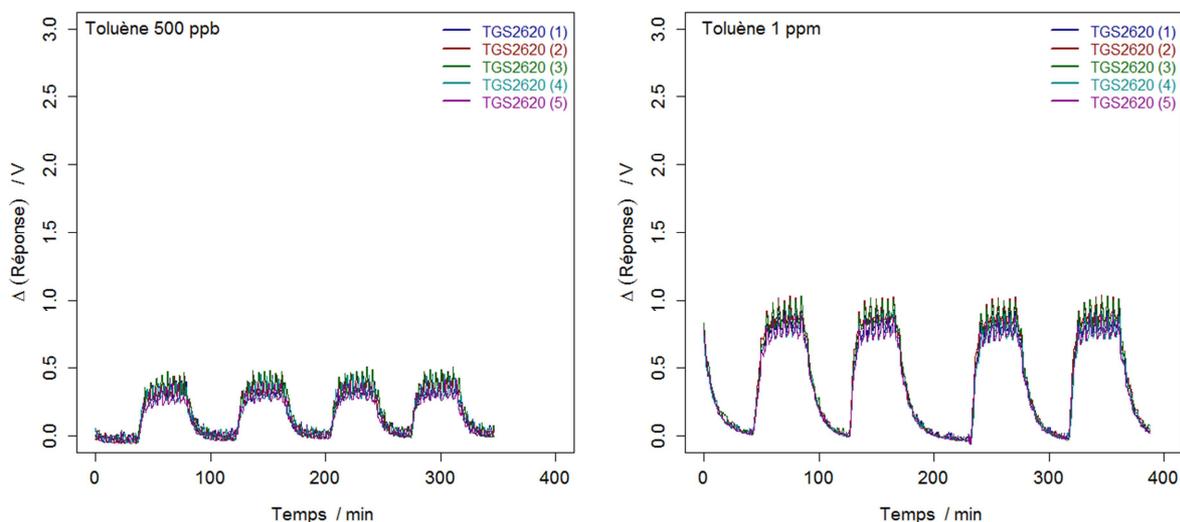
**Figure V - 25 : Calibration de la réponse moyenne des capteurs TGS4161 en fonction de la concentration en dioxyde de carbone mesurée par sondes KIMO lors d'une injection de CO<sub>2</sub> dans IRINA.**

On retrouve une diminution de la réponse qui évolue de manière quasi linéaire avec la concentration, et ce même en condition dynamique où la concentration en dioxyde de carbone diminue progressivement à cause du renouvellement d'air de la pièce. La sensibilité des capteurs est très similaire à la sensibilité déterminée dans la chambre d'exposition, associée à une faible résolution du signal. Ces résultats confirment la faible précision des capteurs TGS4161 pour l'estimation précise de la concentration en dioxyde de carbone dans les environnements intérieurs, à l'inverse des performances des capteurs de type NDIR qui sont destinés à un suivi quantitatif pour l'évaluation des changements dynamiques en CO<sub>2</sub>. Les capteurs TGS4161 permettent toutefois d'estimer les niveaux de concentrations de CO<sub>2</sub>, avec un coût inférieur aux sondes de dioxyde de carbone et aux capteurs NDIR, et pourraient, par exemple, permettre d'évaluer le confinement d'un bâtiment.

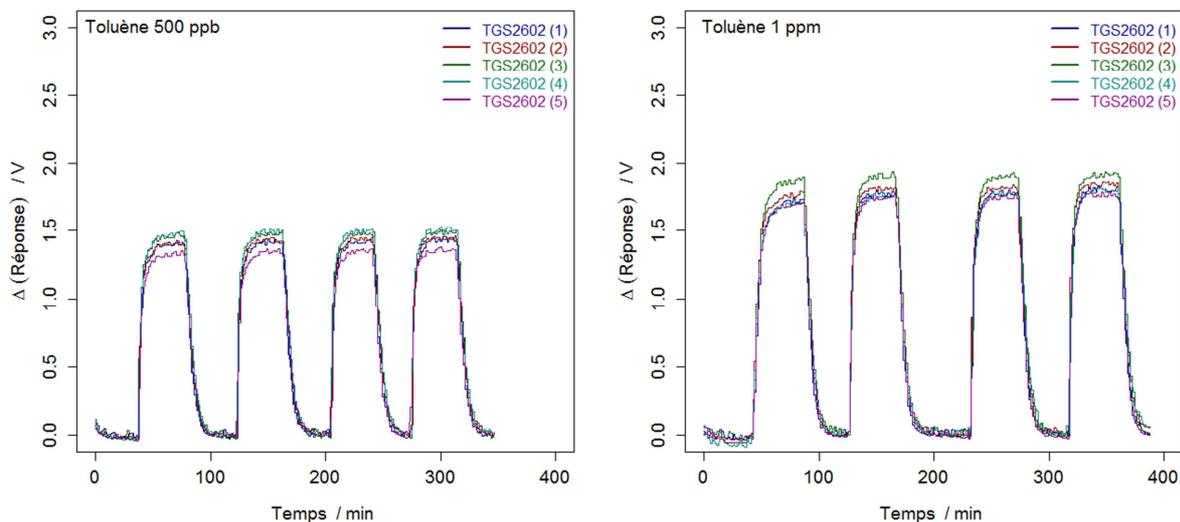
### III.3.2. Réponse au toluène en chambre d'exposition

Afin d'étudier le comportement des capteurs en présence de COV, la stabilité de leur réponse ainsi que la reproductibilité inter capteurs, nous présentons dans cette partie l'exposition à 500 ppb et 1 ppm de toluène de cinq capteurs TGS2620 et TGS2602, sensibles aux COV, en chambre d'exposition en conditions contrôlées (20 °C, 50 % HR). Ces concentrations sont particulièrement élevées pour notre étude concernant les environnements intérieurs mais sont due à la limite de dilution des bouteilles de toluène dans le dispositif expérimental. Nous avons répété plusieurs fois

les mesures selon le cycle et les conditions adoptées dans notre protocole, présenté dans le Chapitre 4 : 40 min de mesure sous air zéro afin de stabiliser les capteurs puis 40 min d'exposition sous toluène dilué dans l'air zéro suivi d'une phase de régénération sous air zéro de 40 min. La Figure V - 26 présente l'évolution temporelle de la réponse différentielle des capteurs TGS2620 alors que la Figure V - 27 présente celle des capteurs TGS2602.



**Figure V - 26 : Réponses différentielles des capteurs TGS2620 lors de 4 cycles d'exposition successive à de l'air zéro puis au toluène (i) 500 ppb, (ii) 1 ppm.**



**Figure V - 27 : Réponses différentielles des capteurs TGS2602 lors de 4 cycles d'exposition successive à de l'air zéro puis au toluène (i) 500 ppb (ii) 1 ppm.**

On observe que la réponse des différents capteurs se stabilise correctement lors des différents cycles d'exposition au toluène, on note globalement un bon retour des capteurs dans leur état initial lors de la régénération sous air zéro. Même à forte concentration, la réversibilité des capteurs est conservée. La réponse des capteurs augmente nettement en présence de toluène, avec une sensibilité plus importante des capteurs TGS2602 par rapport aux capteurs TGS2620. On remarque,

de plus, que le bruit du signal des capteurs TGS2620, en présence de toluène, est deux fois plus important ( $52 \pm 4$  mV) que sous air zéro ( $21 \pm 2$  mV), ce qui n'est pas le cas pour les capteurs TGS2602 ( $13 \pm 5$  mV).

La réponse des capteurs TGS2620 sous 500 ppb de toluène est de  $0,342 \pm 0,012$  V, elle augmente à  $0,842 \pm 0,008$  V sous 1 ppm de toluène. Ces valeurs sont moyennées sur l'ensemble des modules, et les 4 cycles d'exposition. La réponse d'un capteur entre les différents cycles d'exposition au toluène varie en moyenne de 3,6 %, ce qui caractérise la bonne stabilité de ces derniers lors d'expositions répétées à court terme. De même, les différents capteurs TGS2620 répondent de manière similaire en présence de toluène, en effet la variabilité de la réponse entre les différents capteurs est de 6,2%.

La réponse des capteurs TGS2602 lors de l'exposition au toluène est significativement plus élevée que celle des capteurs TGS2620. En effet, la réponse moyenne des capteurs TGS2602 sous 500 ppb de toluène est de  $1,43 \pm 0,02$  V, soit 4 fois plus élevée que la réponse des capteurs TGS2620. Elle n'augmente cependant que de 25 % lorsque la concentration en toluène est doublée ( $1,79 \pm 0,03$  V). On peut donc estimer que le capteur TGS2602 est très sensible à de faibles concentrations mais que le capteur TGS2620 sera plus sensible à de fortes augmentations de concentration. Comme précédemment, les capteurs TGS2602 montrent une bonne stabilité de la réponse lors d'injections successives à des concentrations identiques avec une variabilité moyenne de la réponse de 1,8 %. Ces mesures permettent également de caractériser la bonne reproductibilité entre plusieurs capteurs TGS2602, puisque les valeurs des réponses différentielles varient de 4 %.

Lors de ces expositions répétées, nous avons également évalué le temps de réponse et de recouvrement des capteurs TGS2620 et TGS2602 dans les conditions de la chambre d'exposition. Le temps de réponse  $t_{90}$  correspond au temps nécessaire pour atteindre 90 % de la réponse maximale du capteur lors d'une exposition au toluène. Le temps de recouvrement  $t'_{90}$  correspond quant à lui au temps nécessaire afin de retourner à 10 % de la réponse lors du retour du capteur dans son état initial sous air zéro. Le Tableau V - 12 présente une synthèse de ces différents temps associés aux capteurs TGS2620 et TGS2602, moyennés sur l'ensemble des capteurs et des 4 cycles d'exposition, obtenues lors de l'exposition à 500 ppb et 1 ppm de toluène en conditions contrôlées.

**Tableau V - 12 : Récapitulatif de l'estimation du temps de montée  $t_m$ , du temps de descente  $t_d$ , du temps de réponse  $t_{90}$  et du temps de recouvrement  $t'_{90}$  des capteurs TGS2620 et TGS2602 lors d'expositions successives à 500 ppb et 1 ppm de toluène.**

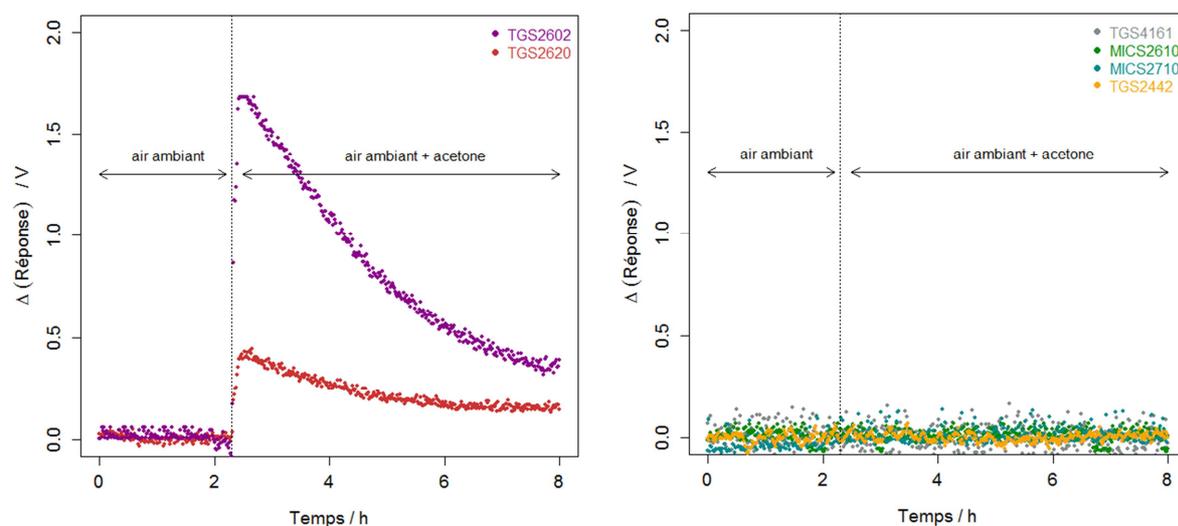
	TGS2620		TGS2602	
	Toluène 500 ppb	Toluène 1 ppm	Toluène 500 ppb	Toluène 1 ppm
$t_{90}$ (min)	$15,3 \pm 0,7$	$14,4 \pm 0,3$	$9,6 \pm 0,4$	$8,4 \pm 0,2$
$t'_{90}$ (min)	$16,1 \pm 0,4$	$23,7 \pm 0,6$	$13,2 \pm 0,3$	$14,4 \pm 0,3$

On note une nouvelle fois la bonne reproductibilité et répétabilité des mesures réalisées entre plusieurs capteurs de même nature, puisque les temps de réponse et de recouvrement varient peu entre deux capteurs de même type et sont identiques lors des différents cycles d'exposition. Nous remarquons, d'une part, que les temps associés aux capteurs TGS2602 sont plus rapides que ceux associés aux capteurs TGS2620. D'autre part, le temps de recouvrement est plus élevé que le temps

de réponse ce qui peut caractériser la difficulté des capteurs semi-conducteurs à retourner dans leur état initial. Par contre, le temps de réponse est sensiblement plus rapide à concentration plus élevée alors que le temps de recouvrement est, lui, plus important lorsque l'on passe de 500 ppb à 1 ppm. Il est également important de souligner que ces valeurs sont relativement élevées pour des capteurs semi-conducteurs, qui ont généralement un temps de réponse de 30 secondes, selon les données constructeurs. En effet, ils dépendent fortement du temps d'homogénéisation des polluants à l'intérieur de l'enceinte.

### III.3.3. Injections de COV dans IRINA

La capacité des capteurs semi-conducteurs à rendre compte de la qualité de l'air intérieur, et plus particulièrement à mesurer l'évolution de la concentration de composés organiques volatils typiques de l'air intérieur, a été étudiée dans la pièce expérimentale IRINA. Lors d'injections de différents composés seuls, tels que l'acétone, l'acétaldéhyde, le formaldéhyde, le toluène, l'o-xylène ou encore de terpènes ( $\alpha$ -pinène et limonène), réalisées dans le cadre du projet ETAPE, nous avons évalué les performances des différents capteurs en comparant leur réponse à la concentration mesurée par les analyseurs de référence. Ces composés vaporisés dans la pièce expérimentale à partir de solutions liquides, ont été générés lors d'injections brèves simulant un phénomène de pollution transitoire. Après injection, la concentration en COV diminue progressivement de manière exponentielle par renouvellement d'air de la pièce. La méthode de génération ne permettant pas de répéter avec précision les concentrations souhaitées, une forte variabilité de la teneur en COV est observée. Ainsi la concentration maximale atteinte lors de l'injection de ces différents composés varie entre 46 et 397 ppb. C'est notamment cette valeur maximale de concentration que nous comparons au pic de réponse des capteurs semi-conducteurs, afin de caractériser ces derniers.

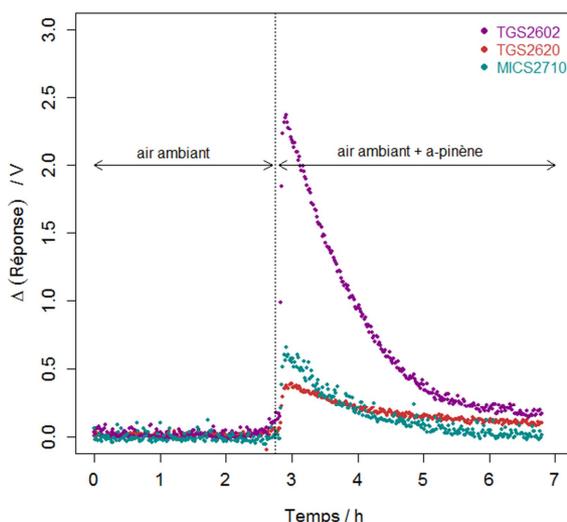


**Figure V - 28 : Evolution temporelle de la réponse différentielle des capteurs du module n°2 lors d'une injection de 397 ppb d'acétone dans la pièce expérimentale IRINA.**

L'évolution de la réponse différentielle des six capteurs semi-conducteurs du module n°2 lors d'une injection de 397 ppb d'acétone est présentée sur la Figure V - 28. Nous observons que les

capteurs TGS4161, MICS2610, MICS2710 et TGS2442, destinés respectivement à la détection de CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> et CO, ne sont pas affectés par la présence d'acétone dans la pièce expérimentale, puisqu'ils sont normalement. A l'inverse, la réponse des capteurs TGS2602 et TGS2620 augmente significativement suite à l'injection d'acétone, et retourne progressivement à son état initial.

De la même façon, les capteurs TGS2602 et TGS2620 sont sensibles aux différents COV injectés alors que les quatre autres capteurs ne le sont pas. La seule exception concerne les capteurs MICS2710, censés détecter le dioxyde d'azote, qui répondent en présence d'espèces terpéniques, de manière plus importante que TGS2620, comme l'illustre la Figure V - 29.



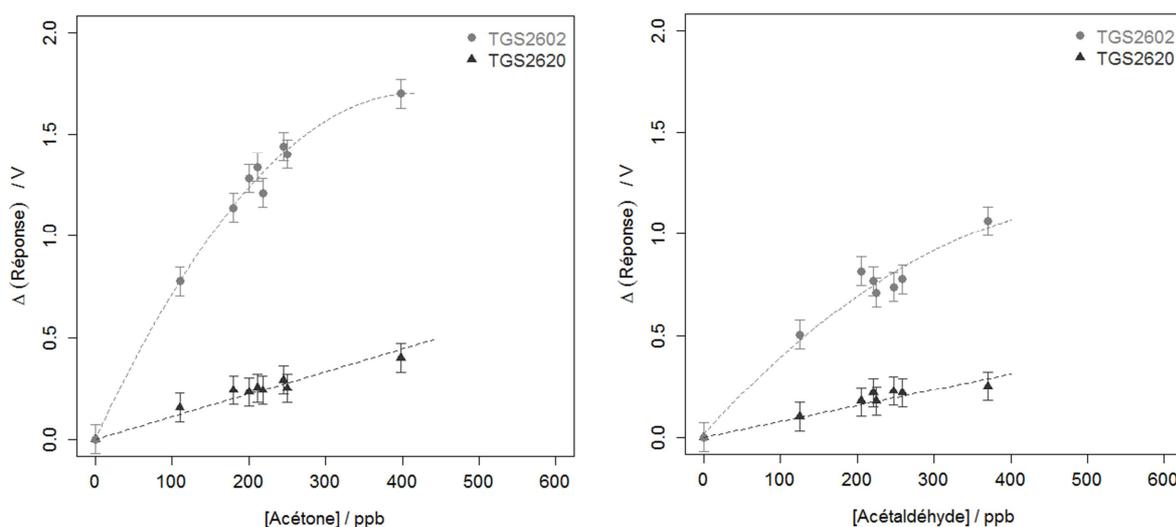
**Figure V - 29 : Evolution temporelle de la réponse différentielle des capteurs TGS2602, TGS2620 et MICS2710 du module n°2 lors d'une injection de 224 ppb d'α-pinène dans la pièce expérimentale IRINA.**

A partir de ces différentes mesures, nous avons établi les courbes de calibration de la réponse maximale des capteurs semi-conducteurs en fonction du pic de concentration du COV injecté. Elles ont notamment été établies pour les espèces dont nous avons des mesures dans une grande plage de concentrations.

La Figure V - 30 illustre ainsi la calibration de la réponse des capteurs TGS2602 et TGS2620 du module n°1 pour l'acétone et l'acétaldéhyde. La réponse différentielle des capteurs TGS2602 varie de 0,80 à 1,70 V lorsque la concentration en acétone augmente de 110 à 397 ppb alors que la réponse des capteurs TGS2620 varie de 0,15 à 0,40 V. Concernant l'acétaldéhyde, la réponse des capteurs TGS2602 et TGS2620 varie dans une gamme plus réduite pour des concentrations comprises entre 125 et 370 ppb. En effet, la réponse du capteur TGS2602 passe de 0,50 à 1,06 V et celle du capteur TGS2620 de 0,10 à 0,25 mV. Ces données montrent également qu'une augmentation de concentration de 20 ppb est clairement mise en évidence par les capteurs, avec une variation respective de 150 mV et 30 mV de la réponse des capteurs TGS2602 et TGS2620 en présence d'acétone, ce qui confirme la bonne précision de ce type de capteur pour la détection de faibles variations de concentrations en adéquation avec les environnements intérieurs. Ces courbes de calibration illustrent, de même, la différence de sensibilité entre des capteurs de natures différentes ainsi que leur sensibilité vis-à-vis de différents polluants. En effet, le capteur TGS2602 est beaucoup

plus sensible que le capteur TGS2620 aux COV étudiés dans ces conditions. En définitive, le capteur TGS2602 permet de fournir une information plus précise et donc plus quantitative de la concentration en composés volatils alors que le capteur TGS2620 présentera une gamme de détection plus large. Globalement, ces deux capteurs sont plus sensibles à l'acétone qu'à l'acétaldéhyde dans la gamme de concentrations générées dans la pièce expérimentale. L'évolution de la réponse de ces différents capteurs en fonction de la concentration est, de plus, très différente. On observe en effet, une non-linéarité de la réponse des capteurs TGS2602 à haute concentration (>300 ppb), ce qui traduit une sensibilité plus faible à ces teneurs et donc une variation de la sensibilité avec la concentration, contrairement aux capteurs TGS2620 qui évoluent plus linéairement dans la gamme 100 à 400 ppb.

Par comparaison des mesures réalisées par les différents modules multi-capteurs, la reproductibilité des capteurs a été évaluée. Comme dans le paragraphe précédent, on observe une faible variabilité de la réponse différentielle entre plusieurs capteurs de même nature. Ainsi la réponse entre les différents capteurs TGS2620 varie en moyenne de 5,1 % alors que celle-ci varie en moyenne de 7,3 % pour les capteurs TGS2602. On note cependant, des mesures pouvant être 30% inférieures aux autres pour les capteurs TGS2602 des modules n°1 et n°3. Ce phénomène est toutefois indépendant de la position des modules et dépend exclusivement des capteurs.



**Figure V - 30 : Courbes de calibration de la réponse différentielle moyenne des capteurs TGS2602 et TGS2620 en fonction de la concentration maximale en acétone et en acétaldéhyde injectée dans IRINA.**

Afin de comparer la sensibilité respective des capteurs semi-conducteurs aux COV injectés dans IRINA, des injections successives des différents composés ont été réalisées à faible concentration, dans la partie linéaire de la courbe de calibration. Ainsi, la sensibilité des capteurs semi-conducteurs, définie par le ratio entre la variation de réponse et la variation de concentration, a été définie pour des concentrations en acétone, acétaldéhyde, formaldéhyde, toluène, o-xylène et terpènes de  $100 \pm 20$  ppb. Les résultats sont présentés dans le Tableau V - 13. Les capteurs TGS2602 sont généralement plus sensibles que les capteurs TGS2620 sauf pour le formaldéhyde où l'on observe une sensibilité deux fois supérieures des TGS2620. Les deux capteurs montrent des sensibilités équivalentes en présence d'acétone ou de toluène. La sensibilité des capteurs TGS2602 vis-à-vis de l'o-xylène ( $16,8 \pm$

0,7 mV/ppb) ainsi que des terpènes est beaucoup plus importante que leur sensibilité pour les autres COV, alors que la sensibilité des capteurs TGS2620 varie peu entre les différentes espèces. La sensibilité des capteurs TGS2602, TGS2620 et MICS2710 est identique en présence d' $\alpha$ -pinène ou de limonène, ce qui suggère qu'ils se comportent de manière similaire envers les espèces terpéniques. Ces résultats montrent les différences notables pouvant exister d'un capteur à l'autre en présence de différents composés volatils. Ils sont donc pertinents pour le suivi des COV en air intérieur à des concentrations relativement faibles, et pourraient permettre de discriminer plusieurs espèces avec notamment le capteur de type MICS2710 comme bon indicateur de la présence de terpènes.

**Tableau V - 13 : Sensibilité des capteurs TGS2602, TGS2620 et MICS2710 à l'acétone, acétaldéhyde, formaldéhyde, toluène, o-xylène et terpènes.**

	Sensibilité des capteurs (mV.ppb <sup>-1</sup> )					
	TGS2602	TGS2620	MICS2710	TGS4161	TGS2442	MICS2610
<b>Acétone</b>	3,5 ± 0,7	1,0 ± 0,1	0	0	0	0
<b>Acétaldéhyde</b>	1,6 ± 0,2	0,5 ± 0,1	0	0	0	0
<b>Formaldéhyde</b>	0,4 ± 0,3	0,8 ± 0,1	0	0	0	0
<b>Toluène</b>	3,3 ± 0,8	1,1 ± 0,1	0	0	0	0
<b>o-Xylène</b>	16,8 ± 0,7	1,7 ± 0,2	0	0	0	0
<b><math>\alpha</math>-Pinène</b>	7,9 ± 0,5	1,4 ± 0,2	3,2 ± 0,6	0	0	0
<b>Limonène</b>	7,2 ± 0,5	1,5 ± 0,3	3,1 ± 0,5	0	0	0

### III.4. Comportement des capteurs en présence de mélanges de COV

Après avoir étudié le comportement des capteurs semi-conducteurs lors d'injections de composés individuels, nous nous sommes intéressés à leur réponse en présence de plusieurs composés, cas plus représentatif de conditions réelles. Nous présenterons dans un premier temps l'exposition des capteurs semi-conducteurs à différents mélanges de COV en conditions contrôlées dans la chambre d'exposition. Nous nous intéresserons ensuite à l'étude de deux matrices du projet ETAPE, la matrice « air standard » ainsi que la matrice « produits ménagers », injectées dans IRINA.

#### III.4.1. Exposition à deux matrices de COV en conditions contrôlées

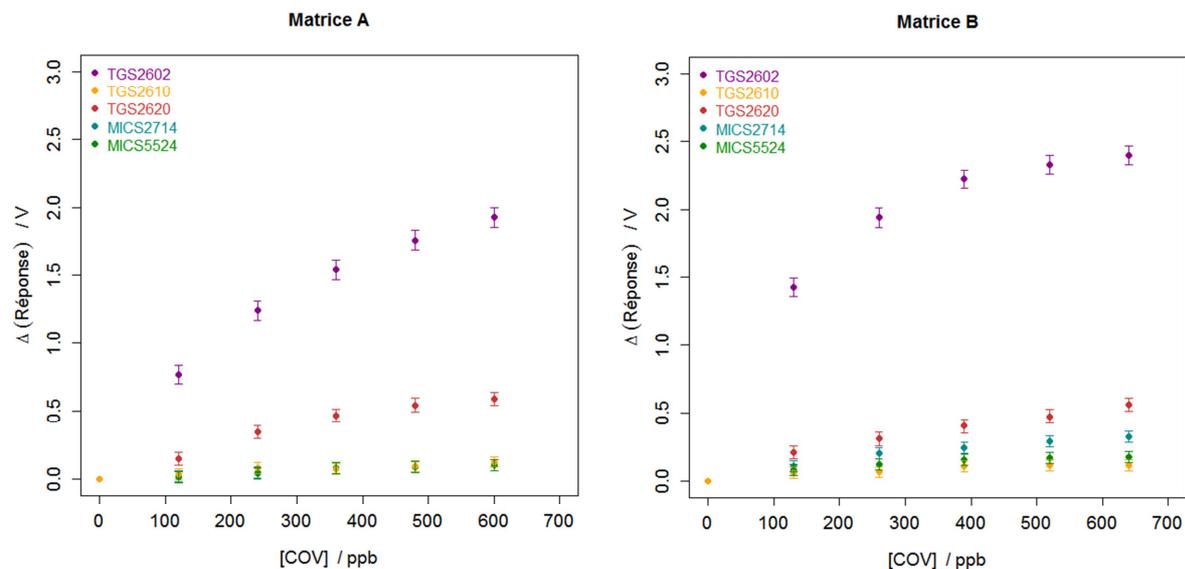
Afin d'étudier le comportement des capteurs de type oxydes métalliques semi-conducteurs en présence de différents polluants, nous avons notamment exposé les capteurs à deux matrices contenant plusieurs COV représentatifs des environnements intérieurs. Ces expositions ont été réalisées dans des conditions contrôlées (20 °C et 50 % HR) dans la chambre d'exposition cylindrique. Les deux matrices, composées respectivement de 6 COV pour la « Matrice A » et 15 COV pour la « Matrice B », proviennent de mélanges certifiés en bouteille, dont la composition est présentée dans le Tableau V - 14. Ces deux matrices contiennent des COV de natures différentes, seul le toluène est commun aux deux mélanges.

Tableau V - 14 : Composition des deux matrices de COV.

Famille de COV	Composé	Concentration / ppm	
		Matrice A (6 COV)	Matrice B (15 COVs)
Aromatiques	benzène		2
	éthylbenzène		5
	1,4-dichlorobenzène		5
	1,2,4-triméthylbenzène		5
	styrène		5
	toluène	5	10
	m-xylène		5
	o-xylène		5
	p-xylène		5
Alcanes	décane		10
	heptane	5	
Alcènes	trichloroéthylène		5
	tétrachloroéthylène		5
Alcools	isopropanol	5	
	1-méthoxy-2-propanol		5
Aldéhydes	acétaldéhyde	5	
	hexanal	5	
Cétones	butanone	5	
Terpènes	α-pinène		10
	limonène		10
Concentration totale en COV / ppm		30	92

Les capteurs MICS2610 et TGS2442 ne sont pas sensibles ou très peu aux COV étudiés, comme cela a été montré précédemment. C'est pourquoi nous utiliserons dans cette partie la seconde configuration des modules Wasmote composés des capteurs TGS4161 (CO<sub>2</sub>), TGS2602 (COV, odeurs), TGS2610 (gaz combustibles), TGS2620 (alcools, vapeurs de solvant), MICS2714 (NO<sub>2</sub>) et MICS5524 (CH<sub>4</sub>, COV). Nous avons ainsi successivement exposé 4 de ces modules « COV » à différentes concentrations de la « Matrice A » puis de la « Matrice B », comprises entre 120 et 630 ppb, obtenues par dilution avec de l'air zéro. Comme pour les expositions au toluène, nous avons suivi des cycles réguliers de stabilisation des capteurs sous air zéro, d'exposition aux polluants et de retour à l'équilibre sous air zéro, en accord avec le protocole présenté dans le Chapitre 4 I.4.

A la suite de ces expériences, la réponse différentielle des capteurs des différents modules a été déterminée et comparée à la concentration totale en COV générée dans la chambre d'exposition. Ainsi, la Figure V - 31 présente l'évolution de la réponse différentielle des capteurs TGS2602, TGS2610, TGS2620, MICS2714 et MICS5524, moyennée sur l'ensemble des modules, en fonction de la concentration totale en COV générée lors des différentes expositions des capteurs à la « Matrice A » ainsi qu'à la « Matrice B ». Le capteur TGS4161 n'étant sensible qu'à la présence de CO<sub>2</sub>, sa réponse différentielle est nulle lors de l'exposition à des composés organiques volatils et n'est donc pas présentée.



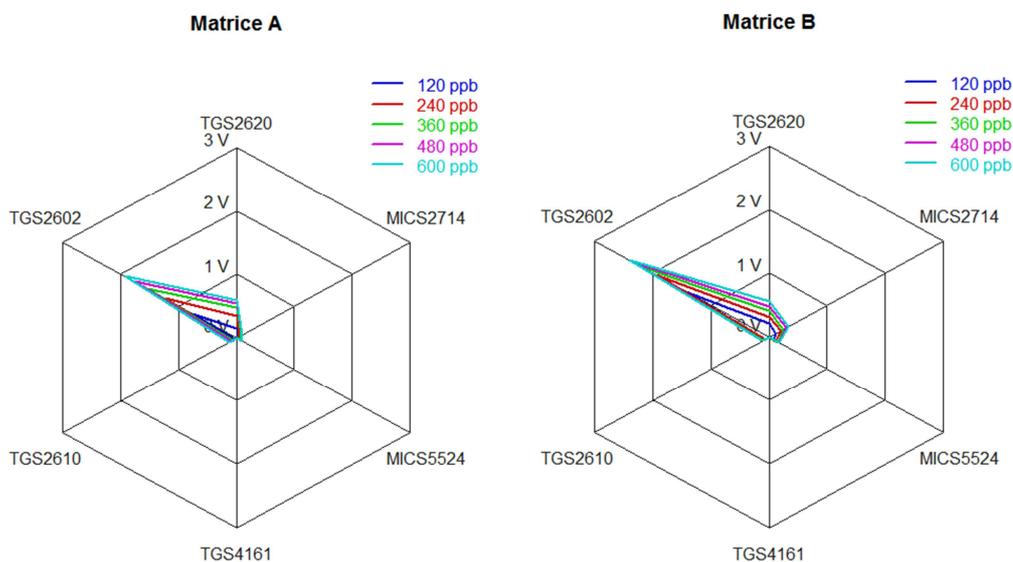
**Figure V - 31 : Evolution de la réponse différentielle des capteurs semi-conducteurs en fonction de la concentration totale en COV de la « Matrice A » et de la « Matrice B » générée dans la chambre d'exposition.**

Nous remarquons tout d'abord que la réponse des capteurs semi-conducteurs augmente avec la concentration totale en COV lors de l'exposition à différents mélanges dont la composition est identique lors des diverses expériences, de manière similaire aux injections de composés individuels. La réponse des capteurs TGS2602 est supérieure à la réponse des autres capteurs, ce qui caractérise de nouveau la forte sensibilité de ces capteurs. De plus, leur réponse est plus forte lors de l'exposition à la matrice B puisqu'elle évolue de façon non linéaire entre 1,43 V et 2,40 V pour une variation de concentration de 120 à 630 ppb, alors qu'elle varie entre 0,77 V et 1,93 V lors de l'exposition à la matrice A. Nous avons mis en évidence la forte sensibilité des capteurs TGS2602 au toluène ainsi qu'à l'o-xylène lors des injections mono-composés. Etant donné la composition des matrices A et B, nous pouvons déduire que cette plus forte variation est liée à la forte concentration en composés non-oxygénés de la « Matrice B » (73 %) par rapport à la « Matrice A » (33 %). De même, la réponse des capteurs MICS2714 évolue de 0,11 V à 0,33 V dans le cas de la « Matrice B » alors qu'elle varie très peu, entre 0,02 et 0,10 V dans le cas de la « Matrice A ». Ce phénomène est attribué à la présence de terpènes dans la « Matrice B », qui sont absents dans l'autre mélange. A l'inverse la réponse des capteurs TGS2620 est légèrement supérieure en présence de la « Matrice A », ce qui traduit la forte sensibilité des capteurs TGS2620 aux composés oxygénés puisque la « Matrice A » contient majoritairement des alcools, aldéhydes et cétones contrairement à la « Matrice B ». Les capteurs TGS2610 et MICS5524 sont quant à eux faiblement sensibles à ces deux mélanges contrairement aux capteurs TGS2602 et TGS2620, avec une réponse différentielle inférieure à  $0,12 \pm 0,05$  V, même si toutefois elle augmente avec la concentration totale en COV, comme pour les autres capteurs semi-conducteurs.

L'ensemble des 5 capteurs semi-conducteurs est donc sensible aux différents COV composant la « Matrice A » ainsi que la « Matrice B ». La réponse des capteurs augmente avec la concentration totale, mais elle varie de manière différente selon la nature des capteurs ainsi que la composition des mélanges. Ceci permet une distinction aussi bien qualitative que quantitative de ces mélanges. Ainsi la réponse globale des modules multi-capteurs correspond à l'empreinte électronique associée aux

deux matrices, que l'on peut représenter sous forme de radar Figure V - 32. Ce type de représentation permet de mettre en évidence la différence du « motif » correspondant aux deux matrices, qui évolue également avec la concentration totale en COV tout en gardant une forme similaire.

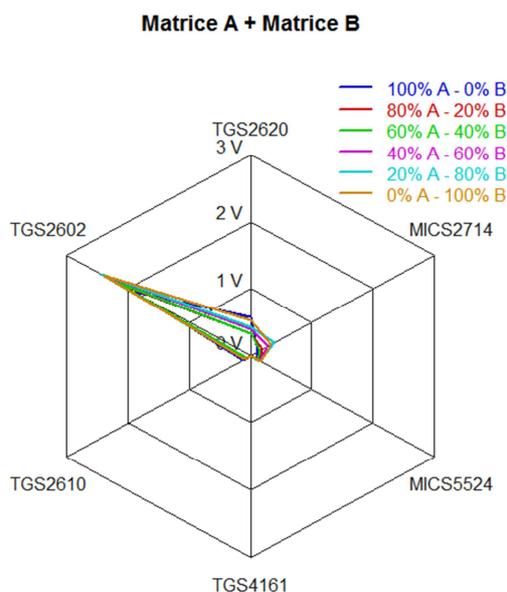
Ces expériences ont permis de mettre en évidence la corrélation entre la réponse des capteurs semi-conducteurs et la concentration totale en COV lors de l'exposition à des mélanges de différents composés, dont la composition est contrôlée. Elles traduisent également les bonnes performances de ce type de capteurs pour la distinction qualitative de deux mélanges dont la composition est différente puisque l'évolution de la réponse des capteurs est caractéristique d'une matrice à l'autre, ainsi que pour le suivi quantitatif de la concentration totale en COV lors d'exposition en conditions contrôlées.



**Figure V - 32 : Empreintes des modules multi-capteurs représentant la « Matrice A » et la « Matrice B » à différentes concentrations.**

Ces mêmes capteurs ont ensuite été exposés à plusieurs mélanges de ces deux matrices dans les mêmes conditions, afin d'évaluer leur comportement lors de mélanges en différentes proportions de matrices gazeuses complexes. En fixant une concentration totale en COV de 600 ppb, nous avons fait varier la proportion des deux matrices telle que la composition du mélange soit  $x.A+(100-x).B$ , avec  $x$  égal à 0, 20, 40, 60, 80 et 100 %. Si la sensibilité des capteurs semi-conducteurs était additive, et si les capteurs étaient linéaires, nous pourrions estimer la réponse des capteurs semi-conducteur à ces différentes compositions de « Matrice A+B » à partir de l'évolution de la réponse des capteurs en fonction de la concentration des « Matrice A » et « Matrice B » déterminée précédemment, mais ce n'est pas le cas, et leur réponse dépend de la nature du mélange ainsi que de sa composition. En effet, les capteurs répondent de manière variable à des composés différents. Nous représentons ainsi l'empreinte associée à ces différents mélanges de matrice sur le radar de la Figure V - 33. Ce radar représente la réponse différentielle des capteurs semi-conducteurs, moyennée sur l'ensemble des modules, lors de l'exposition aux différents mélanges de « Matrice A+B ». L'empreinte associée aux mélanges 100% A – 0% B et 0% A – 100% B est bien identique à l'empreinte des « Matrice A » et

« Matrice B » déterminée à 600 ppb. Par contre le motif de ces empreintes varie significativement lorsque la composition des mélanges est modifiée. Cette variation est difficilement interprétable sans modèle mathématique complexe, ce qui implique l'utilisation des méthodes de reconnaissance de forme pour le traitement du signal multi-capteurs en présence de matrices gazeuses complexes. Ces différentes expériences seront utilisées dans la partie B de ce chapitre afin d'évaluer l'efficacité de l'apprentissage bayésien naïf pour la reconnaissance de ces empreintes.



**Figure V - 33 : Empreintes des modules multi-capteurs représentant le mélange de la « Matrice A » et de la « Matrice B » dans différentes proportions.**

### III.4.2. Matrices ETAPE injectées dans IRINA

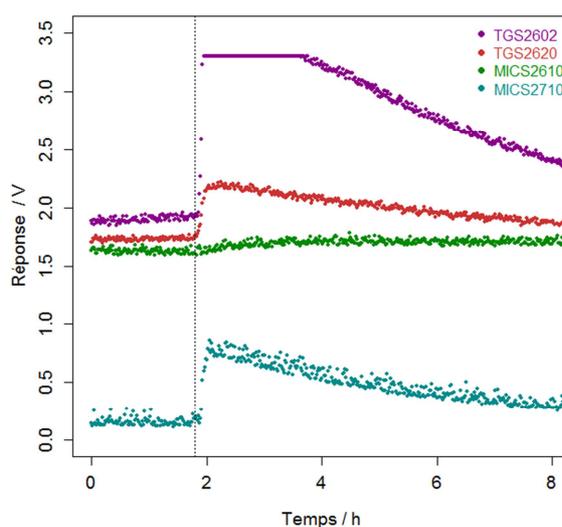
Après avoir étudié le comportement des capteurs semi-conducteur en présence de mélanges de COV dans des conditions contrôlées, nous évaluerons leur comportement à échelle réelle dans des conditions semi-contrôlées. Pour ce faire, nous nous sommes notamment appuyés sur les matrices air intérieur définies par le projet ETAPE et injectées dans IRINA. Au cours de cette thèse, nous avons été en mesure de travailler avec deux matrices : la matrice « air standard » ainsi que la matrice « produits ménagers ». Neuf mélanges différents de chacune des deux matrices ont ainsi été étudiés.

Les composés présents dans ces matrices sont explicités dans le Tableau V - 15, qui présente un récapitulatif des concentrations générées lors de l'étude de ces deux matrices, pour lesquelles il y a à la fois les mesures par capteurs et analyseurs. La composition détaillée des 9 mélanges de chacune des deux matrices est disponible en Annexe 3. Les concentrations en COV générées pour les deux matrices sont très différentes, les concentrations totales varient notamment entre 258 et 864 ppb pour la matrice « air standard » et entre 695 et 1280 ppb pour la matrice « produits ménagers ». Ainsi, la composition des matrices peut être significativement différente d'une injection à l'autre. En effet, les composés sont générés par vaporisation de solutions liquides, la concentration ainsi obtenues dans la pièce n'est pas assez reproductible.

**Tableau V - 15 : Récapitulatif des concentrations générées lors de l'injection des 9 matrices « air standard » et des 9 matrices « produits ménagers » dans la pièce expérimentale IRINA.**

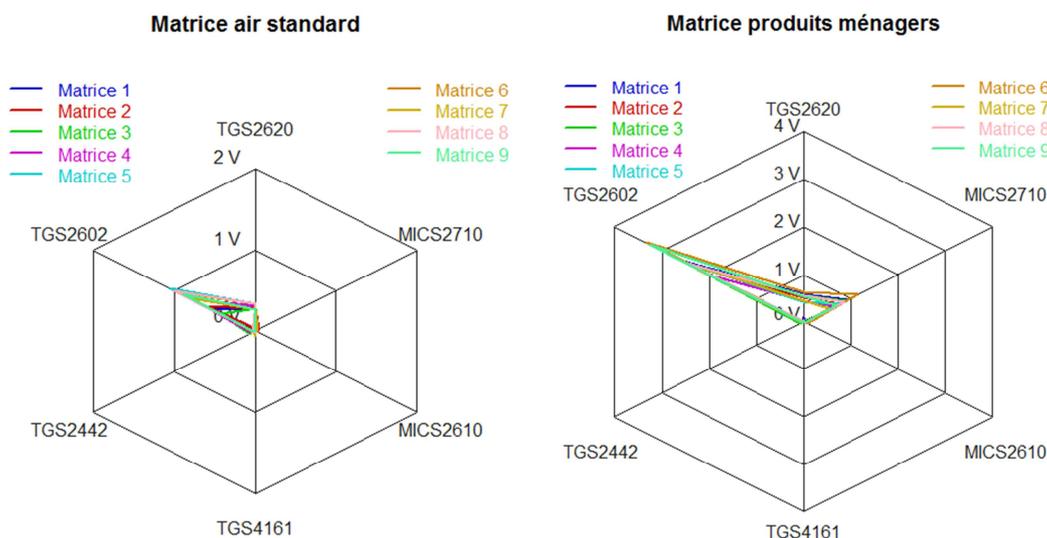
	Concentration au pic d'injection (ppb)					
	Matrice « air standard »			Matrice « produits ménagers »		
	Min	Max	Mediane	Min	Max	Mediane
Acétone	47	270	190			
Acétaldéhyde	47	313	225	175	751	344
Formaldéhyde	63	185	135	72	125	96
Isopropanol				119	245	169
Toluène	59	203	131			
Terpènes ( $\alpha$ -pinène+limonène)				180	422	251
<b>COV totaux</b>	<b>258</b>	<b>864</b>	<b>669</b>	<b>695</b>	<b>1280</b>	<b>908</b>

Les capteurs semi-conducteurs présentent des réponses différentes lors des injections comme l'illustre la Figure V - 34, lors d'une injection de la matrice « produits ménagers » à une concentration totale de 714 ppb. D'une part, les capteurs TGS2602, très sensibles, saturent rapidement dans le cas des matrices « produits ménagers » du fait des concentrations importantes de certains mélanges, contrairement aux matrices « air standard ». Le gain ainsi que la résistance du capteur pourraient être optimisés afin d'éviter cette saturation. Toutefois, comme nous l'avons présenté dans le Chapitre 3, les paramètres de configuration des capteurs ont été maintenus à des valeurs de référence (fixé par le constructeur) afin de pouvoir comparer les résultats. Dans des conditions réelles, les concentrations en COV sont bien inférieures aux concentrations générées dans IRINA, il n'y aurait donc pas de risque de saturation de ces capteurs. D'autre part, on remarque une légère augmentation progressive de la réponse des capteurs MICS2610 en présence des matrices « produits ménagers », peu après l'injection, ce qui laisse suggérer la formation de polluants secondaires détectés par ce capteur.



**Figure V - 34 : Evolution de la réponse absolue des capteurs TGS2602, TGS2620, MICS2610 et MICS2710 lors de la génération d'une matrice « produits ménagers » d'une concentration totale de 714 ppb.**

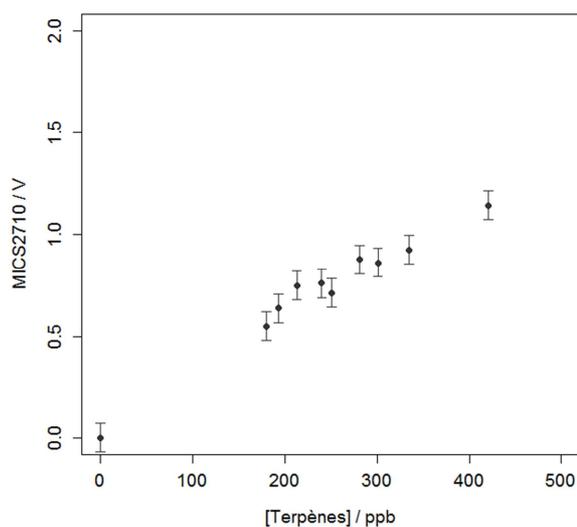
Nous avons alors déterminé les empreintes associées aux injections de 9 matrices « air standard » ainsi que de 9 matrices « produits ménagers » pour différentes concentrations. La Figure V - 35 présente la réponse différentielle des capteurs, moyennée sur l'ensemble des 5 modules, lors du pic de concentration consécutif à l'injection des composés.



**Figure V - 35 : Empreintes des modules multi-capteurs représentant les 9 mélanges associés aux matrices « air standard » et « produits ménagers » injectés dans IRINA.**

Nous remarquons tout d'abord que la réponse des capteurs TGS2602 est significativement plus importante, jusqu'à trois fois supérieure, dans le cas de la matrice « produits ménagers ». L'empreinte associée aux deux matrices représente un motif bien distinct, puisque les capteurs MICS2710, sensibles aux terpènes, ne répondent pas à la matrice « air standard » alors que leur réponse varie dans le cas de la matrice « produits ménagers ». De plus, ces empreintes sont significativement différentes pour les 9 mélanges puisque la composition de chaque matrice n'est pas constante d'une injection à l'autre. Il est possible de corrélérer la réponse des capteurs MICS2710 avec la concentration en terpènes injectée dans le cas des matrices « produits ménagers » comme le montre la Figure V - 36. En effet, la réponse différentielle de ces capteurs augmente de façon linéaire avec la concentration en  $\alpha$ -pinène et limonène dans la pièce puisque. Par contre, il est difficile d'interpréter le comportement de la réponse des capteurs semi-conducteurs en présence de ces mélanges de COV. En effet, la réponse n'évolue pas de façon significative avec la concentration totale en composés organiques volatils à l'inverse de ce que nous avons mis en évidence pour les mélanges générées dans des proportions contrôlées (III.4.1). Dans ce cas, la réponse des capteurs semi-conducteurs est une empreinte associée à la matrice dans son ensemble qui dépend de plusieurs facteurs :

- la composition de la matrice
- la concentration des différents composés
- la sensibilité respective des capteurs aux différents composés
- la sélectivité des capteurs vis-à-vis des composés



**Figure V - 36 : Evolution de la réponse différentielle des capteurs MICS2710 en fonction de la concentration en terpènes ( $\alpha$ -pinène+limonène) lors de la génération des matrices « produits ménagers ».**

Il est donc délicat de modéliser le comportement des capteurs à partir de ces différents paramètres. C'est pour cela que nous utilisons des outils de reconnaissance de forme afin de traiter le signal multi-capteurs dans son ensemble et ainsi permettre d'évaluer la capacité de nos modules à identifier la variabilité de ces différentes compositions gazeuse, que nous présenterons par la suite.

### III.5. Evolution long terme des capteurs

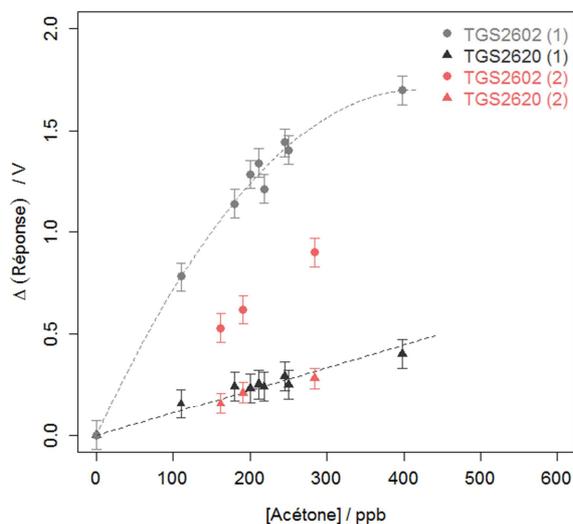
Comme pour les capteurs spécifiques, nous avons étudié l'évolution du signal des capteurs de type semi-conducteurs pendant plusieurs mois au sein de la pièce expérimentale IRINA.

#### III.5.1. Dérive de la sensibilité

Sur de courtes périodes (un mois), les injections successives d'un COV individuel, réalisées dans IRINA, n'ont pas montré de perte de sensibilité (III.3.3). Cependant, nous avons observé une évolution de la sensibilité des capteurs TGS2602 vis-à-vis de l'acétone entre des expériences réalisées en Mai et Juin 2015 (Figure V - 30) et d'autres réalisées en janvier 2016.

La Figure V - 37 illustre cette perte de sensibilité des capteurs TGS2602. Nous remarquons que la réponse des capteurs TGS2602 est deux fois plus faible dans le cas des injections réalisées en Janvier 2016. Cette différence traduit la perte de sensibilité des capteurs au cours de ces 7 mois de mesures. Il n'y a pas eu d'injections intermédiaires d'acétone qui aurait pu permettre de déterminer à partir de quel moment la sensibilité du capteur a pu commencer à dériver. La dérive des capteurs peut être attribuée au fonctionnement en continu et long terme des capteurs semi-conducteurs, entraînant un vieillissement de l'élément sensible. A l'inverse, la réponse des capteurs TGS2620 reste constante au cours du temps. Nous pouvons donc supposer que ce capteur, moins sensible que son homologue le TGS2602, n'est pas affecté par ce vieillissement, ou bien qu'il subit une perte de

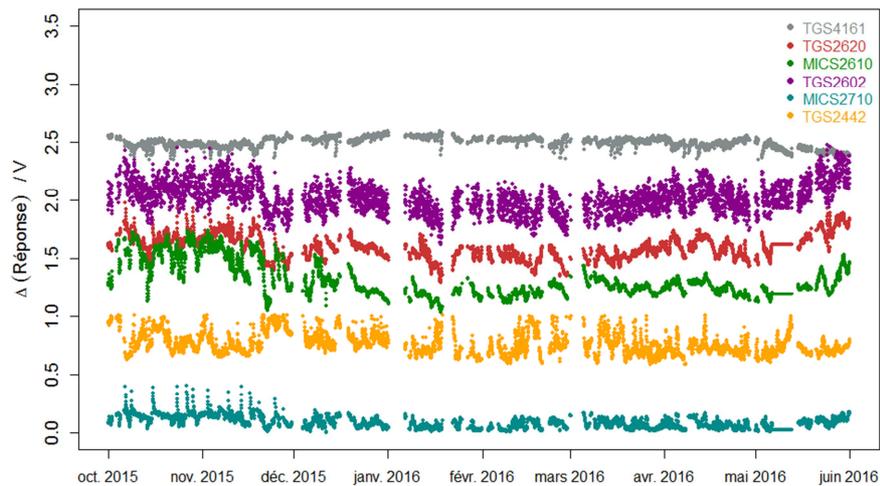
sensibilité plus négligeable et plus lente. Il est donc indispensable de vérifier cette dérive potentielle de la sensibilité des capteurs semi-conducteurs pour un suivi long terme de la qualité de l'air.



**Figure V - 37 : Evolution de la sensibilité des capteurs TGS2602 et TGS2620 (moyenne des 5 capteurs) à l'acétone entre Mai 2015 et Janvier 2016 (en rouge).**

### III.5.2. Dérive de la ligne de base

L'évolution de la ligne de base des capteurs semi-conducteurs a été déterminée à partir des mesures en continue réalisées pendant plusieurs mois dans la pièce expérimentale IRINA. Dans ces conditions, la ligne de base des capteurs correspond au signal mesuré sous air ambiant lorsqu'il n'y a pas d'injections de composés dans la pièce. La Figure V - 38 illustre l'évolution de la ligne de base des capteurs semi-conducteurs du module n°3, moyennée par heure, à l'intérieur de la pièce expérimentale IRINA. Les variations de la réponse de ces différents capteurs semi-conducteurs ne permettent pas de mettre en évidence la stabilité de la ligne de base. En effet, la réponse des capteurs varie de plusieurs centaines de millivolts durant cette période du fait des modifications de la composition de l'air dans IRINA. Cette évolution ne met pas en évidence de dérive nette de la ligne de base des capteurs semi-conducteurs au cours du temps



**Figure V - 38 : Evolution longue durée (8 mois) de la ligne de base des capteurs semi-conducteurs du module n°3, installé dans la pièce expérimentale IRINA.**

Dans cette première partie, les mesures réalisées dans différentes conditions, en chambre d'exposition, en pièce expérimentale et lors d'une campagne de mesure intensive dans une salle de classe, nous ont permis de mettre en évidence le comportement des capteurs NDIR, électrochimiques, PID et semi-conducteurs, et de déterminer certaines de leurs performances ainsi que leurs limitations pour l'évaluation de la qualité de l'air intérieur. Nous avons notamment mis en évidence la bonne corrélation des données fournies par les capteurs avec les mesures réalisées par des analyseurs de référence dans des conditions de fonctionnement proches d'une utilisation réelle en environnement intérieur. Ces différents capteurs sont capables de suivre les variations de concentrations de différents composés chimiques, et peuvent être utilisés pour un suivi quantitatif ou semi-quantitatif de composés seuls ou en mélanges. Cependant, les interférences chimiques entre composés compliquent fortement l'analyse du signal des capteurs électrochimiques. De même, la faible sélectivité des capteurs semi-conducteurs, et l'évolution de leur réponse en fonction de la nature des COV et de la composition globale de l'air ne permettent pas l'interprétation simple du signal dans le cas de mélanges complexes.

## **Partie B : Validation d'outils d'interprétation du signal multi-capteurs**

Nous nous intéressons dans cette partie à l'étude du signal multi-capteurs dans son ensemble, à l'aide de techniques d'apprentissage supervisé et non-supervisé. Nous présenterons notamment l'étiquetage de mesures issues de capteurs semi-conducteurs à partir d'un apprentissage bayésien naïf ainsi que l'élaboration de classes de pollution par la méthode de clustering basée sur l'algorithme k-means.

### **IV. Apprentissage des modules multi-capteurs semi-conducteurs**

#### **IV.1. Validation de la méthode de traitement**

Afin de valider la méthode d'apprentissage supervisé utilisant le classifieur naïf bayésien et ainsi évaluer ses performances pour l'étiquetage de données issues de mesures réalisées par les modules de capteurs semi-conducteurs, nous nous sommes basés sur les expositions des capteurs à différentes concentrations de la « Matrice A » de la « Matrice B » et du mélange de ces deux matrices réalisées en chambre d'exposition (III.4.1). Ces expériences correspondent à 15 conditions différentes : l'exposition des capteurs (i) sous air zéro, (ii) à 5 concentrations de la « Matrice A », (iii) à 5 concentrations de la « Matrice B » et (iv) à 4 mélanges des deux matrices à différentes proportions. Ainsi, nous définissons 15 classes différentes pour cet apprentissage correspondantes à ces conditions, tels que présentées dans le Tableau V - 16.

**Tableau V - 16 : Composition des 15 classes utilisées pour l'apprentissage des modules multi-capteurs en conditions contrôlées.**

N°	Classe Id. (Y %A - %B)	Type de mélange	Concentration / ppb	
			[A]	[B]
1	Y 0 - 0	Air zéro	0	0
2	Y 20 - 0	Matrice A	120	0
3	Y 40 - 0	Matrice A	240	0
4	Y 60 - 0	Matrice A	360	0
5	Y 80 - 0	Matrice A	480	0
6	Y 100 - 0	Matrice A	600	0
7	Y 0 - 20	Matrice B	0	120
8	Y 0 - 40	Matrice B	0	240
9	Y 0 - 60	Matrice B	0	360
10	Y 0 - 80	Matrice B	0	480
11	Y 0 - 100	Matrice B	0	600
12	Y 80 - 20	Matrice A + B	480	120
13	Y 60 - 40	Matrice A + B	360	260
14	Y 40 - 60	Matrice A + B	240	390
15	Y 20 - 80	Matrice A + B	120	520

La classe n°1 correspond à la réponse des capteurs sous air zéro, les classes 2 à 6 sont associées aux différentes concentrations en « Matrice A », les classes 7 à 11 correspondent à la « Matrice B » alors que les 4 dernières classes correspondent aux différents rapports de mélange des deux matrices.

A partir des mesures effectuées par les 4 modules Waspnote « COV », composés des capteurs TGS4161 (CO<sub>2</sub>), TGS2602 (COV, odeurs), TGS2610 (gaz combustibles), TGS2620 (alcools, vapeurs de solvant), MICS2714 (NO<sub>2</sub>) et MICS5524 (CH<sub>4</sub>, COV), une base de données d'apprentissage a été définie. Celle-ci correspond à la réponse absolue des capteurs de chaque module, mesurée lors des différentes expositions lorsque les conditions sont stables. Ainsi, nous conservons les mesures effectuées lors des 15 dernières minutes d'exposition des capteurs dans chacune des classes, où la réponse des capteurs est stable. La base de données d'apprentissage est alors composée de 5000 observations dans lesquelles sont reportées l'horodatage de la mesure, la réponse absolue des 6 capteurs semi-conducteurs ainsi que la classe correspond à l'observation. Parmi ces 5000 observations, 4000 observations (80%) seront utilisées par le programme afin de réaliser l'apprentissage, et 1000 observations (20%) permettront la validation des paramètres d'apprentissage définie par le classifieur bayésien.

Différentes méthodologies d'apprentissages ont été testées sur la base de ces données d'apprentissage. Dans un premier temps, nous avons travaillé sur le traitement des données de chacun des modules séparément. Puis les données d'un module ont été utilisées afin de définir les paramètres d'apprentissage qui sont ensuite utilisés pour la classification des mesures réalisées par un module différent. Enfin, la totalité des données a été traitée afin de définir un modèle universel d'apprentissage de ces 15 classes.

Les résultats de ces différents tests, correspondant au taux de réussite global de l'apprentissage ainsi qu'à l'indice de confiance moyen sont présentés dans le Tableau V - 17. Pour rappel le taux de réussite est défini par le rapport entre le nombre d'observations correctement étiquetées et le nombre total d'observations de l'échantillon de validation. L'indice de confiance moyen, correspond à la probabilité d'appartenance de l'observation à la classe considéré ; il permet de traduire la fiabilité de la classification ; plus il est élevé, plus le classifieur est « certain » d'attribuer la bonne classe à une observation.

**Tableau V - 17 : Performances de l'apprentissage en réponse absolue.**

Modèle	Validation	Taux de réussite	Indice de confiance moyen
Module 1	Module 1	96 %	0,88
Module 2	Module 2	97 %	0,91
Module 3	Module 3	96 %	0,85
Module 4	Module 4	96 %	0,89
Module 1	Module 2	38 %	0,67
Module 3	Module 1	44 %	0,60
Module 1 + 3	Module 2	56 %	0,64
Module 1 + 2	Module 1 + 2	93 %	0,83
Module 1 + 2 + 3 + 4	Module 1 + 2 + 3 + 4	88 %	0,81

Dans le cas du modèle unique, qui prend en compte les modules de manière indépendante, les résultats de l'apprentissage sont excellents avec un taux de réussite de 96 à 97 % et un indice de confiance moyen supérieur à 0,85. Ces résultats traduisent la capacité des modules semi-conducteurs et de l'apprentissage par réseau bayésien à prédire les différentes classes de pollution à partir des mesures de chacun des modules

Par contre, lorsque les données utilisées pour la validation proviennent d'un module différent de celui utilisé pour la construction des paramètres d'apprentissage, le taux de réussite est inférieur à 50 %. Ceci traduit notamment la différence de ligne de base et éventuellement de sensibilité entre les différents capteurs et donc la difficulté d'utiliser directement la réponse absolue pour traiter les données provenant de plusieurs modules.

Enfin, ce taux de réussite augmente lorsque le modèle est défini à partir de plusieurs modules, permettant de réduire l'effet de la ligne de base. En utilisant un modèle multi modules, tenant compte de la totalité des mesures réalisées par les capteurs des 4 modules Waspmote, le taux de réussite de l'apprentissage est de 88% avec un indice de confiance de 0,81. Bien que ces performances soient inférieures aux modèles uniques, le modèle multi-modules permet de « lisser » les différences existantes entre les capteurs de différents modules et assure une prédiction précise des classes de pollution à partir de données brutes.

Afin de déterminer plus en détail les performances de l'apprentissage du modèle multi-modules ayant un taux de réussite global de 88%, le Tableau V - 18 présente le taux de réussite de classification ainsi que l'indice de confiance obtenue pour chaque classe.

**Tableau V - 18 : Performances de l'apprentissage pour les différentes classes dans le cas d'un modèle multi modules (réponse absolue).**

Classe	Taux de réussite	Indice de confiance		
		Min	Max	Moyen
1	99 %	0,297	0,999	0,976
2	100 %	0,818	0,999	0,971
3	100 %	0,911	0,999	0,977
4	100 %	0,574	0,998	0,921
5	92 %	0,434	0,993	0,854
6	81 %	0,396	0,988	0,817
7	97 %	0,524	0,997	0,922
8	69 %	0,473	0,954	0,754
9	74 %	0,371	0,981	0,700
10	54 %	0,423	0,933	0,666
11	62 %	0,365	0,956	0,626
12	76 %	0,330	0,964	0,662
13	50 %	0,326	0,912	0,612
14	57 %	0,320	0,755	0,540
15	16 %	0,350	0,532	0,462

La prédiction des classes 1 à 7 correspondant à la réponse des capteurs sous air zéro, en présence de la « Matrice A » et à 120 ppb de la « Matrice B » s'effectue correctement avec un taux de prédiction de 81% à 100% et un indice de confiance moyen supérieur à 0,82, ce qui traduit un étiquetage précis de ces observations. Par contre, le taux de réussite de l'apprentissage, qui varie

entre 50 et 76 % diminue fortement pour les classes 8 à 14. De même, le taux de réussite pour la classe n°15 est très bas, 16%. L'indice de confiance de la classification dans ce cas diminue également de manière significativement entre 0,46 et 0,75. Pour ces différentes classes, le classifieur hésite fortement entre deux classes distinctes, la différence entre la probabilité d'appartenance de l'observation à la classe correcte et la classe erronée est faible. Ces résultats sont attribués, d'une part, à la faible variation de réponses des capteurs entre l'exposition à la « Matrice B » et à différents ratio du mélange des deux matrices et également aux variations de la réponse des capteurs d'un module à l'autre pouvant être significatif lorsque deux classes sont très proches. Même si l'apprentissage montre un taux de réussite globale très correct, il est important d'analyser en détails la prédiction pour chacune des classes.

Nous avons ensuite effectué des tests identiques en utilisant cette fois la réponse différentielle des capteurs, corrigée par rapport à la ligne de base sous air zéro, et non plus la réponse absolue. Les résultats de l'apprentissage à partir de différents modèles sont présentés dans le Tableau V - 19. Dans le cas des modèles utilisant un module unique, il n'y a pas de différence entre l'apprentissage réalisé à partir de la réponse absolue ou de la réponse différentielle. Par contre, le taux de réussite augmente fortement dans les autres cas. En effet, l'utilisation de la réponse différentielle permet de corriger l'offset existant entre les capteurs de différents modules, ainsi les mesures issues de plusieurs modules sont plus proches ce qui permet d'améliorer les performances de l'apprentissage. Le Tableau V - 20 présente les performances de l'apprentissage détaillées sur l'ensemble des 15 classes. Par comparaison, avec le Tableau V - 18, on constate une nette amélioration du taux de réussite pour chacun des classes et notamment pour celles correspondantes au mélanges des deux matrices de COV.

**Tableau V - 19 : Performances de l'apprentissage en réponse différentielle.**

Modèle	Validation	Taux de réussite	Indice de confiance moyen
Module 1	Module 1	97 %	0,90
Module 2	Module 2	95 %	0,89
Module 3	Module 3	96 %	0,87
Module 4	Module 4	97 %	0,85
Module 1	Module 2	84 %	0,78
Module 3	Module 1	87 %	0,81
Module 1 + 3	Module 2	91 %	0,87
Module 1 + 2	Module 1 + 2	97 %	0,87
Module 1 + 2 + 3 + 4	Module 1 + 2 + 3 + 4	96 %	0,82

A partir de mesures réalisées en conditions contrôlées, nous avons mis en évidence la capacité des modules multi-capteurs à prédire 15 classes correspondantes à différents mélanges complexes de COV. Ainsi l'apprentissage par bayésien naïf représente une technique efficace afin de prédire plusieurs classes de pollution à partir de données issues de capteurs semi-conducteurs de différents modules.

**Tableau V - 20 : Performances de l'apprentissage pour les différentes classes dans le cas d'un modèle multi modules (réponse différentielle).**

Classe	Taux de réussite	Indice de confiance		
		Min	Max	Moyen
1	97 %	0,091	0,998	0,794
2	100 %	0,358	0,993	0,875
3	100 %	0,427	0,996	0,865
4	97 %	0,520	0,982	0,856
5	97 %	0,400	0,998	0,881
6	98 %	0,486	0,999	0,927
7	100 %	0,501	0,995	0,879
8	98 %	0,368	0,995	0,894
9	100 %	0,640	0,991	0,905
10	100 %	0,462	1,000	0,922
11	94 %	0,906	1,000	0,986
12	97 %	0,210	0,999	0,809
13	90 %	0,126	0,999	0,829
14	96 %	0,291	0,999	0,880
15	65 %	0,107	0,930	0,638

## IV.2. Application aux matrices de polluants

Après avoir démontré l'efficacité de ce type d'apprentissage afin de prédire différentes classes de pollution issues de mesures réalisées en conditions contrôlées, nous avons appliqué un apprentissage naïf bayésien aux données provenant des injections réalisées dans IRINA, afin notamment d'identifier les deux matrices étudiées lors de cette thèse.

A partir des mesures réalisées lors des différentes injections, une base de données d'apprentissage a été définie. Elle est composée de 4 classes différentes, une classe correspondante à la génération de la matrice « air standard », une seconde correspondante à la matrice « produits ménagers » et deux autres classes associées aux injections individuelles d'acétone et d'acétaldéhyde. Les observations format cette base de données sont constituées de la réponse différentielle des capteurs semi-conducteurs, des 5 modules installés dans IRINA, mesurées au maximum de concentration lors de l'injection de 9 matrices « air standard », 9 matrices « produits ménagers », 8 injections d'acétone ainsi que lors de 7 injections d'acétaldéhyde, dont 80 % des données sont utilisées afin de déterminer les paramètres de l'apprentissage et 20 % sont utilisées pour la validation. Les résultats de cet apprentissage sont présentés dans le Tableau V - 21.

**Tableau V - 21: Résultats de l'apprentissage à partir des mesures lors des injections de COV dans la pièce expérimentale IRINA**

Classe	Taux de réussite	Indice de confiance moyen
Acétone	0 %	0,482
Acétaldéhyde	0 %	0,490
Matrice « air standard »	100 %	0,731
Matrice « produits ménagers »	100 %	0,958

Ce tableau montre que les modules multi-capteurs, associés à un apprentissage naïf bayésien, sont capables de différencier, avec un taux de réussite de 100 %, les mesures réalisées en présence des matrices « air standard » et des mesures effectuées lors de la génération des matrices « produits ménagers ». L'indice de confiance moyen obtenu dans ces deux cas est également élevé (de 0,731 à 0,958 respectivement), ce qui conforte la pertinence des résultats. Toutefois, en intégrant des injections de COV individuels (acétone ou acétaldéhyde) aux données d'apprentissage, le modèle établi ne permet pas de prédire ces deux classes. En effet, le modèle attribue les mesures associées à l'injection d'acétone et d'acétaldéhyde à la classe correspondante à la matrice « air standard ». Du fait que les empreintes de ces différentes classes dépendent essentiellement de la variation de la réponse de deux capteurs (TGS2602 et TGS2620), il n'y a pas de distinction nette entre la présence d'un COV seul et d'un mélange de COV pour lesquels les capteurs semi-conducteurs répondent de manière similaire.

## V. Interprétation par apprentissage non supervisé : construction de classes

Nous avons précédemment utilisé une méthode d'apprentissage supervisé permettant de relier des mesures capteurs avec différentes classes de pollution à partir d'injections contrôlées de différents COV. Cependant, dans certains cas, lorsque la génération des polluants n'est pas contrôlée comme en conditions réelles, les classes de pollution ne sont pas connues et doivent être déterminées sans connaissance préalable. Pour cela, il est possible d'utiliser des techniques d'apprentissage non-supervisé, également appelées clustering (partitionnement de données en français). Nous utiliserons pour cela la méthode du bisecting k-means (Chapitre 3 II.1.).

Afin de valider l'utilisation de cette technique, nous nous appuyons sur les données obtenues lors de la seconde campagne intensive Mermaid. Nous intéresserons dans un premier temps aux mesures réalisées par les analyseurs, utilisées comme référence, afin d'interpréter les différents clusters. Prenons comme exemple d'illustration les mesures effectuées par les analyseurs automatiques au soufflage pendant 6 jours. La base de données utilisée pour ce clustering est alors composée de la concentration en NO, en NO<sub>2</sub> et en O<sub>3</sub> mesurée avec un pas de temps d'une minute pendant ces six jours d'acquisition au soufflage. A partir de ces données, nous avons réalisé des segmentations par bisecting k-means pour un nombre de clusters variant de k=3 à k=8. Les résultats du clustering en 5 groupes est, selon nous, le plus représentatif des variations observées dans ces conditions.

Le Tableau V - 22 présente les résultats de ce clustering, avec le nombre d'observations dans chaque cluster ainsi que les coordonnées des différents centroïdes. Les clusters 1 et 4 représentent la majorité des mesures avec respectivement 4756 et 7129 observations. Le cluster 5 n'a que 1926 observations. Les clusters 2 et 3 ne comportent qu'un faible nombre d'observations, mais sont bien définis puisque les coordonnées des centres de ces 2 clusters sont très espacées.

**Tableau V - 22 : Résultats du clustering réalisé sur les mesures des analyseurs de NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> au soufflage.**

Cluster	Nombre d'observations	Coordonnées du centre des clusters Concentration / ppb		
		NO	NO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>
Cluster 1	4756	0,27	4,58	27,50
Cluster 2	229	23,8	20,47	4,30
Cluster 3	360	3,81	129	4,53
Cluster 4	7129	0,44	4,10	6,03
Cluster 5	1926	0,60	7,28	13,95

Afin d'interpréter la signification de ces différents clusters, nous représentons l'évolution temporelle de la concentration des polluants en distinguant le cluster attribué à chaque mesure, comme illustré sur la Figure V - 39.

A partir de ces résultats (Tableau V - 22 et Figure V - 39) et de la connaissance des évènements dans la pièce pendant la période de mesure, nous pouvons attribuer aux différentes classes des évènements caractéristiques de la qualité de l'air à l'intérieur de la pièce. Ainsi le cluster n°2, de plus petite taille (229 observations), avec une concentration en NO supérieure à 12 ppb, associée à une concentration en dioxyde d'azote moyenne de 20 ppb et à une faible concentration en ozone, correspond à une injection involontaire de monoxyde d'azote dans la pièce. Le cluster n°3 est quant à lui associé à une très forte teneur en NO<sub>2</sub> ainsi qu'à une faible concentration en NO et en O<sub>3</sub> et correspond à deux injections de NO<sub>2</sub> effectuées dans la salle de classe pendant la campagne de mesure intensive. Les clusters n°1 et n°5, qui regroupent les mesures réalisées lorsque la concentration en ozone est élevée dans la salle de classe, sont reliées au fonctionnement de la ventilation. Lorsque celle-ci fonctionne, l'air extérieur est emmené dans la salle de classe et cela contribue à l'apport de polluants extérieurs tels que l'ozone. La seule différence entre ces deux clusters vient du niveau d'ozone. Le cluster n°4 correspond à de plus faibles concentrations en NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>. Il représente l'air ambiant de la pièce lorsque la ventilation est à l'arrêt, il n'y a donc pas d'apport de polluants extérieurs.

Cette méthode d'apprentissage non supervisé a ensuite été utilisée afin de traiter les données provenant de mesures réalisées par les capteurs électrochimiques. Comme pour les données analyseurs, le clustering a été réalisé à partir des mesures effectuées, avec un pas de temps d'une minute, par les capteurs NO-B4, NO<sub>2</sub>-B4 et O<sub>3</sub>-B4 situés au soufflage lors de la seconde campagne de mesure intensive dans la salle de classe, sur la même période que précédemment. Les résultats sont présentés dans le Tableau V - 23.

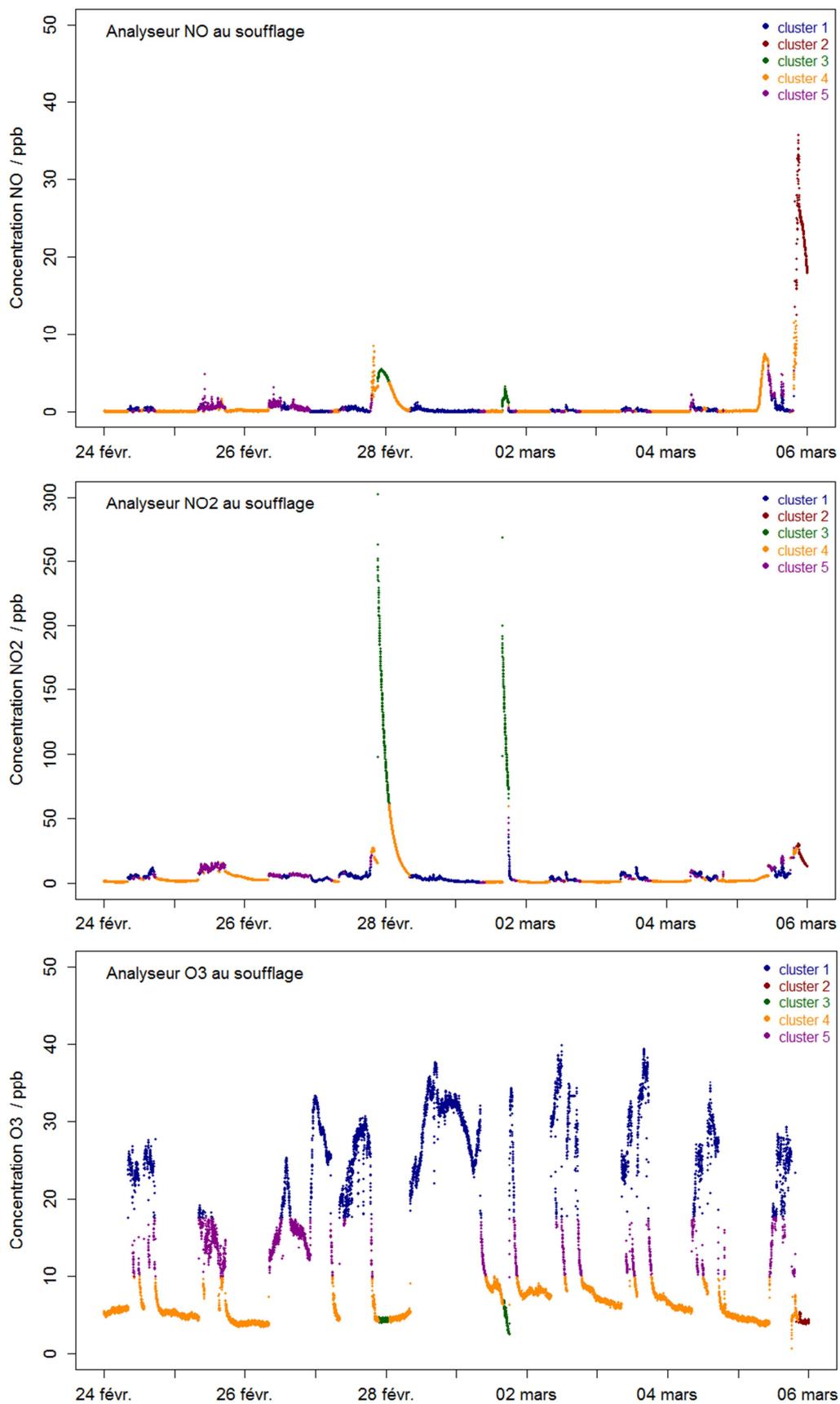


Figure V - 39 : Evolution temporelle des concentrations en NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> mesurées au soufflage et résultats d'un clustering en 5 clusters.

**Tableau V - 23 : Résultats du clustering réalisé sur les mesures des capteurs NO-B4, NO<sub>2</sub>-B4 et O<sub>3</sub>-B4 au soufflage.**

Cluster	Nombre d'observations	Coordonnées du centre des clusters		
		NO	NO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>
Cluster 1	129	1,022	1,049	1,055
Cluster 2	1629	1,036	1,014	0,979
Cluster 3	1852	1,029	1,017	0,990
Cluster 4	227	1,051	1,007	0,982
Cluster 5	4803	1,029	1,006	0,981

Les 5 clusters ainsi obtenus par découpage des mesures réalisées par les capteurs électrochimiques sont de dimensions variés avec le cluster n°5 qui est majoritaire (4803 observations), les clusters n°2 et n°3 de taille équivalente (1629 et 1852 observations respectivement) et les clusters n°1 et n°4 contenant moins d'observations (129 et 227 observations). Les clusters obtenus par découpage des données issues des capteurs électrochimiques se recoupent fortement avec les classes définies par le clustering effectué sur les données provenant des analyseurs. Nous avons alors calculé le taux de recouvrement entre les résultats provenant du clustering sur les données capteurs avec ceux provenant des données analyseurs. La comparaison des deux clustering est présenté dans le Tableau V - 24. Ces résultats mettent en évidence la bonne corrélation entre les regroupements obtenus par clustering des données capteurs et ceux obtenus par clustering des données analyseurs, avec un taux de recouvrement élevé. Ceci confirme la corrélation entre les concentrations mesurées par les analyseurs et la réponse des capteurs électrochimiques, comme présenté dans la partie A II.2. de ce chapitre. Ainsi, malgré l'influence de composés interférents, et notamment le problème de sensibilité croisée entre le dioxyde d'azote et l'ozone, sur la réponse des capteurs électrochimiques, ces derniers permettent de définir des classes identiques à celles obtenues par les analyseurs. Ceci montre que les capteurs, même s'ils n'apportent pas une réponse aussi précise ou fiable que les analyseurs, permettent de décrire correctement l'évolution de la qualité de l'air intérieur, de manière qualitative et semi-quantitative.

**Tableau V - 24 : Recouvrement des regroupements de données obtenues lors du clustering sur la base des mesures analyseurs avec le clustering réalisé à partir des mesures des capteurs électrochimiques**

Classe	Clusters		Taux de recouvrement
	Analyseurs	Capteurs	
Pic de NO	Cluster n°2	Cluster n°4	98 %
Injections de NO <sub>2</sub>	Cluster n°3	Cluster n°1	63 %
Ventilation OFF	Cluster n°4	Cluster n°5	89 %
Ventilation ON	Cluster n°1 et n°5	Cluster n°2 et n°3	77 %

Nous avons enfin réalisé le même type de clustering à partir des mesures du module composés de capteurs semi-conducteurs, situé au soufflage. Les résultats sont présentés dans le Tableau V - 25. Les 5 clusters obtenus à partir de ce découpage sont difficilement interprétables en termes de la qualité de l'air intérieur et ne sont pas corrélés avec les clusters obtenus par l'analyse des mesures effectuées par les analyseurs. En effet, les capteurs semi-conducteurs sont peu spécifiques et

répondent à l'environnement gazeux dans son ensemble. Ils sont notamment peu sensibles aux variations de concentration en dioxyde d'azote et en ozone. D'un point de vue qualitatif et semi-quantitatif, notre ensemble de capteurs semi-conducteurs ne rend pas compte des mêmes variations de la qualité de l'air de la salle de classe que les mesures réalisées par les analyseurs automatiques.

**Tableau V - 25 : Résultats du clustering réalisé sur les capteurs semi-conducteurs situés au soufflage.**

Cluster	Nombre d'observations	Coordonnées du centre des clusters					
		Réponse / V					
		TGS4161	TGS2620	MICS2610	TGS2602	MICS2710	TGS2442
Cluster 1	3050	2,655	1,545	1,011	1,912	0,018	1,166
Cluster 2	2678	2,753	1,807	1,257	2,896	0,105	1,523
Cluster 3	3167	2,683	1,904	1,351	2,827	0,138	1,573
Cluster 4	3434	2,735	1,510	0,978	2,101	0,015	1,207
Cluster 5	2071	2,700	1,702	1,163	2,584	0,077	1,576

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé les performances des différents capteurs, NDIR, électrochimiques, PID et semi-conducteurs pour le suivi des concentrations en polluants évoluant dans les environnements intérieurs. La réponse de ces différents capteurs est bien corrélée avec la concentration mesurée par des instruments de référence, aussi bien en conditions contrôlées qu'en situations réelles de fonctionnement. Nous avons mise en évidence l'influence des paramètres environnementaux et notamment l'augmentation de la réponse des capteurs semi-conducteurs avec l'humidité de l'air. Les capteurs montrent une bonne répétabilité sur des mesures répétées dans un intervalle d'un mois mais la sensibilité des capteurs semi-conducteurs semblent dériver au cours du temps. La réponse de capteurs de même nature, installés sur différents modules, est correctement reproductible. Néanmoins, la faible sélectivité des capteurs électrochimiques qui répondent à des polluants différents, tout comme les capteurs semi-conducteurs, ne permet pas une identification et un suivi quantitatif précis des composés de l'air intérieur. Nous avons notamment mis en évidence la forte compétition entre l'ozone et le dioxyde d'azote sur la surface sensible des capteurs NO<sub>2</sub>-B4 et O<sub>3</sub>-B4.

Ces capteurs, associés à des procédures de traitement de l'information par classification bayésienne naïve ou clustering par bisecting k-means, permettent une évaluation qualitative ou semi-quantitative de la qualité de l'air intérieur. Les capteurs semi-conducteurs sont capables de reconnaître différentes empreintes de pollution dans des matrices complexes à partir d'un échantillon d'apprentissage. La réponse des capteurs spécifiques est fortement corrélée avec les mesures des analyseurs, et peut quant à elle être utilisée afin de construire différentes classes de pollution, caractéristiques d'événements traduisant la dynamique de la qualité de l'air intérieur.





***Chapitre 6 : Application des capteurs à l'étude de la qualité de l'air intérieur***



Dans ce chapitre, nous présenterons deux exemples d'application des capteurs à des thématiques relevant de la qualité de l'air intérieur. D'une part, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de l'efficacité de systèmes de traitement de l'air à partir de nos dispositifs basés sur un ensemble de six capteurs semi-conducteurs. Deux types de systèmes de traitement ont été testés à l'intérieur de la pièce expérimentale IRINA vis-à-vis de leur potentiel de réduction des concentrations en composés organiques volatils. Ce sont, d'une part, un mur végétal, et d'autre part, deux systèmes photocatalytiques étudiés lors de la thèse de Pamela Harb dans le cadre du projet ETAPE (Chapitre 4 II.2.). D'autre part, nos différents capteurs ont également été déployés dans une salle de classe lors de la campagne de mesures Mermaid (Chapitre 4 III.) entre Février et Mars 2015. Les capteurs ont permis de mettre en évidence la variabilité spatiale et temporelle de la qualité de l'air dans la salle de classe.

## I. Evaluation de l'efficacité de systèmes de traitement de l'air

### I.1. Caractérisation des performances d'un mur végétal

Nous avons évalué les performances d'un mur végétal en termes d'élimination de COV lors de phénomènes de pollution transitoires, simulés par l'injection d'un mélange de cinq composés organiques volatils (formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone, toluène et o-xylène) dans la pièce expérimentale IRINA à l'aide de capteurs semi-conducteurs.

Pour rappel, la pièce expérimentale IRINA de 40 m<sup>3</sup> fonctionne en circuit fermé à l'aide d'un système d'air conditionné qui brasse en continu l'air de la pièce, elle est également étanchéifiée afin de réduire les échanges d'air avec l'extérieur. Elle est recouverte d'aluminium afin d'éviter les réactions entre les polluants et la surface. La présentation détaillée de la pièce, sa conception ainsi que la validation de son fonctionnement sont présentées par Harb et al. (2016). Ainsi, IRINA permet de réaliser des expériences à échelle réelle, dans des conditions semi-contrôlées. En effet, la température est réglée à  $19 \pm 1$  °C par le système d'air conditionné. L'humidité relative est quant à elle maintenue entre 40 et 60 % mais varie en fonction des conditions météorologiques. De plus, l'installation du mur végétal a entraîné une forte augmentation de l'humidité relative dans la pièce (80 % HR). Le taux de renouvellement de l'air dans la pièce est de  $0,30 \pm 0,10$  h<sup>-1</sup>.

Les COV étudiés sont injectés par vaporisation de solutions liquides, ainsi les concentrations générées peuvent varier de façon significative entre les différents essais. Des mesures sont réalisées en continu par cinq modules multicapteurs composés de six capteurs semi-conducteurs de type TGS2442 (CO), TGS2602 (COV, odeurs), TGS2620 (alcools, vapeurs de solvant), TGS4161 (CO<sub>2</sub>), MICS2610 (O<sub>3</sub>) et MICS2714 (NO<sub>2</sub>). Des prélèvements sur cartouches adsorbantes permettent de suivre les concentrations en COV dans la partie décroissante avec une résolution d'une heure, afin de déterminer leur taux de déclin dans la pièce. Un spectromètre SIFT-MS est utilisé pour le suivi des différents composés lors de leur injection dans la pièce avec une résolution d'une seconde.

Dans un premier temps, nous avons mis en évidence la corrélation entre les concentrations en composés organiques volatils injectés dans la pièce et la réponse des capteurs semi-conducteurs, comme présenté dans le Chapitre 5 III.3.3. Pour l'évaluation des performances du mur végétal nous

nous intéressons plus particulièrement aux temps de déclin des composés organiques volatils injectés dans la pièce.

Dans un second temps, en l'absence du mur végétal, nous avons évalué le taux de déclin « naturel » des différents polluants, par injection des COV individuels (formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone, toluène et o-xylène). Ce déclin suit une loi exponentielle, avec une constante de temps proche du temps caractéristique de renouvellement de l'air dans la pièce ( $0,30 \pm 0,10 \text{ h}^{-1}$ ). Le temps de déclin mesuré par les capteurs TGS2620 et TGS2602, sensibles aux COV injectés, est ainsi comparé au taux de déclin déterminé à partir du suivi temporel des concentrations par prélèvements par SIFT-MS. Lorsque l'on s'intéresse à un mélange de COV, les techniques de mesures conventionnelles sont capables de déterminer le taux de déclin de chacun des composés du mélange, alors que la réponse des capteurs semi-conducteurs donne l'information sur l'élimination des COV dans leur ensemble. Inversement, l'utilisation de cartouches adsorbantes (prélèvements d'une heure), ne permet pas d'atteindre une résolution temporelle suffisante pour décrire correctement la décroissance des concentrations. Les capteurs, offrant une bonne résolution temporelle, pourraient constituer des outils pertinents pour le suivi de la diminution de la concentration en COV avec une résolution d'une minute contrairement à des prélèvements sur cartouches qui fournissent une évolution moyenne de la concentration au cours du temps.

Enfin, les expériences ont également été effectuées en présence du mur végétal afin de déterminer son efficacité pour la réduction des concentrations en composés organiques volatils dans la pièce. L'ensemble des résultats et conclusions, sur la caractérisation d'IRINA grâce aux capteurs, et sur les capacités du mur végétal à épurer l'air, est présenté dans l'article paru dans *Building and Environment* repris ci-dessous (Caron et al., 2016).



Contents lists available at ScienceDirect

Building and Environment

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/buildenv](http://www.elsevier.com/locate/buildenv)



## Performances and limitations of electronic gas sensors to investigate an indoor air quality event



Alexandre Caron <sup>a,b,c,1</sup>, Nathalie Redon <sup>b,c,\*</sup>, Frederic Thevenet <sup>b,c,2</sup>, Benjamin Hanoune <sup>a,c,3</sup>, Patrice Coddeville <sup>b,c,4</sup>

<sup>a</sup> Univ. Lille, CNRS, UMR 8522 e-PC2A e-Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, F-59000 Lille, France

<sup>b</sup> Mines Douai, SAGE, F-59508 Douai, France

<sup>c</sup> Université de Lille, F-59000 Lille, France

### article info

#### Article history:

Received 27 April 2016  
Received in revised form  
28 June 2016  
Accepted 9 July 2016  
Available online 10 July 2016

#### Keywords:

Indoor air quality  
Gas sensors  
Real-time monitoring  
Volatile organic compounds

### abstract

Indoor air quality (IAQ) receives an increasing attention because of long-term occupancy of confined environments with high specific pollutant concentrations, especially volatile organic compounds, inducing a risk for human health. Standard air quality instruments are not adapted for long-term continuous real-time monitoring of these environments, and a promising alternative resides in using electronic gas sensors, which are miniature and low-cost devices capable to detect air pollutants, even at low concentrations.

The present study focuses on IAQ monitoring with electronic gas multi sensor systems, as well as with typical indoor air analyzers in a 40 m<sup>3</sup> experimental room. The suitability of electronic gas sensors to monitor pollution events in indoor environments, characterized by transient concentrations of VOCs, has been characterized by simultaneous injections of acetaldehyde, acetone, formaldehyde, toluene and o-xylene. The impact of a green wall structure in the room has been assessed by the reduction of residual pollutant and higher decay of injected oxygenated VOCs than in the empty room. It has been shown that electronic gas sensor response show a good correlation within the analyzer measurements, both for injected VOC concentrations and their decay. Indeed, these systems provide relevant information for air treatment control system and detection of indoor air quality events, in the case of simple gas matrixes, however realistic complex matrixes are poorly monitored by electronic gas sensors selected in this study. This limitation could be overcome by increasing the number of sensitive sensors to indoor air specific composition.

© 2016 Published by Elsevier Ltd.

### 1. Introduction

People spend up to 90% of their lifetime indoor, where they are exposed to high concentrations of various air pollutants [1], emitted from building materials, furniture, consumer products, occupants and their activities, or transferred from outdoors, with recognized adverse effects on health [2]. Decreased productivity performances of students [3] and office workers [4] have also been

linked to a poor indoor air quality (IAQ). Due to an increasing concern for energy saving, recent buildings are much more airtight than older buildings, potentially leading to an increased build-up of pollutants indoors. To improve indoor air quality, the reduction of pollutant sources and the use of an efficient ventilation system in buildings are basic strategies. Air treatment systems [5] may also be applied for air cleaning. The air purification technologies range from single techniques such as filters for suspended particles removal [6], adsorption of VOC on activated carbon filters [7], photocatalytic methods [8] or botanical purification for which pollutants from indoor air can be adsorbed or absorbed either on the plant leaves and/or their substrate [9,10], to hybrid techniques combining the above-mentioned processes [11,12].

To evaluate these air treatment systems, or, once they are installed, to trigger corrective actions in case of degraded IAQ, it is necessary to be able to monitor in real time the concentration of

\* Corresponding author. Mines Douai, 941 rue Charles Bourseul, CS10838, F-59508 Douai, France. Tel.: +33 3 27 71 24 77.

E-mail address: [nathalie.redon@mines-douai.fr](mailto:nathalie.redon@mines-douai.fr) (N. Redon).

<sup>1</sup> Tel.: +33 3 27 71 24 77.

<sup>2</sup> Tel.: +33 3 27 71 26 12.

<sup>3</sup> Tel.: +33 3 20 43 40 67.

<sup>4</sup> Tel.: +33 3 27 71 26 36.

pollutants. On the one hand, standard indoor air quality assessment by passive samplers [13] requires long periods of sampling, usually several days, followed by delayed analysis in laboratory, which rules out real-time information. On the other hand, real time monitoring cannot also be conveniently done using the typical on-line gas or particle analyzers employed for outdoor measurements, because of (i) their bulkiness, (ii) the noise and vibration they generate, and (iii) the cost of such instruments that prevents their simultaneous and permanent deployment in many buildings or in many rooms of a given building.

An alternative to these conventional sampling and analysis techniques recently appeared under the form of microsensors [14]. Sensors are physical-, chemical- or biological- based devices that translate the pollutant concentrations into an electrical signal. Sensors can be classified according to their operating principle [15], for instance (i) metal-oxide semiconductor sensors (MOS) based on conductivity variation, (ii) amperometric sensors based on solid or liquid electrolytes, or (iii) optical sensors using fluorescence or absorption of light. Specific sensors can provide accurate information regarding a target compound, whereas non-specific sensors give a global response to one or several families of chemical species.

Electronic noses, i.e. arrays of several non-specific sensors and/or partially specific sensors for gas and odor detection, are able to identify pollution signatures, when used with an adequate pattern recognition algorithm [16]. The nature of each sensor and the number of sensors in the array are the most important features of electronic noses. Electronic noses were first introduced by Persaud and Dodd in 1982 [17] to classify odors. There is now a huge interest for electronic noses in various research fields, such as food industry [18], breath monitoring [19], olfactometry [20], outdoor pollution [21] and indoor air quality monitoring [22]. Especially in this last research field, the small size, low cost and ease of use of sensors are particularly interesting. However, most of the studies are focused on (i) the improvement of gas sensor selectivity and performances [23], (ii) the development of sensor networks and related data sharing protocols [24], or (iii) the mathematical analysis techniques

[25]. The validity of the chemical sensor responses to specific compounds, which might be affected by (i) other species present in the air, (ii) temperature, and (iii) humidity [26] has been investigated in very few studies, under simulated atmospheres [27,28] or directly during field campaigns [29,30].

The aim of the present study is to assess the ability of sensors to monitor (i) the typical indoor air VOC concentrations and (ii) the evolution of indoor air quality, in the present case after simulating a brief VOC pollution event, mitigated by a green wall. For this purpose, experiments were carried out in a 40-m<sup>3</sup> experimental room, in which a green wall was installed. The IAQ in the experimental room was monitored using electronic gas sensors and classical indoor air gas analyzers, analyzing the response of the instruments to transient concentrations of volatile organic compound.

## 2. Experimental setup

### 2.1. Experimental room design

The IRINA (Innovative Room for Indoor Air studies) experimental room, located at Mines Douai, has been designed to perform real scale and representative indoor environment experiments. The surface area of the room (Fig. 1) is 12.5 m<sup>2</sup>, the volume is 40 m<sup>3</sup>. The walls and the ceiling are covered with aluminum foil and the floor is tiled in order to avoid material emissions inside the room and to minimize and control gas-surface interactions. The windows, located on the south side of the building allow the penetration of natural sunlight inside the room. Four multifunction transmitters KIMO C310 spread in the experimental room continuously monitor the temperature and the relative humidity (combined humidity and temperature probe SHS1) and the carbon dioxide concentration (CO<sub>2</sub> probe SCO<sub>2</sub>). The temperature in the experimental room is regulated by a closed-cycle air-conditioning system. The air renewal rate of the room, periodically checked by injecting CO<sub>2</sub> and monitoring the exponential decay, is  $0.30 \pm 0.10 \text{ h}^{-1}$ .

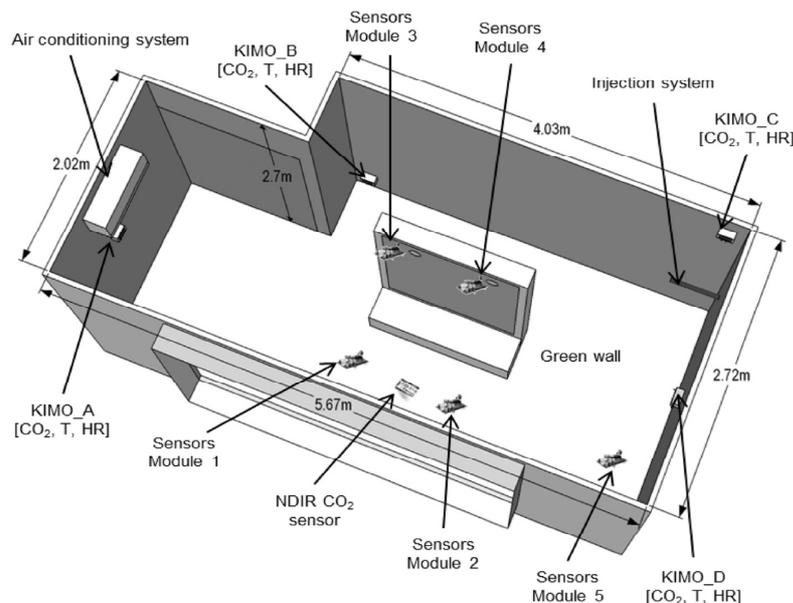


Fig. 1. Schematic view of the IRINA experimental room and green wall, with the position of KIMO probes and electronic gas sensors networks.

## 2.2. Green wall design

The green wall (Fig. 2) is built with a stainless steel frame. A 3 cm thick geotextile material with a surface of  $2.7 \text{ m}^2$  is installed on the front. Typical indoor plants directly grow on this material. A 100 L tank of water with a pumping system is placed on the lower part of the system and it is used to irrigate the plants. Two fans located on the top of the wall front face draw the ambient air through the geotextile membrane where the plants grow. The outlets of the fans, blowing treated air, are located on the top of the wall. The total output air flow, measured with a SwemaFlow 233 system, is  $150 \pm 20 \text{ m}^3/\text{h}$ .

## 2.3. Sensor setup

Five multi-sensor systems are installed inside the room. Each of them includes: a temperature sensor (MCP9700A), a humidity sensor (808H5V5), and six semiconductor gas sensors (Fig. 3) especially selected to detect the largest range of gaseous species usually present in indoor atmospheres. A non-dispersive infrared (NDIR) sensor for the quantification of  $\text{CO}_2$  is also installed in the experimental room. The characteristics of each electronic sensor are detailed in Table 1. The sensors are mounted on an Arduino board and the devices are plugged via USB into a RaspberryPi Bp computer which continuously collects the data: (i) the output voltage from the semiconductor sensors, (ii) the  $\text{CO}_2$  concentration from the NDIR sensor, (iii) the temperature and (iv) the relative humidity. The semiconductor sensors output voltage ranges from 0 to 3.3 V on 10 bits, which provides an electronic measurement resolution of 3.2 mV. The collected data are averaged over 1 min.

The sensor baselines (signal under zero air) are monthly checked by placing the sensors in a 30-L glass exposure chamber

under a flow of synthetic zero air delivered by a Claind AZ Air Purifier 2020. The exposure chamber is placed inside a climatic chamber, providing a temperature regulation of  $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Two mass flow controllers, one for dry air and one for humid air, are used for controlling the relative humidity. The baseline measurements are carried out at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  and 50% relative humidity for at least five hours. The output of the temperature and humidity sensors mounted on the multi-sensor arrays as well as the  $\text{CO}_2$  concentration from NDIR sensor are linearly calibrated by a reference Testo 400 probe.

The sensors are installed in various locations of the room, as depicted on Fig. 1. The NDIR sensor and two multi-sensors systems (modules 1 and 2) are placed in front of the green wall, 70 cm above the floor, in order to monitor the ambient air coming to the plants. Two other multi-sensors systems (modules 3 and 4) are located near the fans to characterize the output air treated by the wall. The last system (module 5) is placed in a corner of the room, far from the green wall, and provides reference measurements of the room, as the air in this part of the room is not directly influenced by the circulation of the air through the green wall.

## 2.4. Analytical setups

In parallel of sensor monitoring, three different analytical instruments are used in this study for the identification and quantification of VOCs in the room.

A Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometer SIFT-MS (SYFT Voice 200 Ultra) is used to monitor VOCs with a 1 s time resolution. The SIFT technique is described in Ref. [31]. The detection limits of this instrument have been experimentally determined as  $5e 20$  ppb and the quantification limit as  $10e 30$  ppb, depending on the considered VOC. Such characteristics are relevant for indoor environment under study. The ambient air is sampled at the center of

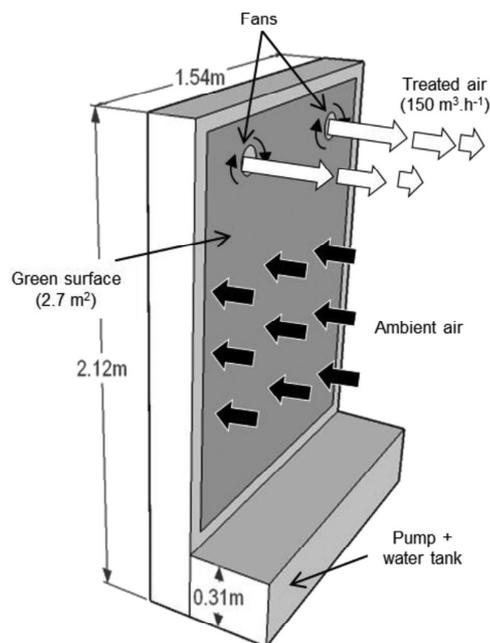


Fig. 2. Schematic view of the green wall and picture of the green wall and devices installed in the experimental room. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

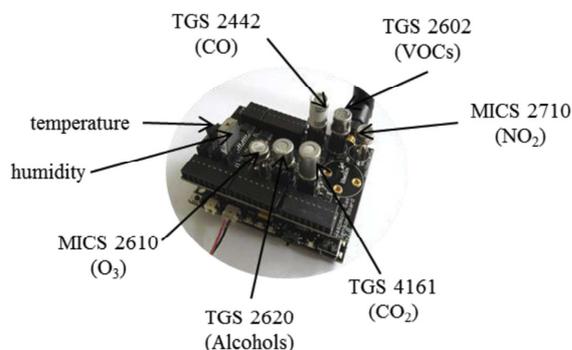


Fig. 3. Composition of the multi-sensors device.

 Table 1  
 Sensors used for the monitoring of gaseous pollutants.

Sensor	Type	Manufacturer	Target species	Response time
TGS 2442	Semiconductor	Figaro	CO	1 s
TGS 2602	Semiconductor	Figaro	VOCs	30 s
TGS 2620	Semiconductor	Figaro	Alcohols	30 s
TGS 4161	Semiconductor	Figaro	CO <sub>2</sub>	90 s
MICS 2610	Semiconductor	E2v	O <sub>3</sub>	30 s
MICS 2714	Semiconductor	E2v	NO <sub>2</sub>	30 s
IRC-A1	NDIR	Alphasense	CO <sub>2</sub>	<40 s

the IRINA room, 1.5 m from the green wall and 0.5 m above the floor.

An automatic sampling system (Across system, 24 ways, TERA Environnement) is used for sampling onto sorbent cartridges at the center of the room. Hydrocarbon VOCs are sampled onto Carbotrap 202 (Supelco) cartridges at 200 mL/min for one hour. Carbonyl VOCs, which are pointed out as the most problematic species in indoor air [2], are sampled at 2 L/min for 15 min onto DNPH cartridges (Waters Sep-Pak).

Hydrocarbons are desorbed at 50 °C/min up to 250 °C with a Gerstel Thermal Desorption System (TDS). Then, they are trapped into a Cooled Injection System (CIS) at 100 °C, and analyzed with a dimethylsiloxane-5% $\phi$ diphenyl column (60 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  1  $\mu$ m) at 50 mL/min and 12 °C/s from 25 °C to 250 °C by an Agilent 689N gas phase chromatograph with a flame ionization detector and a mass spectrometer (Agilent Technologies 5975B Inert MSD).

DNPH cartridges are eluted with 3 mL of acetonitrile. 20  $\mu$ L of the solution is injected into a Restek Pinnacle Ultra C18 column (250 mm  $\times$  4.6 mm  $\times$  5  $\mu$ m) thermostated at 20 °C. The flow rate of the mobile phase is 1.5 L/min. Eluted compounds are analyzed by liquid phase chromatography with ultraviolet detection HPLC-UV (HPLC Alliance Waters-2695; UV detector Waters-2487).

## 2.5. Experimental protocol

The performances of the electronic gas sensor systems during the investigated pollution event were assessed by injecting into the experimental room 5 volatile organic compounds. The injected VOCs are 2 hydrocarbon species (toluene and ortho-xylene) and 3 oxygenated VOCs (acetaldehyde, acetone and formaldehyde). They have been selected in this study because they are major pollutants of indoor environments [2]. They are generated from a liquid mixture of VOCs, vaporized and injected into the room with a dry nitrogen flow through a heated and pressurized injection system.

The experimental protocol is as follows:

- i. Injection of 5000 ppm of CO<sub>2</sub> in order to check the air renewal rate in IRINA
- ii. Measurements of background VOC concentrations in the room with and without the green wall
- iii. Successive injections of toluene, o-xylene, acetaldehyde, acetone and formaldehyde in order to determine their respective natural decay rate in IRINA without the green wall
- iv. Injections of a mixture of toluene, o-xylene, acetaldehyde, acetone and formaldehyde in the room in absence and in presence of the green wall.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Environmental parameters in the experimental room

Before setting up the green wall in the experimental room, the temperature, humidity and CO<sub>2</sub> levels were measured with standard measurement instruments and with the sensors. The results are presented in Table 2. An air renewal rate of  $0.30 \pm 0.05 \text{ h}^{-1}$  was determined from the exponential decay of the CO<sub>2</sub> concentration measured both by the NDIR sensor and by the KIMO probes. The air conditioning system allows a temperature regulation of  $19 \pm 1$  °C. A transient increase of the temperature ( $\approx 2$  °C) around midday due to the southern exposure of the room is measured by the KIMO probes. The temperature sensors have a lower resolution ( $20 \pm 1$  °C) and are not able to distinguish this temperature variation inside the room (Fig. 4). The relative humidity in the experimental room varies during the day (Fig. 4) with a slight decrease in the morning related to a change of the outdoor relative humidity. The relative humidity sensors show a deviation lower than 4% compared to the measurements by the KIMO probes.

The environmental parameters in the room after installing the green wall are also presented in Table 2. There is no change in the average temperature in the room, which is regulated by the air conditioning system, but an increase of 20% of the average relative humidity, due to the presence of the wall and irrigation system, is noted. There is also no significant change of the average CO<sub>2</sub> level in presence of the green wall ( $484 \pm 31$  ppm) compared to the empty room ( $472 \pm 25$  ppm). These results show that, under our experimental conditions, the CO<sub>2</sub> variations due to the photosynthetic activity of the plants are not quantifiable using the selected sensor arrays. The natural air exchange rate, determined from the exponential decay of CO<sub>2</sub>, is  $0.20 \pm 0.05 \text{ h}^{-1}$  and consistent with the typical conditions of the experimental room ( $0.30 \pm 0.10 \text{ h}^{-1}$ ).

### 3.2. Background pollutant concentrations in the experimental room

The background VOC concentrations inside the empty experimental room have been determined over a one year time span. Most of the VOCs in the room present concentrations ranging from 0.1 to 2.0 ppb, except for the three most abundant species: acetaldehyde ( $4.0 \pm 1.5$  ppb), acetone ( $8.0 \pm 2.0$  ppb) and formaldehyde ( $9.0 \pm 2.0$  ppb). Table 3 presents the full list of VOCs measured in IRINA by GC-MS and HPLC-UV without and with the green wall. The measurements shown were performed with a 2 weeks interval. No additional VOC is detected in the presence of the wall, which is therefore not a source of VOCs. However, the green wall induces a significant decrease of several oxygenated species, especially acetaldehyde which shows a decrease from 7.6 ppb to 0.3 ppb and acetone, with a decrease from 12.46 ppb to 0.55 ppb. The hydrocarbon residual concentrations are also altered, with decane and toluene concentrations decreasing respectively from 0.44 ppb to 0.08 ppb and from 1.02 ppb to 0.06 ppb, whereas o-xylene concentration slightly increases from 0.18 to 0.27 ppb. Hence, the presence of the green wall as well as the increase of relative

Table 2  
Environmental parameters in the experimental room with and without the green wall.

	Temperature (°C)			Relative humidity (%)			Averaged CO <sub>2</sub> concentration (ppm)	CO <sub>2</sub> natural decay (h <sup>-1</sup> )
	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max		
Empty room	18	19	20	40	60	70	472 ± 25	0.30 ± 0.05
With green wall	18	19	20	60	80	90	484 ± 31	0.20 ± 0.05

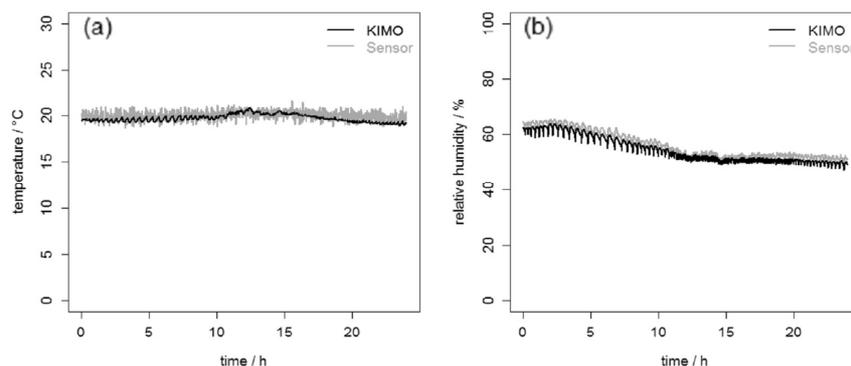


Fig. 4. Daily evolution of temperature (a) and relative humidity (b) inside the experimental room IRINA without green wall.

humidity by 20% in the experimental room lead to a noticeable decrease of residual VOCs, especially oxygenated species such as acetaldehyde and acetone.

The output signals of the multisensor modules are best displayed as radar chart, such as the one reported on Fig. 5, which shows the pattern of (i) zero air (dotted line), (ii) experimental room air without the green wall (dashed line) and (iii) experimental room air with the green wall (solid line), for a typical day of measurement.

The output from the TGS2602 and TGS2620 sensors, normally

particularly sensitive to VOCs and alcohols compounds (Table 1), presents important differences between the empty room, the room in presence of the wall and zero air. The output voltage of TGS2602 and TGS2620 sensors under zero air is low (~1 V), whereas it is higher in the experimental room with and without the green wall. The signal from TGS2620 decreases from 1.9 V to 1.6 V when the green wall is installed in the room. The signal from TGS2602 in the empty experimental room is 2.2 V but reaches a value of 1 V, comparable to the signal under zero air, when the green wall is present.

Table 3

List of the VOCs detected inside the experimental room IRINA with and without the green wall (DL: below the detection limit of 5e 10 ppt), and relative variation between the concentration in presence of the green wall and the background concentration.

Volatile organic compound	Chemical family	Background level/ppb	Green wall level/ppb	Variation green wall/background
Benzene	aromatics	DL	DL	DL
Toluene		1.02	0.06	À 94%
o-Xylene		0.18	0.27	þ 50%
Decane	alkanes	0.44	0.08	À 82%
Undecane		DL	DL	DL
Decene	alkenes	DL	DL	DL
Limonene	monoterpenes	0.10	0.06	À 40%
D3-Carene		DL	0.04	DL
Camphene		DL	0.03	DL
Methylpropanol	alcohols	DL	DL	DL
Dimethylpropanol		DL	DL	DL
Methylpentanol		DL	DL	DL
Hexanol		DL	DL	DL
Heptanol		DL	DL	DL
Formaldehyde	aldehydes	13.18	6.96	À 47%
Acetaldehyde		7.60	0.30	À 96%
Propanal		0.21	0.03	À 85%
Acrolein		0.06	0.03	À 50%
Butenal		DL	DL	DL
Pentanal		0.12	0.04	À 67%
Hexanal		0.15	0.03	À 80%
Benzaldehyde		0.05	0.01	À 80%
Acetone	ketones	12.46	0.55	À 95%
Butan-2-one		0.25	0.08	À 68%
Glyoxal	dialdehydes	0.02	0.02	0%
Total VOC concentration		35.84	8.59	

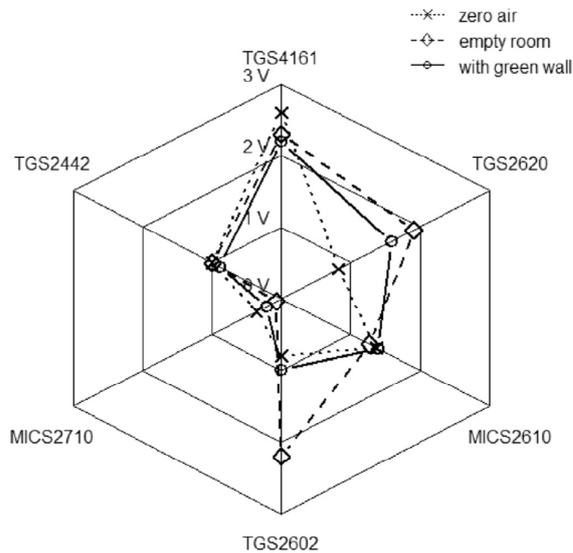


Fig. 5. Reference air zero pattern and experimental room patterns with and without the green wall (output voltage from the semi conductive sensors).

The total VOC concentration in IRINA without the green wall, measured by the analytical instruments, is 36 ppb (Table 3). Even if the semiconductive sensors give information on the global gaseous mixture of the monitored environment, the increase of 1 V in the signal of TGS2602 and TGS2620 between zero air and the empty room may not only be induced by the higher ambient VOC concentration in the room compared to zero air. Indeed, the pollution patterns might be affected by other factors, such as the aerualic conditions: in particular, the high zero air flow in the exposure chamber may impact the zero air pattern.

Similarly, in the presence of the green wall, the total VOC concentration decreases by 27 ppb which translates into an unexpected significant decrease of the sensor outputs, especially on TGS2602. Once again other factors than VOC concentrations may contribute to this phenomenon such as changes in relative humidity or air dynamic in the experimental room.

### 3.3. Response of the sensors to transient pollution events

The suitability of the electronic gas sensor devices to monitor pollution events in indoor environments, characterized by transient concentrations of VOCs, has been investigated in IRINA. Acetaldehyde, acetone, formaldehyde, toluene and *o*-xylene were first injected as single compounds, at different concentrations.

Table 4 presents the maximum concentrations for each VOC, reached after the injection and measured by the analytical instruments. VOC concentration ranges are displayed through the highest and lowest maximum concentrations generated in the experimental room.

After injection, the VOC concentrations decrease exponentially.

The natural decays determined with the analytical instruments (GC-MS and HPLC-UV) for all the VOCs (Fig. 6) are the same for the five compounds, i.e.  $0.33 \pm 0.04 \text{ h}^{-1}$ , which is close to the air renewal rate of the room ( $0.30 \pm 0.05 \text{ h}^{-1}$ ). This shows that the potential uptake of VOCs on the wall of IRINA is negligible.

The evolution of the signal of the six semiconductive sensors of module 2 during an injection of 250 ppb of acetone is shown on Fig. 7. TGS2442, TGS4161, MICS2610 and MICS2710 do not respond to VOCs species, as they are specially designed for the monitoring of CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub>. As these sensors do not provide information during VOCs injection, they will not be considered anymore in the present paper. The signals from TGS2602 and TGS2620 immediately increase after the injection of acetone, before progressively reverting back to background level. The time required to reach the maximum voltage of the sensors is 4 min which integrates the mixing time of the acetone in the room and the response time of the sensors.

As an example of TGS2602 and TGS2620 behavior regarding individual VOCs species, Fig. 8 illustrates the calibration of both sensors during previous injection of acetone in IRINA. TGS2602 signal varies from 0.8 to 1.7 V whereas TGS2620 signal varies from 0.15 to 0.4 V when the acetone concentration increases from 100 to 400 ppb. According to this calibration curve, an increase of 20 ppb of acetone may be clearly detected by the TGS2602 and TGS2620 sensors, with a variation of 150 mV and 30 mV respectively. Since the output voltage of multisensor devices ranges from 0 to 3.3 V, and the measurement precision is around 20 mV, we can conclude that both sensors are significantly sensitive to acetone and show adequate characteristics for indoor environments.

On the one hand, TGS2620 response to individual injection of toluene, *o*-xylene, acetone, acetaldehyde and formaldehyde ranges from 100 mV to 300 mV with a standard deviation between each module below 4 mV, showing a good homogeneity within the room. On the other hand, TGS2602 response ranges from 0.10 V to 1.45 V, with the TGS2602 sensors from module 2, module 4 and module 5 giving the same response, within 5% whereas the response of module 1 and module 3 are lower by around 30%. Additional experiments showed that this is independent of the position of the sensor arrays, and is purely a characteristic of the individual sensors.

The average sensitivity of sensors TGS2602 and TGS2620 for each injected compound is presented in Table 5. The sensitivity is calculated as the ratio between the variation of the sensor voltage and the variation of the VOC concentration, at low concentration, where the response of the sensor shows a linear behavior with concentration. At high concentration, TGS2602 show a significant nonlinearity. In this study, sensitivities are determined for VOC concentrations of  $100 \pm 20$  ppb. TGS2602 has a higher sensitivity for toluene, *o*-xylene, acetone and acetaldehyde than TGS2620, whereas TGS2620 is two times more sensitive to formaldehyde than TGS2602. For both sensors, the sensitivity to toluene and acetone are similar. The sensitivity of TGS2602 sensor to *o*-xylene ( $16.8 \pm 0.7 \text{ mV/ppb}$ ) is much higher than its sensitivity to the other compounds, while the sensitivity of TGS2620 to all compounds is of the same order of magnitude. Because of the sensitivity difference between the two sensors, TGS2602 is more suited to (semi-) quantitative detection of VOCs than TGS2620 for low concentrations, but has a smaller detection range. Considering their

Table 4  
Maximal concentrations of VOCs injected in the experimental room IRINA.

	Toluene	<i>o</i> -Xylene	Acetone	Acetaldehyde	Formaldehyde
Lowest maximal concentration/ppb	105	78	122	106	46
Highest maximal concentration/ppb	180	113	365	397	128

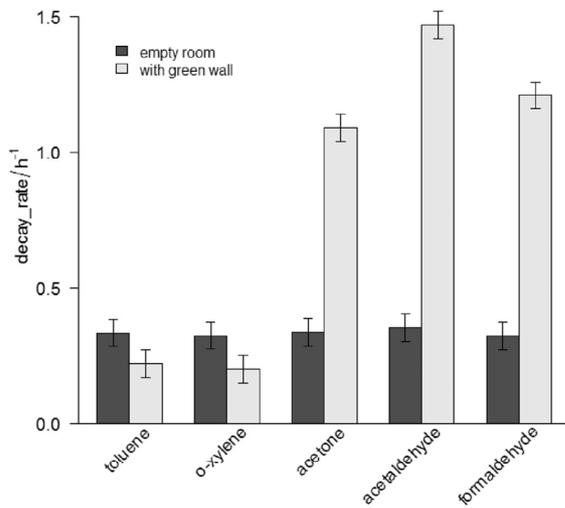


Fig. 6. Decay rates of 5 VOCs (acetaldehyde, acetone, formaldehyde, o-xylene and toluene) determined by the analyzers, in the empty experimental room (black bars) and in the presence of the green wall (grey bars).

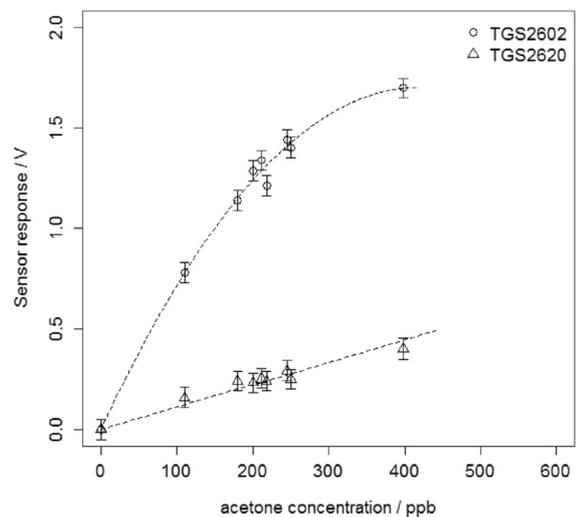


Fig. 8. Calibration curves of the response of TGS2602 and TGS2620 sensors to acetone injected into the experimental room IRINA.

respective sensitivity, and the measurement precision of the sensors of 20 mV, both sensors have a resolution better than 20 ppb.

The exponential decay rate of toluene, o-xylene, acetone, acetaldehyde and formaldehyde, as measured by the sensors TGS2602 and TGS2620, are presented on Fig. 9, as the ratio compared to the decay rate determined by the analyzers (Fig. 6). The decay rates determined by the sensors are 10e 20% lower than the decay rates measured by the analyzers, with an average value of  $0.28 \pm 0.05 \text{ h}^{-1}$ , in the same range as the air renewal rate of the room ( $0.30 \pm 0.05 \text{ h}^{-1}$ ). This underestimation may be explained by a lower precision of the sensors and/or a longer time to revert to the background signal (so called recovery time of the sensor). There is no significant variation between the decay rates calculated from the TGS2602 sensor or TGS2620 sensor, or between the different

VOCs. In these experimental conditions, the amplitude of the signal variation following the injection, which depends on both the concentration and the sensor sensitivity, has no influence on the decay rate measured by the sensors.

In a second step, mixtures of toluene, o-xylene, acetone, acetaldehyde and formaldehyde were injected into IRINA. The maximum concentrations, measured by the analytical instruments, are reported in Table 6.

The sensor responses to maximum VOC concentrations are displayed on Fig. 10 as a function of the total VOC concentration. On the one hand, TGS2602 signal, more sensitive than TGS2620, increases from  $1.32 \pm 0.03 \text{ V}$  to  $2.08 \pm 0.04 \text{ V}$  when the total concentration of VOCs increases from 354 ppb to 656 ppb. On the other hand, there is no significant variation of sensor TGS2620 signal

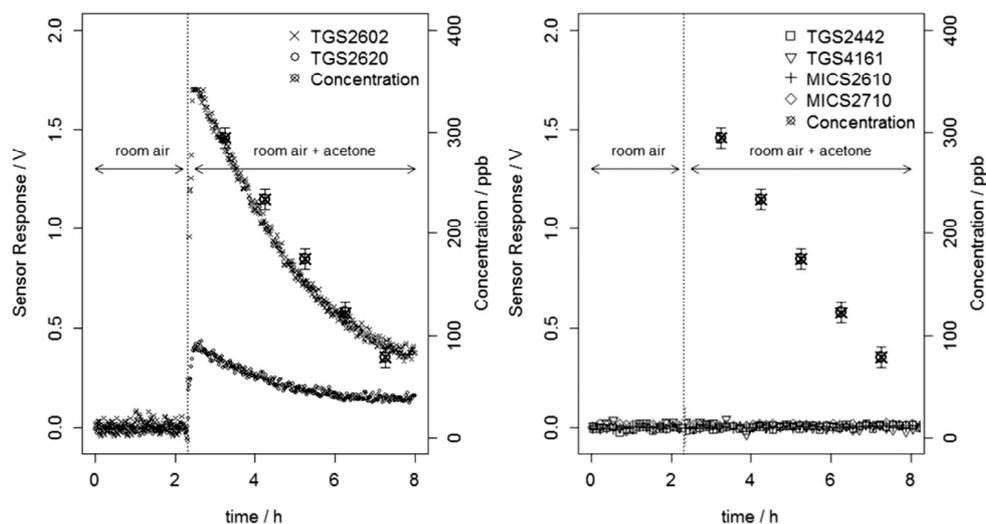


Fig. 7. Response of the sensors of module 2 during an injection of 400 ppb of acetone in the experimental room IRINA and acetone concentration measured by HPLC-UV.

Table 5  
Sensitivity of TGS2602 and TGS2620 sensors to toluene, o-xylene, acetone, acetaldehyde and formaldehyde.

	TGS2602 sensitivity/mV/ppb	TGS2620 sensitivity/mV/ppb
Toluene	3.3 ± 0.8	1.1 ± 0.1
o-Xylene	16.8 ± 0.7	1.7 ± 0.2
Acetone	3.5 ± 0.7	1.0 ± 0.1
Acetaldehyde	1.6 ± 0.2	0.5 ± 0.1
Formaldehyde	0.4 ± 0.3	0.8 ± 0.1

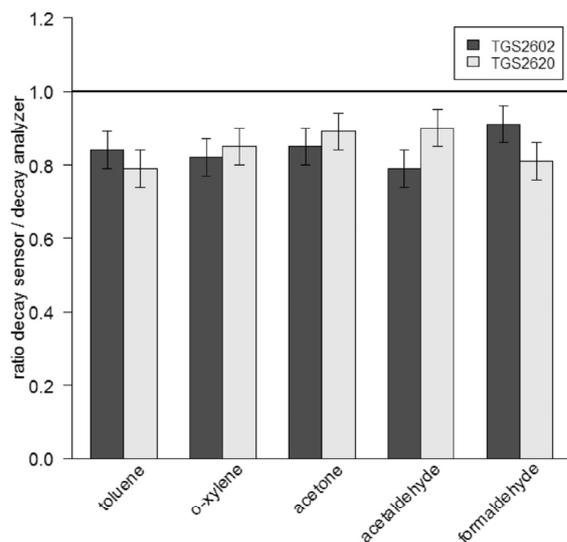


Fig. 9. Ratios between the decay rates measured by the TGS2602 and TGS2620 sensors and the decay rates measured by the analyzers for toluene, o-xylene, acetone, acetaldehyde and formaldehyde injected in the experimental room IRINA without green wall.

(0.5 ± 0.1 V) during the injections of VOC mixtures. Considering that TGS2602 sensor is highly sensitive to o-xylene (Table 5), we can assume that the main contribution to the TGS2602 response to VOC mixture injection is the aromatic concentrations. Indeed, the contribution of o-xylene concentration represents 60e 70% of TGS2602 signal and toluene is 15e 20%. Beyond the hypothesis of TGS2620 saturation in the presence of VOC mixture, the responses of this sensor to each VOCs of the mixture are similar. Moreover, the responses of the sensors to mixtures are not simply linearly additive [32]. Therefore, the interpretation proposed for TGS2602 cannot be directly transferred to TGS2620. Indeed, as can be seen on Fig. 10, the evolution of the response of the TGS2620 sensors is different and TGS2620 response is not quantitatively related to the VOC concentrations in our conditions.

Fig. 11 compares the decay rates of the signals from the TGS2602

Table 6  
Maximum concentrations reached in IRINA after the injections of the VOC mixtures.

	Mixture 1	Mixture 2	Mixture 3
Toluene/ppb	108	180	105
o-Xylene/ppb	78	113	91
Acetone/ppb	15	52	71
Acetaldehyde/ppb	25	225	160
Formaldehyde/ppb	128	86	46
Total [VOC]/ppb	354	656	473

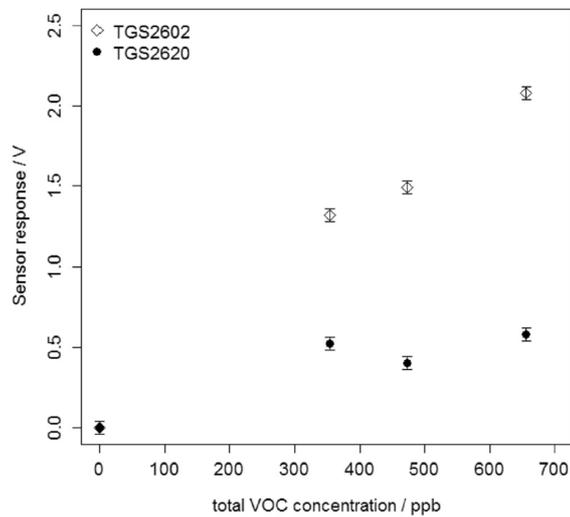


Fig. 10. Maximum signal measured by the TGS2602 and TGS2620 sensors vs. VOC maximum concentration in the experimental room (without the green wall). The error bars correspond to the measurement precision.

and TGS2620 sensors after the injection of the gas mixtures with the decay rates determined by the analytical instruments. As shown on Fig. 11, both sensors give similar results, with an average decay rate of 0.25 ± 0.05 h<sup>-1</sup>, comparable to the decay rate of individual compounds, as described earlier, and to the decay rate of the different compounds determined simultaneously by the analytical instruments (0.33 ± 0.04 h<sup>-1</sup>). Compared to the results obtained using the analytical instruments, the presence of VOC mixture induces a minor change in the response of the sensors, leading to a slight underestimation of the VOC mixture decay rate.

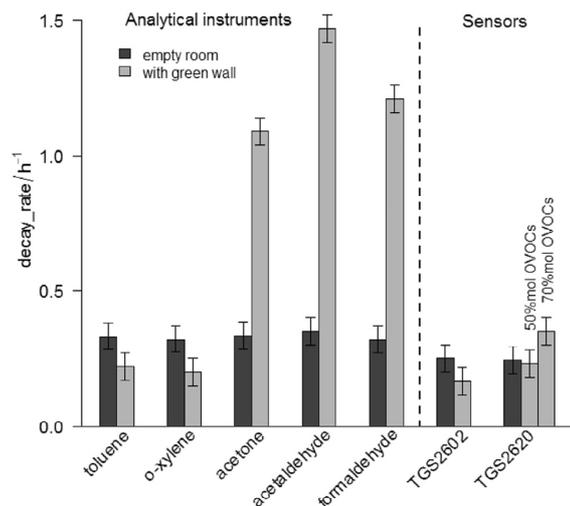


Fig. 11. Decay rates of toluene, o-xylene, acetone, acetaldehyde and formaldehyde determined by the analytical instruments and the TGS2602 and TGS2620 sensors after injection of the VOC mixtures in the empty room (black bars) and in presence of the green wall (grey bars).

3.4. Monitoring the impact of the green wall during a transient pollution event

Similar experiments with gaseous mixtures, detailed in Table 7, were performed after installing the green wall in the IRINA experimental room.

The decay rates of each VOC, determined by the analytical instruments, are reported on Fig. 6. The decay rates of toluene and o-xylene are respectively  $0.22 \pm 0.05 \text{ h}^{-1}$  and  $0.20 \pm 0.05 \text{ h}^{-1}$ , similar to the air renewal rate of the room ( $0.20 \pm 0.05 \text{ h}^{-1}$ ), in presence of the green wall. The green wall does not show any impact on the removal of hydrocarbon compounds.

For the oxygenated species (acetone, acetaldehyde and formaldehyde), in presence of the green wall, the decay rates are respectively,  $1.09 \text{ h}^{-1}$ ,  $1.47 \text{ h}^{-1}$  and  $1.21 \text{ h}^{-1}$ . These values are higher than the  $0.30 \text{ h}^{-1}$  value, corresponding to the air renewal rate, determined when the wall was not installed. This result evidences that the green wall has an effect on the removal rate of oxygenated VOCs. This effect might be attributed to the intrinsic, but not demonstrated here, physical or chemical properties of the plants. It is however more likely that the high relative humidity generated in the room by the green wall, and the presence of the water tank and of a water film on the substrate, leads to the solubilization of the highly hydrophilic oxygenated species and their subsequent removal from air.

The variation of the signals of the TGS2602 and TGS2620 sensors is correlated with the variation of the total VOC concentration injected in the room in presence of the green wall (Fig. 12). TGS2602 signal increases from  $1.36 \pm 0.06 \text{ V}$  to  $1.64 \pm 0.09 \text{ V}$  whereas TGS2620 signal increases from  $0.35 \pm 0.02 \text{ V}$  to  $0.47 \pm 0.02 \text{ V}$  when the maximum concentrations of injected VOC mixture increase from 189 to 450 ppb. Similarly to results reported on Fig. 10 and related to the empty room, TGS2602 sensor shows a variation of the signal with concentration allowing a high resolution for the quantification of VOCs in a complex mixture. However, TGS2620 sensor reaches a steady state when the total VOC concentration is higher than 300 ppb. This behavior confirms the hypothesis related to TGS2620 raised from Fig. 10, with concentrations ranging from 354 to 656 ppb. The results related to the monitoring of the initial VOC maximum concentrations are comparable whether the green wall is present or not in the experimental room. These results evidence that (i) the sensors response is stable over the time and (ii) the presence of the green wall does not impact the sensor responses related to the initial maximum concentrations of the injected VOCs.

The decay rates of sensors TGS2602 and TGS2620 are presented on Fig. 11. In the presence of the green wall TGS2602, highly sensitive to hydrocarbon species, shows a decay of  $0.17 \pm 0.05 \text{ h}^{-1}$  similar to (i) the air renewal rate of the room, (ii) the decays of toluene and o-xylene in the room ( $0.20 \pm 0.04 \text{ h}^{-1}$ ) as determined by the analytical instruments and (iii) the results obtained with sensors in the empty room. While both sensors showed similar decay values in the empty room, in the presence of the green wall,

Table 7  
Maximum concentrations for each injected mixture of toluene, o-xylene, acetone, acetaldehyde and formaldehyde in the IRINA experimental room in the presence of the green wall.

	Injection 1	Injection 2	Injection 3	Injection 4
Toluene/ppb	58	75	90	80
o-Xylene/ppb	47	66	78	60
Acetone/ppb	48	90	106	125
Acetaldehyde/ppb	26	50	47	161
Formaldehyde/ppb	10	50	19	24
[VOC]/ppb	189	331	340	450

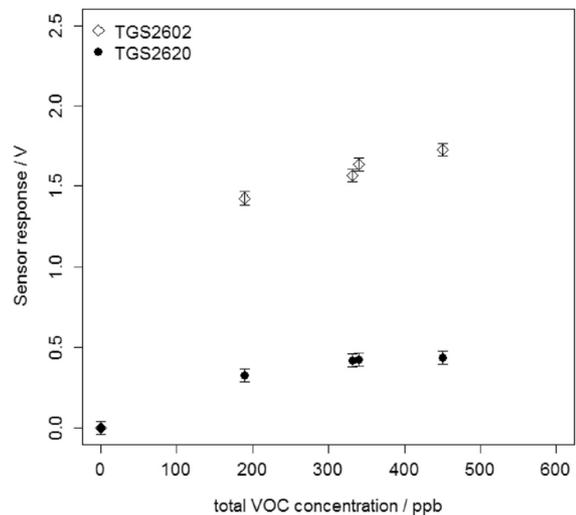


Fig. 12. Correlation between the variation of the signal from the TGS2602 and TGS2620 sensors and the injected VOC maximum concentrations in the experimental room in the presence of the green wall.

TGS2620 decay rates are different from the values obtained with TGS2602, and vary with the composition of the mixture. Indeed, mixtures 1, 2 and 3 contain 50%mol oxygenated VOCs. In that case, TGS2620 leads to constant decay rates of  $0.24 \pm 0.03 \text{ h}^{-1}$ . In the case of mixture 4, containing 70%mol oxygenated VOCs, the decay rate determined by TGS2620 increases to  $0.35 \pm 0.05 \text{ h}^{-1}$ . As mentioned above, TGS2620 is equally sensitive to all injected VOCs. As shown by analytical instruments on Fig. 11, in the presence of the green wall, the decay rates of oxygenated VOCs are considerably increased. The increase of TGS2620 decay rate with 70%mol OVOCs attests that the sensor response is impacted by this phenomenon. However, the sensor reflects the global behavior of the injected VOCs, and the value of the decay rates determined by the TGS2620 sensor lies in between the value for the aromatic compounds and the value for the oxygenated species, as determined by the analytical instruments. It ensues that TGS2602 is particularly suited to describe the hydrocarbon VOC behavior, while TGS2620 reports the global behavior of the gas mixture, whatever the nature of the VOCs.

4. Conclusions

This study, carried out in an experimental room of  $40 \text{ m}^3$ , shows the performances and limitations of electronic gas sensors to investigate an indoor air quality event. The sensors are able to achieve real time monitoring of typical indoor air levels and variations of  $\text{CO}_2$  and VOC, in agreement with data from typical indoor air instrument analyzers such as  $\text{CO}_2$  probe, chromatographs and mass spectrometers.

Among the six different sensors mounted on the electronic board circuit, the modifications of the VOC composition of the room, due to injection of VOCs, removal of VOC by the green wall, or induced by the variation of the environmental parameters, namely the relative humidity, are primarily reflected by the TGS2602 and TGS2620 sensors, while the four other sensors are not sensitive to the VOCs under consideration.

The temporal evolutions of the signals of the sensors exposed to single VOCs have shown satisfying correlations with the results

from the analytical instruments. The results obtained with TGS2602 and TGS2620 show (i) the relevant sensitivities of both semiconductive sensors to major VOCs under indoor conditions, (ii) their acceptable resolution and response times compared to the investigated phenomena and (iii) their relevance to describe VOC natural decays compared to analytical instruments. This emphasizes the capacity of TGS2602 and TGS2620 semiconductive sensors to monitor real time variations of the concentration of individual VOCs under realistic indoor conditions.

However, the behaviors of the sensors regarding variations of complex gaseous environment concentrations are more complex to interpret than single compound monitoring. Indeed, higher pollutant concentrations leading to sensor saturations, as well as mixing of VOCs leading to convoluted responses, induce lower correlations in the sensor signals with analytical instruments and a subsequent decrease in the sensors relevance for such environments, unless advanced mathematical methods are employed [33].

Moreover, the responses of the TGS2602 and TGS2620 sensors of the different modules show no significant variations during VOCs injection in the empty room and in presence of the green wall, whatever their position in the room, which indicated the good homogeneity of the air in the room and it is not possible to demonstrate a significant difference between the ambient air and the air exited from the green wall.

This study clearly shows that the use of only two sensitive sensors is relevant for single VOC monitoring, but do not allow the accurate interpretation of complex VOC mixtures. However optimization could be achieved in combining different other relevant sensors, associated to appropriate signal treatments.

## References

- [1] J. Namiesnik, T. Gorecki, B. Kozdron-Zabiega, J. Lukasiak, Indoor air quality (IAQ), pollutants, their sources and concentration levels, *Build. Environ.* 27 (1992) 339e 356, [http://dx.doi.org/10.1016/0360-1323\(92\)90034-M](http://dx.doi.org/10.1016/0360-1323(92)90034-M).
- [2] D.A. Sarigiannis, S.P. Karakitsios, A. Gotti, I.L. Liakos, A. Katsoyiannis, Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk, *Environ. Int.* 37 (2011) 743e 765, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2011.01.005>.
- [3] U. Haverinen-Shaughnessy, R.J. Shaughnessy, E.C. Cole, O. Toyinbo, D.J. Moschandreas, An assessment of indoor environmental quality in schools and its association with health and performance, *Build. Environ.* 93 (Part 1) (2015) 35e 40, <http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2015.03.006>.
- [4] D.P. Wyon, The effects of indoor air quality on performance and productivity, *Indoor Air* 14 (2004) 92e 101, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0668.2004.00278.x>.
- [5] A. Luengas, A. Barona, C. Hort, G. Gallastegui, V. Patel, A. Elias, A review of indoor air treatment technologies, *Rev. Environ. Sci. Bio. Technol.* 14 (2015) 499e 522, <http://dx.doi.org/10.1007/s11157-015-9363-9>.
- [6] B. Mølgaard, A.J. Koivisto, T. Hussein, K. Hömeri, A new clean air delivery rate test applied to five portable indoor air cleaners, *Aerosol Sci. Technol.* 48 (2014) 409e 417, <http://dx.doi.org/10.1080/02786826.2014.883063>.
- [7] M.A. Sdsheswaran, H. Destallats, D.P. Sullivan, S. Cohn, W.J. Fisk, Energy efficient indoor VOC air cleaning with activated carbon fiber (ACF) filters, *Build. Environ.* 47 (2012) 357e 367, <http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.07.002>.
- [8] B. Kolarik, P. Wargocki, A. Skorek-Osikowska, A. Wisthaler, The effect of a photocatalytic air purifier on indoor air quality quantified using different measuring methods, *Build. Environ.* 45 (2010) 1434e 1440, <http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.12.006>.
- [9] S. Fujii, H. Cha, N. Kagi, H. Miyamura, Y.-S. Kim, Effects on air pollutant removal by plant absorption and adsorption, *Build. Environ.* 40 (2005) 105e 112, <http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2004.04.015>.
- [10] A. Darlington, The biofiltration of indoor air: implications for air quality, *Indoor Air* 10 (2000) 39e 46, <http://dx.doi.org/10.1034/j.1600-0668.2000.010001039.x>.
- [11] F. Shiraiishi, S. Yamaguchi, Y. Ohbuchi, A rapid treatment of formaldehyde in a highly tight room using a photocatalytic reactor combined with a continuous adsorption and desorption apparatus, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 929e 934, [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00630-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00630-9).
- [12] M. Hinojosa-Reyes, V. Rodríguez-Gonzalez, S. Arriaga, Enhancing ethylbenzene vapors degradation in a hybrid system based on photocatalytic oxidation UV/TiO<sub>2</sub>e In and a biofiltration process, *J. Hazard. Mater.* 209e 210 (2008) 365e 371, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.035>.
- [13] ISO 16000e 1, Part 1: general aspects of sampling strategy, *Indoor air* (2004) 1e 21.
- [14] G.F. Fine, L.M. Cavanagh, A. Afonja, R. Binions, Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring, *Sensors* 10 (2010) 5469e 5502.
- [15] D. James, S.M. Scott, Z. Ali, W.T. O'Hare, Chemical sensors for electronic nose systems, *Microchim. Acta* 149 (2005) 1e 17, <http://dx.doi.org/10.1007/s00604-004-0291-6>.
- [16] L. Capelli, S. Sironi, P. Centola, R.D. Rosso, M.I. Grande, Electronic noses for the continuous monitoring of odours from a wastewater treatment plant at specific receptors: focus on training methods, *Sens. Actuators B Chem.* 131 (2008) 53e 62, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2007.12.004>.
- [17] K. Persaud, G. Dodd, Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose, *Nature* 299 (1982) 352e 355, <http://dx.doi.org/10.1038/299352a0>.
- [18] S. Ampuero, J.O. Bosset, The electronic nose applied to dairy products: a review, *Sens. Actuators B Chem.* 94 (2003) 1e 12, [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00321-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00321-6).
- [19] K.D. Benkstein, B. Raman, C.B. Montgomery, C.J. Martinez, S. Semancik, Microsensors in dynamic backgrounds: toward real-time breath monitoring, *IEEE Sens. J.* 10 (2010) 137e 144, <http://dx.doi.org/10.1109/JSEN.2009.2035738>.
- [20] J.H. Sohn, R.J. Smith, E. Yoong, Process studies of odour emissions from effluent ponds using machine-based odour measurement, *Atmos. Environ.* 40 (2006) 1230e 1241, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.10.035>.
- [21] S. De Vito, E. Massera, M. Piga, L. Martinotto, G. Di Francia, On field calibration of an electronic nose for benzene estimation in an urban pollution monitoring scenario, *Sens. Actuators B Chem.* 129 (2008) 750e 757, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2007.09.060>.
- [22] S. Sironi, L. Eusebio, L. Capelli, M. Remondino, R. Del Rosso, Use of an electronic nose for indoor air quality monitoring, *Chem. Eng. Trans.* 40 (2014) 73e 78, <http://dx.doi.org/10.3303/CET1440013>.
- [23] J.P. Viricelle, A. Pauly, L. Mazet, J. Brunet, M. Bouvet, C. Varenne, et al., Selectivity improvement of semi-conducting gas sensors by selective filter for atmospheric pollutants detection, *Mater. Sci. Eng. C* 26 (2006) 186e 195, <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2005.10.062>.
- [24] S. Kim, E. Paulos, in: *InAir: Sharing Indoor Air Quality Measurements and Visualizations*, ACM Press, 2010, p. 1861, <http://dx.doi.org/10.1145/1753326.1753605>.
- [25] Y. Jiang, K. Li, L. Tian, R. Piedrahita, X. Yun, O. Mansata, et al., MAQS: a personalized mobile sensing system for indoor air quality monitoring, in: *Proceedings of the 13th International Conference on Ubiquitous Computing*, ACM, New York, NY, USA, 2011, pp. 271e 280, <http://dx.doi.org/10.1145/2030112.2030150>.
- [26] J.H. Sohn, M. Atzeni, L. Zeller, G. Pioggia, Characterisation of humidity dependence of a metal oxide semiconductor sensor array using partial least squares, *Sens. Actuators B Chem.* 131 (2008) 230e 235, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2007.11.009>.
- [27] J. Getino, M.D.C. Horrillo, J. Gutierrez, L. Ares, J.I. Robla, C. Garcia, et al., Analysis of VOCs with a tin oxide sensor array, *Sens. Actuators, B Chem.* 43 (1997) 200e 205, [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)00152-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00152-4).
- [28] O. Helli, M. Sadat, M. Lumbreras, Qualitative and quantitative identification of H<sub>2</sub>S/NO<sub>2</sub> gaseous components in different reference atmospheres using a metal oxide sensor array, *Sens. Actuators B Chem.* 103 (2004) 403e 408, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2004.04.069>.
- [29] M.C. Carotta, G. Martinelli, L. Crema, C. Malagù, M. Merli, G. Ghiotti, et al., Nanostructured thick-film gas sensors for atmospheric pollutant monitoring: quantitative analysis on field tests, *Sens. Actuators B Chem.* 76 (2001) 336e 342, [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00620-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00620-7).
- [30] W. Tsujita, A. Yoshino, H. Ishida, T. Moriizumi, Gas sensor network for air-pollution monitoring, *Sens. Actuators B Chem.* 110 (2005) 304e 311, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2005.02.008>.
- [31] F. Batault, F. Thevenet, V. Hequet, C. Rillard, L. Le Coq, N. Locoge, Acetaldehyde and acetic acid adsorption on TiO<sub>2</sub> under dry and humid conditions, *Chem. Eng. J.* 264 (2015) 197e 210, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.089>.
- [32] L. Carmel, N. Sever, D. Harel, On predicting responses to mixtures in quartz microbalance sensors, *Sens. Actuators B Chem.* 106 (2005) 128e 135, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2004.05.044>.
- [33] S. Sironi, L. Capelli, P. Centola, R. Del Rosso, Development of a system for the continuous monitoring of odours from a composting plant: focus on training, data processing and results validation methods, *Sens. Actuators B Chem.* 124 (2007) 336e 346, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2006.12.037>.

## **I.2. Réduction des COV en présence de systèmes photocatalytiques**

### **I.2.1. Description du dispositif**

Les différentes injections de composés organiques volatils et de matrices types d'environnements intérieurs, réalisées dans IRINA lors des travaux de thèse de Pamela Harb dans le cadre du projet ETAPE (Chapitre 4 II.2.), ont notamment pour objectif d'évaluer la capacité de remédiation de deux systèmes de traitement de l'air par photocatalyse (nommés système n°1 et système n°2 dans la suite du manuscrit). Lors de ces essais, la pièce expérimentale IRINA était équipée de cinq modules multi-capteurs comme décrit dans le Chapitre 4 II.1.2. Des prélèvements sur cartouches adsorbantes ont permis de suivre les concentrations en COV dans la partie décroissante avec une résolution d'une heure, et ainsi, de déterminer leurs taux de déclin dans la pièce. Un spectromètre SIFT-MS a été utilisé afin de suivre la concentration des différents composés lors de leur injection dans la pièce avec une résolution d'une seconde (Chapitre 4 II.1.2.). Dans un premier temps, le taux de déclin « naturel » des COV seuls, puis en mélange, a été déterminé en l'absence de système de traitement d'air. Ensuite, le taux de déclin des COV et matrices de COV a été déterminé en présence des systèmes de traitement de l'air, l'un après l'autre. Pour cela, un des deux systèmes est placé au centre de la pièce et est mis en fonctionnement environ deux heures avant l'injection des composés. La variation du taux de déclin détermine alors si le dispositif joue un rôle sur l'élimination des composés.

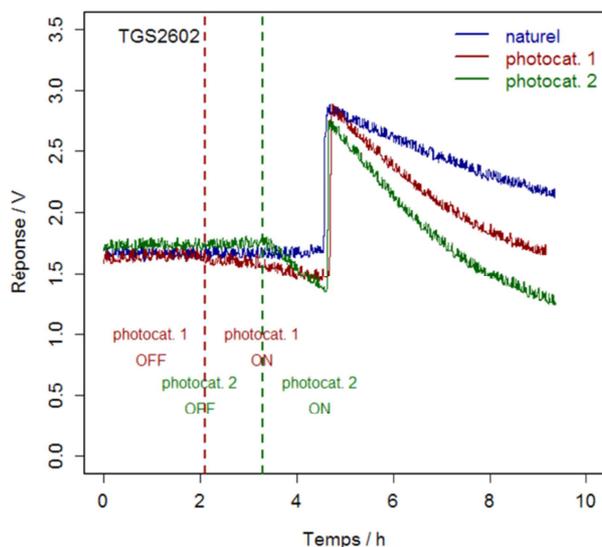
Comme dans le cas de la caractérisation du mur végétal, les mesures effectuées par les cinq modules multicapteurs, installés dans IRINA, sont comparées aux données des analyseurs afin d'évaluer la pertinence des capteurs pour l'évaluation des performances de systèmes de traitement de l'air. Pour cela, notre étude se base sur les injections réalisées dans IRINA et utilisées dans le chapitre précédent (Chapitre 5 III.3.3 et III.4.2.) : elles correspondent à 8 injections d'acétone, à 7 injections d'acétaldéhyde, à la génération de 9 matrices « air standard » et à la génération de 9 matrices « produits ménagers » pour lesquelles certaines ont été réalisées sans système de traitement, d'autres avec le système photocatalytique n°1 et d'autres avec le système photocatalytique n°2.

### **I.2.2. Résultats des mesures individuelles**

Nous nous intéressons, tout d'abord, aux injections des composés individuellement (acétone et acétaldéhyde) pour lesquelles nous comparons le taux de déclin des capteurs avec le taux de déclin déterminé par prélèvement sur cartouche. Les résultats concernant le déclin « naturel » des COV, sans système de traitement, sont identiques à ceux présentés dans l'article sur le mur végétal, joint précédemment (Caron et al., 2016, partie 3.3 Fig.6.).

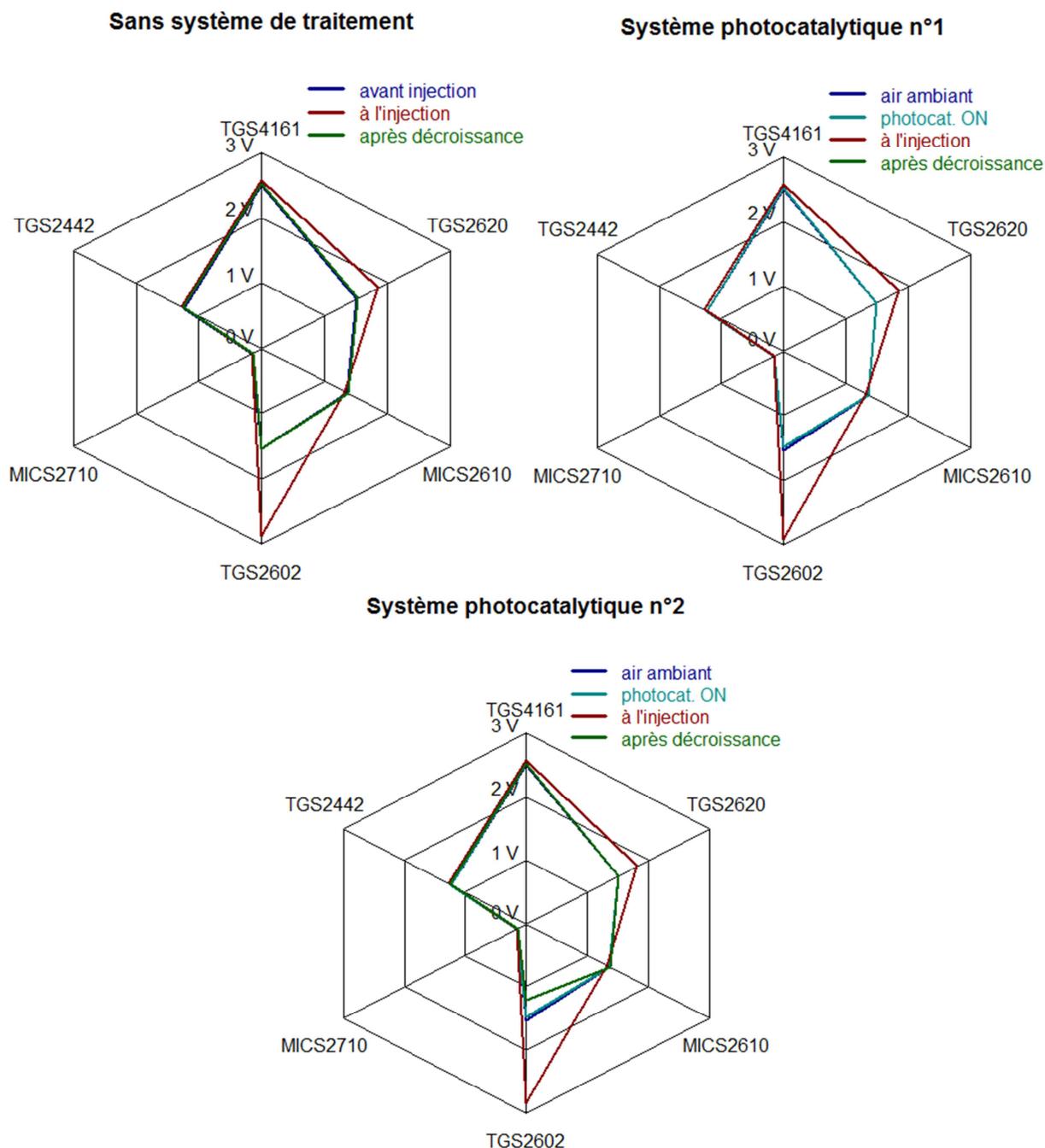
La Figure VI - 1 illustre l'évolution de la réponse du capteur TGS2602 du module n°3 lors de trois injections d'acétone à  $200 \pm 20$  ppb, réalisées sans système de traitement, avec le système de traitement n°1, et avec le système de traitement n°2. Sur ce graphique, les lignes verticales (rouges et vertes) caractérise l'instant où les systèmes de traitement d'air sont mis en marche.

En l'absence de système de traitement d'air, on observe une première phase, pendant environ quatre heures avant l'injection d'acétone, qui correspond à la réponse stable du capteur sous air ambiant. La réponse du capteur augmente ensuite lors de l'injection (temps à 4,5 h) puis diminue progressivement.



**Figure VI - 1 : Réponse absolue du capteur TGS2602 du module n°3 lors de l'injection d'acétone à  $200 \pm 20$  ppb dans IRINA (lignes verticales : mise en marche du système de traitement d'air).**

Lors de l'utilisation des systèmes photocatalytiques, leur mise en fonctionnement s'effectue plusieurs heures avant l'injection du COV dans IRINA. On observe alors une diminution progressive de la réponse du capteur TGS2602 lorsque le système n°1 est mis en marche (temps à 2,1 h). Une baisse importante de la réponse du capteur apparaît lorsque le système n°2 fonctionne (temps à 3,3 h). Ces comportements montrent que les systèmes photocatalytiques ont une influence significative sur la réponse des capteurs TGS2602 qui traduit une réduction de la concentration des composés volatils résiduels présents dans la pièce. Les radars, présentés sur la Figure VI - 2, illustrent la réponse moyenne des capteurs semi-conducteurs des cinq modules multi-capteurs lors des différentes phases composant les trois injections d'acétone considérées dans ce paragraphe, soit sans système de traitement de l'air, soit avec les systèmes photocatalytiques. Une première empreinte correspond à la réponse des capteurs, stable sous air ambiant, sans système de traitement en cours de fonctionnement. Une seconde empreinte illustre la réponse moyenne des capteurs sous air ambiant lorsqu'un système photocatalytique est en fonctionnement. On remarque alors que la réponse des capteurs TGS2602 est inférieure à la réponse stable sous air ambiant, comme illustré sur la Figure VI - 1. Une troisième empreinte correspond à la réponse des capteurs, qui est maximale, au moment de l'injection. La dernière empreinte correspond à la réponse des différents capteurs après la décroissance du COV injecté, lorsque le capteur retourne dans un état stable. Alors que la réponse des capteurs après cette décroissance est identique à la réponse sous air ambiant avant injection, traduisant l'élimination du COV injectés, la réponse des capteurs TGS2602 dans le cas du système photocatalytique n°2 est plus faible que sa réponse initiale. Ce comportement illustre la forte influence de ce dispositif sur la concentration des polluants présents dans la pièce.



**Figure VI - 2 : Empreintes des modules multi-capteurs lors d'injections d'acétone à  $200 \pm 20$  ppb sans système de traitement, avec le système photocatalytique n°1 et le système photocatalytique n°2.**

Après injection de l'acétone, la réponse des capteurs TGS2602 diminue de manière différente selon les cas étudiés, comme l'illustre la Figure VI - 1. En effet, par rapport au cas sans système de traitement d'air, la réponse des capteurs TGS2602 diminue plus rapidement avec les deux systèmes photocatalytiques, notamment avec le dispositif n°2. Le Tableau VI - 1 présente le taux de déclin associé aux différentes injections d'acétone et d'acétaldéhyde dans la pièce, déterminé, d'une part, à partir des prélèvements sur cartouches, et d'autre part, par la réponse des capteurs TGS2602 et TGS2620. Les valeurs sont moyennées sur l'ensemble des injections, et sur l'ensemble des capteurs

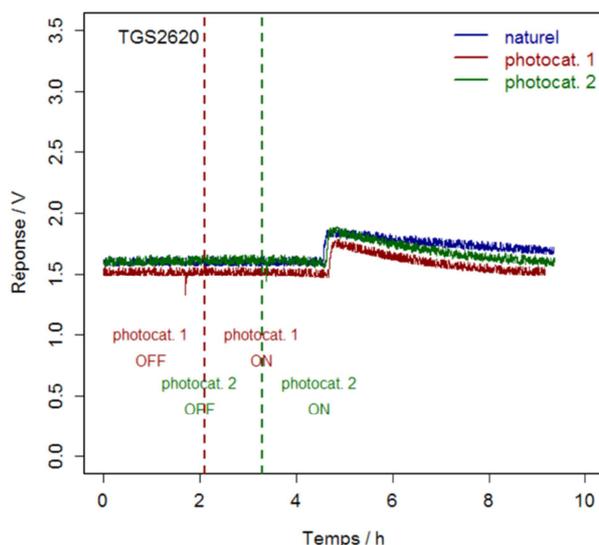
des cinq modules, ainsi l'erreur correspond à l'écart-type entre les différentes mesures. De la même façon que lors de l'étude du mur végétal, le taux de déclin naturel de l'acétone et de l'acétaldéhyde déterminé par les capteurs est en accord avec les valeurs obtenues à partir des prélèvements sur cartouches, et est proche du taux de renouvellement de la pièce expérimentale ( $0,30 \pm 0,10 \text{ h}^{-1}$ ). Le taux de déclin de ces deux COV est plus rapide lorsqu'un système photocatalytique est en fonctionnement, et notamment dans le cas du système n°2. Le taux de déclin de la réponse des capteurs montre cette même tendance, ces valeurs sont en accord avec le temps caractéristique déterminé par prélèvement sur cartouche avec une variation de l'ordre de  $0,10 \text{ h}^{-1}$ . Ces résultats traduisent donc la capacité des systèmes photocatalytiques à éliminer les COV présents dans la pièce, aussi bien dans l'air ambiant que lors d'injections de COV à plusieurs centaines de ppb. Cette propriété des systèmes de traitement d'air est mise en avant par les capteurs miniatures.

**Tableau VI - 1 : Récapitulatif du taux de déclin moyen déterminé lors de 8 injections d'acétone et 7 injections d'acétaldéhyde avec ou sans système de traitement d'air.**

		Taux de déclin / $\text{h}^{-1}$		
		Référence	TGS2602	TGS2620
Acétone	« naturel »	$0,25 \pm 0,04$	$0,19 \pm 0,08$	$0,21 \pm 0,06$
	photocat. 1	$0,36 \pm 0,05$		$0,32 \pm 0,06$
	photocat. 2	$0,54 \pm 0,04$		$0,45 \pm 0,09$
Acétaldéhyde	« naturel »	$0,27 \pm 0,05$	$0,21 \pm 0,06$	$0,22 \pm 0,08$
	photocat. 1	$0,36 \pm 0,07$		$0,30 \pm 0,07$
	photocat. 2	$0,71 \pm 0,05$		$0,59 \pm 0,08$

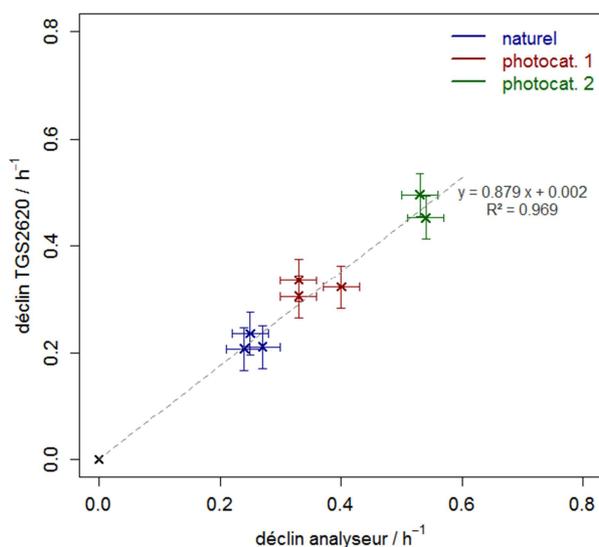
Cependant, en présence des systèmes photocatalytiques, il n'est pas possible d'établir précisément le taux de déclin des capteurs TGS2602 puisque leur réponse diminue avant même l'injection, dès que le dispositif est en fonctionnement. La réponse des capteurs n'est donc pas stabilisée à ce moment puisque le système de traitement a un effet sur la composition de l'air qui n'a pas encore atteint un équilibre. Nous remarquons, de plus, que la réponse du capteur TGS2602, lors de l'injection de 200 ppb d'acétone en présence du système n°2, atteint un niveau inférieur à sa ligne de base sous air ambiant. Il faudrait stabiliser la réponse de ces capteurs en présence des systèmes photocatalytiques avant de réaliser une injection.

La Figure VI - 3 illustre quant à elle l'évolution de la réponse du capteur TGS2620 du module n°3 lors de ces mêmes expériences. Contrairement aux capteurs TGS2602, la réponse des capteurs TGS2620 sous air ambiant n'est pas affectée par l'effet des systèmes photocatalytiques sur la concentration des composés présents dans la pièce, lors de leur mise en route. A la suite d'une injection d'acétone, la réponse des capteurs TGS2620 diminue à des vitesses différentes. En effet, comme pour les capteurs TGS2602 la réponse des capteurs TGS2620 diminue de manière plus rapide lorsqu'un système de traitement est présent dans la pièce, ce qui traduit la capacité des dispositifs photocatalytiques à améliorer l'élimination des COV injectés dans la pièce. Puisque la réponse de ces capteurs TGS2620 est stable avant une injection et que celle-ci retourne dans son état initial à la suite d'une injection, nous pouvons déterminer le taux de déclin des capteurs TGS2620 quelles que soient les conditions expérimentales (Tableau VI - 1).



**Figure VI - 3 : Réponse absolue du capteur TGS2620 du module n°3 lors de l'injection d'acétone à  $200 \pm 20$  ppb dans IRINA.**

Enfin, nous avons comparé le taux de déclin des capteurs TGS2620 avec le taux de déclin de l'acétone déterminé par les mesures HPLC-UV lors des 8 injections, présenté par la Figure VI - 4. Le déclin des capteurs est inférieur au déclin déterminé avec les techniques conventionnelles, mais les deux valeurs sont linéairement corrélées. Il est possible d'identifier de manière distincte si un système photocatalytique est utilisé dans la pièce ainsi que s'il s'agit du système n°1 ou du système n°2. Ce type de capteur est donc capable de rendre compte de l'effet de systèmes de traitement de l'air lors d'un phénomène de forte pollution.



**Figure VI - 4 : Comparaison du taux de déclin de l'acétone lors d'injections réalisées dans IRINA à partir de l'évolution de la concentration mesurée par HPLC-UV et la réponse des capteurs TGS2620.**

### **I.2.3. Identification de l'utilisation d'un dispositif de traitement d'air**

Pendant, en présence de mélanges de polluants (matrice « air standard » et matrice « produits ménagers »), l'analyse du déclin des capteurs est plus délicate et ne permet pas de traduire efficacement l'efficacité de systèmes de traitement de l'air, comme nous l'avons évoqué pour la caractérisation du mur végétal (Caron et al., 2016, partie 3.4.). Nous avons également souligné dans la partie précédente, que nous ne pouvions déterminer que le déclin des capteurs TGS2620 lorsqu'un système de traitement d'air est en fonctionnement. En effet, les systèmes photocatalytiques ont un effet sur la concentration des polluants résiduels, la composition de l'air n'est pas complètement stable avant les injections et est caractérisée par les capteurs TGS2602.

En l'absence de système de traitement d'air, les taux de déclin obtenus à partir des prélèvements sur cartouches, du toluène, de l'acétone, de l'acétaldéhyde, du formaldéhyde, de l'isopropanol, de l' $\alpha$ -pinène et du limonène injectés dans les mélanges représentatifs des matrices « air standard » et « produits ménagers », sont identiques au taux de déclin déterminés lors des injections des composés individuellement, et sont proches du taux renouvellement d'air dans la pièce expérimentale ( $0,30 \pm 0,10 \text{ h}^{-1}$ ). Par contre, le taux de déclin de ces composés se situe entre  $0,25$  et  $1,20 \text{ h}^{-1}$  lorsqu'un système photocatalytique « purifie » l'air de la pièce et varie suivant les composés et le système utilisé. Ces résultats étant l'objet de travaux extérieurs à cette thèse, ne sont pas détaillés ici. Par contre, le taux de déclin des capteurs TGS2620, déterminés lors de la génération de ces deux matrices, varie entre  $0,22$  et  $0,41 \text{ h}^{-1}$  et a tendance à suivre le composé le plus lent à décroître, selon la composition des matrices, comme nous l'avons mis en évidence pour l'étude du mur végétal (Caron et al., 2016, partie 3.4.).

Afin de ne pas se baser uniquement sur le calcul du taux de déclin des capteurs, effectué a posteriori, nous proposons d'utiliser la réponse dynamique de l'ensemble des systèmes multi-capteurs, couplé à un apprentissage naïf bayésien, afin d'identifier si un système photocatalytique est utilisé ou non. Ainsi, une base de données d'apprentissage a été définie, à partir des mesures réalisées lors des différentes injections. Les expériences correspondent aux 8 injections d'acétone, aux 7 injections d'acétaldéhyde, à la génération de 9 matrices « air standard » et à la génération de 9 matrices « produits ménagers ». Les observations qui forment cette base de données correspondent à la réponse des six capteurs semi-conducteurs (TGS4161, TGS2620, MICS2610, TGS2602, MICS2710 et TGS2442), des 5 modules installés dans IRINA, mesurée avec un pas de temps d'une minute après injection, dans la zone dynamique des décroissances, et ce, jusqu'au retour à leur état initial (lorsque les COV injectés ont été éliminés). Cette base de donnée est composée de 3 classes distinctes, une classe correspondante aux injections réalisées dans des conditions « naturelles », sans système de traitement d'air, une seconde classe associée aux injections réalisées avec le système photocatalytique n°1 et une dernière correspondante aux injections réalisées avec le système photocatalytique n°2. La base de données est ainsi constituée de 50289 observations, dont 80 % permettent de déterminer les paramètres de l'apprentissage et 20 % permettent de valider cet apprentissage.

Les résultats de la validation de cet apprentissage naïf bayésien sont résumés dans le Tableau VI - 2. Ils comprennent le taux de réussite du classifieur pour chaque classe, qui correspond au rapport entre le nombre d'estimation correcte sur le nombre d'observations associé à la classe considérée, ainsi que l'indice de confiance moyen qui correspond à la probabilité moyenne pour que

l'observation appartient à la classe considérée. Les paramètres d'apprentissage définis à partir de ces données permettent d'étiqueter correctement 68 % des mesures réalisées sans systèmes de traitement, 62 % des mesures effectuées en présence du système n°1 et 85 % dans le cas du système n°2 avec un indice de confiance moyen correct allant de 0,741 à 0,926. Le taux de réussite de l'apprentissage est plus faible pour les classes n°1 et n°2. En effet, l'attribution des observations est souvent confondue entre ces deux classes et peut être associée à une plus faible différence entre les mesures réalisées dans ces deux conditions. A l'inverse, l'attribution des mesures effectuées en présence du système photocatalytique n°2 est élevée et montre peu d'erreur d'étiquetage de l'apprentissage. A partir de mesures réalisées par ces dispositifs multicapteurs, il est alors possible d'identifier efficacement l'utilisation d'un système photocatalytique.

**Tableau VI - 2 : Résultats de l'apprentissage à partir des mesures multicapteurs lors d'injections de COV dans IRINA avec et sans système de traitement photocatalytique.**

Classe	Taux de réussite	Indice de confiance moyen
Renouvellement naturel	68 %	0,741
Système photocatalytique n°1	62 %	0,847
Système photocatalytique n°2	85 %	0,926

Les capteurs semi-conducteurs permettent de suivre efficacement l'élimination des concentrations en composés organiques volatils à la suite d'un phénomène de pollution importante, qui a ici été simulé par l'injection de concentrations élevées (plusieurs centaines de ppb) de COV seuls ou en mélange. Dans des cas simples, le taux de déclin déterminé via les capteurs semi-conducteurs est corrélé avec le taux de déclin calculé à partir de la concentration en COV mesurée par les analyseurs. Par contre, en mélange les capteurs donnent une information sur la globalité de l'environnement gazeux et ne permettent pas de distinguer si un composé évolue de manière différente par rapport aux autres. Ces dispositifs multicapteurs, associés à des méthodes mathématiques pourraient constituer des outils performants pour le contrôle de systèmes de traitement de l'air intérieur.

## II. Variabilité spatiale et temporelle des polluants dans une salle de classe

Lors de la seconde campagne intensive Mermaid réalisée dans une salle de classe entre Février et Mars 2015, nous avons installé différents capteurs à l'intérieur de la pièce (Chapitre 4 III.2.). Ces mesures, couplées aux données des analyseurs de référence, nous ont permis d'évaluer les performances des capteurs dans des conditions réelles de fonctionnement, qui ont été présentées précédemment dans le Chapitre 5. Nos différents dispositifs, déployés sur l'ensemble de la surface de la salle de classe, permettent de mettre en évidence l'évolution temporelle des polluants mais aussi la variabilité spatiale que l'on distingue à l'intérieur de la pièce, notamment entre les mesures réalisées sous la bouche de ventilation et le centre de la pièce.

## II.1. A partir des modules Alphasense

Nous nous intéressons dans un premier temps aux trois modules composés des capteurs spécifiques de la société Alphasense. Le module Alphasense n°1 est placé au sol, le module n°2 est placé au centre de la pièce à 80 cm au-dessus du sol alors que le module n°3 est installé sous la bouche de ventilation (Chapitre 4 III.2.). Pour rappel, seul le module n°3 contient un capteur O<sub>3</sub>-B4. Afin de mettre en évidence l'évolution spatiale et temporelle des polluants à l'intérieur de la salle de classe à partir des capteurs spécifiques, nous décidons d'utiliser le clustering par bisecting k-means pour identifier différents clusters mettant en évidence des phénomènes de pollution. L'analyse est appliquée aux trois modules de manière indépendante. Nous utilisons les données des capteurs, moyennées sur une minute, mesurées entre le 27 Février 2015 et le 05 Mars 2015 soit 4777 observations, correspondant à une plage de données pour laquelle aucun capteur n'est défaillant. Afin de simplifier la base de données, les mesures réalisées par les capteurs CO-B4 ne sont pas utilisées puisqu'ils ne montrent qu'une réponse vis-à-vis de la forte concentration en éthanol (Chapitre 5 II.2.2.) et constituent dans ce cas une information redondante avec les capteurs PID. De même, la réponse des capteurs NO-B4 ne variant pas lors de cette période, ces capteurs ne sont pas inclus dans la base de données.

Le clustering a été réalisé pour un nombre de clusters compris entre k=4 et k=10. Le meilleur découpage est selon nous défini pour k=6 clusters, pour lequel nous distinguons suffisamment de phénomènes différents que l'on peut interpréter de manière efficace. Les résultats du clustering en 6 regroupements, comprenant la taille des différents clusters ainsi que les coordonnées associées au centre de chaque cluster sont présentés dans le Tableau VI - 3, le Tableau VI - 4 et le Tableau VI - 5 correspondant respectivement au clustering réalisé sur le module n°1, le module n°2 et le module n°3. Le découpage effectué par l'algorithme varie d'un module à l'autre, l'organisation des clusters ne dépend ainsi que de l'ordre de déroulement du bisecting k-means. Afin de simplifier l'appellation des clusters dans la suite de ce paragraphe, nous désignerons le cluster 1-a comme le premier regroupement obtenu à partir du module n°1, le cluster 1-b comme celui du deuxième module et le cluster 1-c comme celui du dernier module, et ainsi de suite pour les clusters suivants. La Figure VI - 5 illustre la projection du centre des six clusters pour chacun des modules, selon la composante correspondante à la concentration en CO<sub>2</sub> mesurée par les capteurs NDIR et selon la composante associée à la réponse des capteurs NO<sub>2</sub>. Cette représentation permet de visualiser la dispersion des clusters ou le regroupement de clusters proches.

**Tableau VI - 3 : Résultats du clustering réalisé sur les mesures des capteurs Alphasense n°1 au sol.**

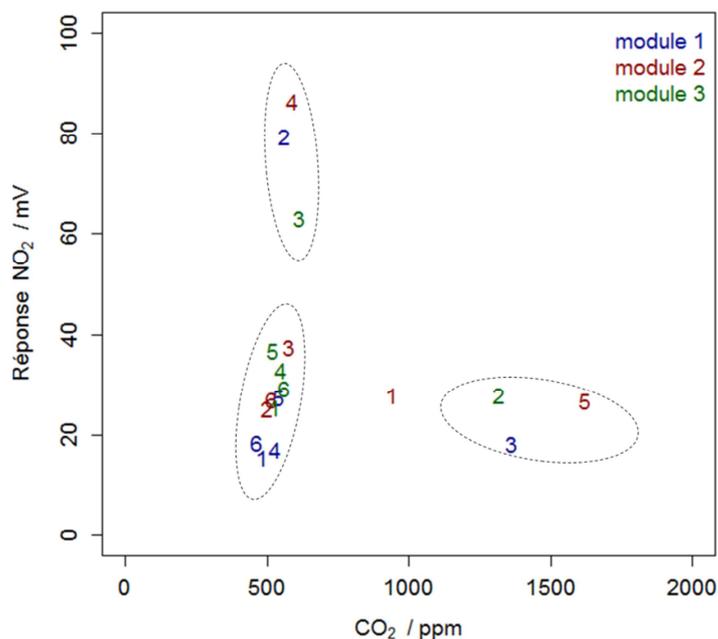
Cluster	Nombre d'observations	Coordonnées du centre des clusters		
		Concentration / ppm	Réponse / mV	
		CO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	PID
Cluster 1	3487	484	15,5	77,1
Cluster 2	291	563	79,5	79,9
Cluster 3	277	1362	18,3	73,5
Cluster 4	1846	530	17,0	75,3
Cluster 5	554	544	27,5	80,5
Cluster 6	1022	466	18,5	73,5

**Tableau VI - 4 : Résultats du clustering réalisé sur les mesures des capteurs Alphasense n°2 au centre.**

Cluster	Nombre d'observations	Coordonnées du centre des clusters		
		Concentration / ppm		Réponse / mV
		CO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	PID
Cluster 1	458	944	28,0	71,6
Cluster 2	2219	501	25,2	73,0
Cluster 3	560	577	37,6	75,7
Cluster 4	256	590	86,4	74,6
Cluster 5	182	1623	26,9	70,5
Cluster 6	3802	517	27,0	71,8

**Tableau VI - 5 : Résultats du clustering réalisé sur les mesures des capteurs Alphasense n°3 au soufflage.**

Cluster	Nombre d'observations	Coordonnées du centre des clusters			
		Concentration / ppm		Réponse / mV	
		CO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	PID
Cluster 1	3138	530	25,6	31,2	75,2
Cluster 2	250	1317	28,2	23,8	71,9
Cluster 3	376	615	63,2	85,4	80,7
Cluster 4	1903	549	32,9	31,1	73,1
Cluster 5	1352	521	36,9	38,1	71,1
Cluster 6	458	561	29,4	40,5	77,7



**Figure VI - 5 : Projection des centres des clusters des différents modules Alphasense selon la concentration en CO<sub>2</sub> des capteurs NDIR et la réponse des capteurs NO<sub>2</sub>-B4.**

Nous remarquons une hétérogénéité entre les différents clusters tant en termes de taille que de coordonnées, ce qui traduit un découpage efficace des données associé à des modifications significatives de la composition de l'environnement gazeux. Un regroupement de taille importante

(>3000 observations), avec des niveaux moyens sur l'ensemble des capteurs, est présent pour les 3 modules et correspond respectivement au cluster 1-a, cluster 6-b et cluster 1-c. Un autre regroupement, correspondant à une concentration élevée en CO<sub>2</sub> (>1300 ppm), est identifié à partir de ces résultats (cluster 3-a, cluster 5-b et cluster 2-c). Un troisième regroupement traduit une réponse beaucoup plus élevée des capteurs NO<sub>2</sub> par rapport à leur réponse moyenne (cluster 2-a, cluster 4-b et cluster 3-c). Les derniers regroupements de données sont beaucoup plus hétérogènes d'un module à l'autre, pourtant la projection représentée sur la Figure VI - 5 laisse suggérer que ces différents clusters sont de natures très voisines. La simple comparaison du nombre d'observations et des coordonnées des centres ne permet pas d'expliquer efficacement la totalité de ce découpage. Pour cela, nous représentons l'évolution temporelle de la concentration en CO<sub>2</sub> mesurée par les trois capteurs NDIR, la réponse des capteurs PID ainsi que des capteurs NO<sub>2</sub>-B4, pour laquelle nous attribuons une couleur différente à chaque mesure, associée au cluster auquel elle correspond. Ces représentations sont illustrées sur la Figure VI - 6, la Figure VI - 8 et la Figure VI - 9.

A partir des graphiques présentés sur la Figure VI - 6, nous pouvons confirmer que le cluster 3-a, le cluster 5-b et le cluster 2-c sont associés à une forte concentration en CO<sub>2</sub> (> 1300 ppm) dans la salle de classe. En effet, ces regroupements correspondent à trois injections de dioxyde de carbone réalisées pendant la campagne intensive, représentées par des flèches sur la Figure VI - 6 : le 28/02 à 16h, le 28/02 à 19h et le 01/03 à 18h. La concentration en dioxyde de carbone évolue de manière différente lors de ces injections. Au cours de la première injection (28/02 à 16h), l'augmentation de la concentration mesurée par les trois capteurs est similaire ( $\pm 1500$  ppm), elle retourne rapidement (25 min) à un niveau de base après injection puisque les fenêtres de la salle de classe étaient ouvertes, ce qui traduit la bonne élimination des polluants par renouvellement de l'air. La deuxième injection (28/02 à 19h) a été réalisée lors du fonctionnement du système de ventilation, le CO<sub>2</sub> injecté est également rapidement éliminé (80 min). La Figure VI - 7 permet de comparer les concentrations en dioxyde de carbone, mesurées par les capteurs NDIR placés au sol, au centre de la pièce à 80 cm du sol et sous la bouche de ventilation. La concentration mesurée par le capteur NDIR (3) sous la bouche de ventilation lors de l'injection réalisée avec les fenêtres ouvertes est inférieure (de 200 ppm) aux concentrations mesurées dans la pièce. Lors de l'injection réalisée avec une ventilation en route, la concentration en CO<sub>2</sub> mesurée dans la pièce est de  $2000 \pm 100$  ppm à l'injection, alors qu'elle n'est que de 800 ppm au soufflage. Ceci souligne l'efficacité du système de ventilation dans la salle de classe. La dernière injection de dioxyde de carbone a quant à elle été réalisée sans ventilation, la concentration diminue alors progressivement par renouvellement naturel de l'air avec un taux de déclin estimé à  $0,28 \pm 0,03$  h<sup>-1</sup>, aucune différence n'est à noter entre les différents capteurs.

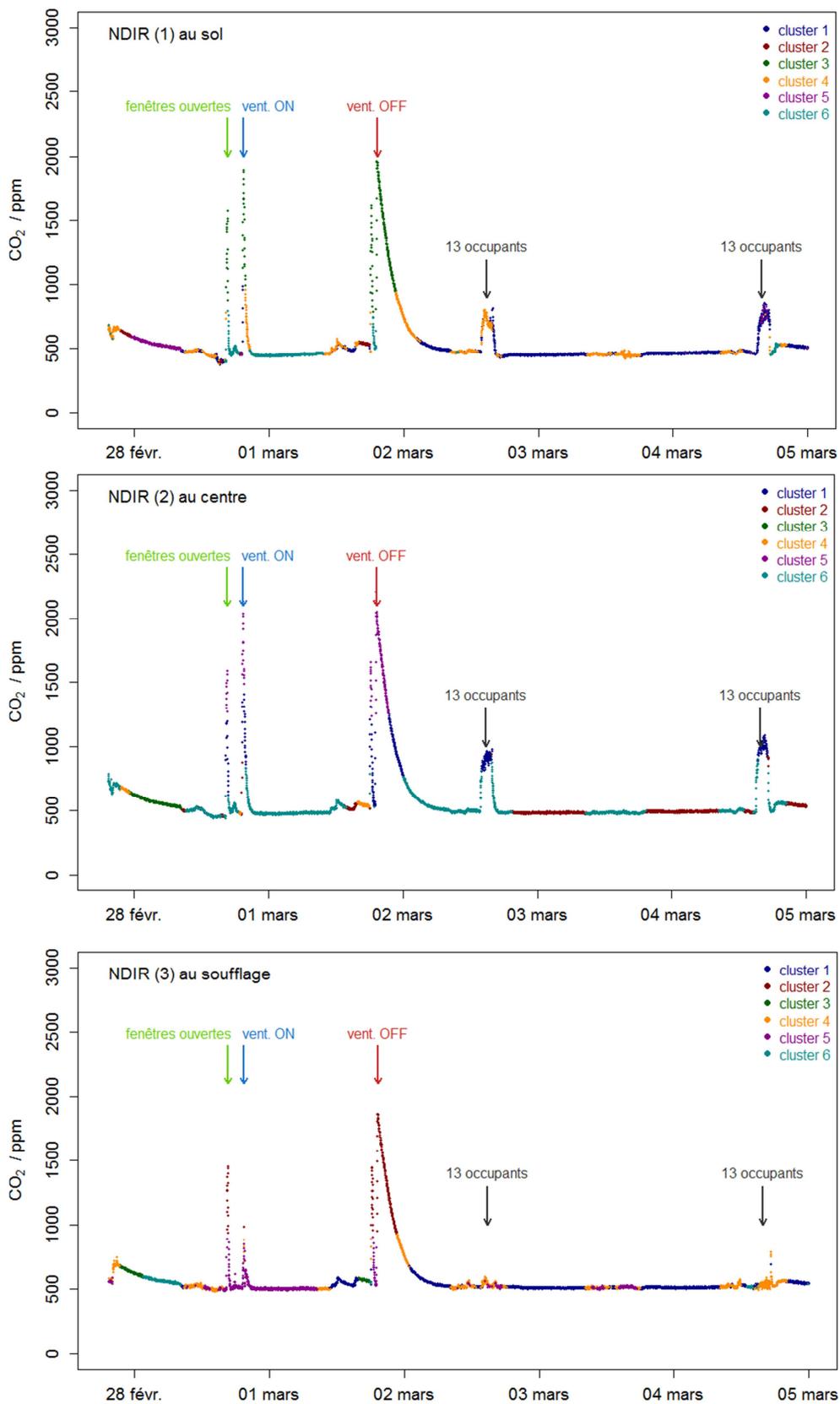


Figure VI - 6 : Evolution temporelle des concentrations en CO<sub>2</sub> mesurée par les trois capteurs NDIR dans la salle de classe et résultat d'un clustering en 6 regroupements.

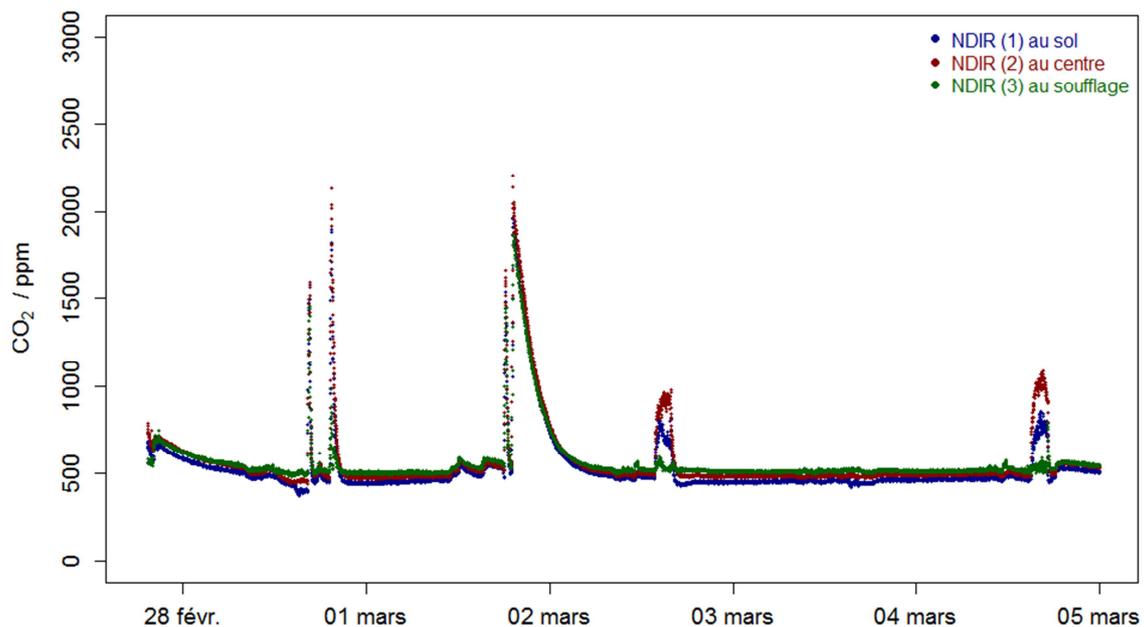


Figure VI - 7 : Comparaison des concentrations en dioxyde de carbone mesurées par les trois capteurs NDIR.

Dans le cas du capteur NDIR (2), situé au centre de la pièce à 80 cm du sol, donc représentatif de ce que respirent les occupants lorsqu'ils sont présents dans la salle, le cluster 1-b est associé au cluster 5-b pour définir ces injections de CO<sub>2</sub> dans la pièce. Ce cluster comprend également des concentrations en CO<sub>2</sub> comprises entre 800 et 1000 ppm, le 02/03 et le 04/03. Ces deux événements, bien distincts, correspondent à la présence d'occupants dans la pièce qui entraînent une augmentation de la concentration en dioxyde de carbone. Ces deux événements sont visibles sur l'évolution temporelle de la concentration en CO<sub>2</sub> mesurée par le capteur NDIR(1) placé sur le sol, l'augmentation de la concentration (entre 700 et 850 ppm) est toutefois inférieure aux concentrations mesurées à hauteur de respiration. Cependant, ces événements ne ressortent pas distinctement par le découpage effectué par bisecting k-means à partir des données du NDIR(2). Il faudrait dans ce cas augmenter le nombre de clusters, jusqu'à distinguer ces événements. L'augmentation de la concentration en dioxyde de carbone, liée à la présence de 13 personnes dans la pièce, n'est pas mesurée par le capteur NDIR (3) situé sous la bouche de ventilation, comme le montre la Figure VI - 7. En effet, lors de la présence de ces occupants, le système de ventilation était en fonctionnement, le CO<sub>2</sub> libéré par respiration n'est pas mesuré au soufflage puisqu'il s'agit à cet endroit de l'air provenant de l'extérieur. Ceci renforce l'aspect de variabilité spatiale des concentrations en dioxyde de carbone dans la salle de classe.

Des injections de dioxyde d'azote ont également été réalisées au cours de cette campagne de mesure, elles ont été au nombre de 4 dans la période qui nous intéresse. Deux d'entre elles ont été effectuées sans ventilation le 27/02 à 21h et le 01/03 à 16h alors que les deux autres ont été effectuées avec ventilation le 28/02 à 14h et le 28/02 à 18h30. Ces quatre événements sont mis en évidence par les capteurs NO<sub>2</sub>-B4 (Figure VI - 8) des modules installés au sol ainsi qu'au centre de la pièce. Comme dans le cas du dioxyde de carbone, le déclin du dioxyde d'azote est beaucoup plus

rapide lorsque la ventilation fonctionne. De même, ces deux injections du 28/02 ne sont pas visibles sur la réponse du capteur placé sous la bouche de ventilation alors que celles effectuées sans ventilation le sont, puisqu'à cet endroit, lorsque la ventilation fonctionne, l'air provient de l'extérieur et n'est pas mélangé avec l'air à l'intérieur de la pièce. Le clustering par bisecting k-means utilisé afin d'analyser les mesures de ces trois modules permet de mettre en évidence ces différentes injections. En effet, un regroupement de données est corrélé avec l'augmentation puis le déclin de la concentration en NO<sub>2</sub> dans la pièce, ces regroupements correspondent respectivement au cluster 2, cluster 4 et cluster 3 pour chacun des modules. Nous remarquons également que la première injection de dioxyde (le 27/02 à 21h) est segmentée par un second cluster, arrivant en fin de décroissance (cluster 5-a, cluster 3-b, cluster 6-c). En fait, l'algorithme a découpé cet événement en deux parties distinctes puisque la réponse des capteurs PID varie de manière significative lors de cette même injection (Figure VI - 9). Elle est plus importante au début de l'injection et se stabilise par la suite, il y a donc une évolution importante de la concentration en COV dans la pièce à cet instant, ce phénomène n'est pas lié à l'apport de polluants de l'extérieur puisque la ventilation est en arrêt durant cette période mais correspond à une émission de COV provenant de la pièce.

La réponse des capteurs NO<sub>2</sub> situés au sol et au centre de la pièce ne varie que faiblement en dehors de ces différentes injections (Figure VI - 8). Elle augmente néanmoins, de manière significative, pour le capteur situé au soufflage en corrélation avec le fonctionnement du dispositif de ventilation. Lorsque la ventilation est en marche, la réponse des capteurs NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> situés au soufflage augmente de plusieurs dizaines de mV, ce qui traduit l'apport d'oxydants provenant de l'extérieur. A l'inverse, la réponse des capteurs PID (Figure VI - 9) diminue lorsque la ventilation est en fonctionnement, ce qui caractérise l'élimination des COV intérieurs par extraction de l'air et l'apport d'air extérieur moins chargé en polluants. Elle augmente toutefois lorsque la ventilation n'est plus active, puisque les COV sont émis par des sources intérieures. C'est cette dynamique qui est mise en avant par les derniers clusters obtenus lors de l'analyse de la réponse des capteurs par bisecting k-means. Si l'on considère le module n°3 situé sous la bouche de ventilation, le cluster 1-c correspond à une faible réponse du capteur NO<sub>2</sub>-B4 associé à un régime ambiant stable et une réponse importante du capteur PID qui traduisent l'arrêt du système de ventilation. Les clusters 4-c et 5-c correspondent, quant à eux, à une augmentation de la réponse du capteur NO<sub>2</sub>-B4 et une diminution de la réponse du capteur PID avec un niveau faible pour le cluster 5-c (< 71 mV) et un niveau moyen pour le cluster 4-c (entre 71 et 74 mV), ce qui caractérise les variations de la composition gazeuse lorsque la ventilation fonctionne.

Les mesures réalisées par différents modules, composés de capteurs spécifiques, associées à une analyse par clustering permettent d'identifier et d'interpréter l'évolution temporelle de la qualité de l'air intérieur. Les variations de comportement des modules installés à des positions différentes permettent de mettre en évidence la variabilité spatiale de l'environnement gazeux ainsi que l'efficacité du système de ventilation.

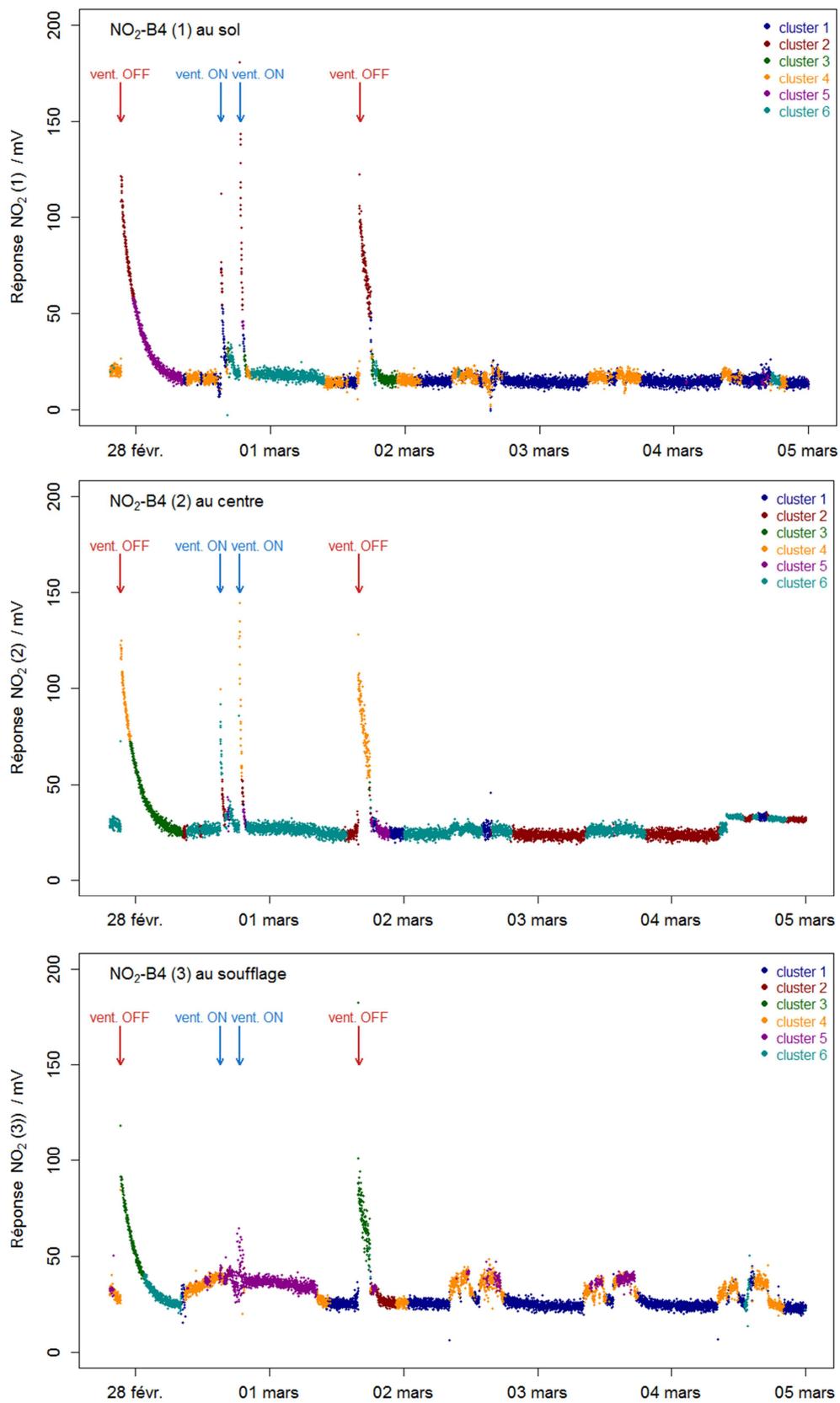


Figure VI - 8 : Evolution temporelle de la réponse des trois capteurs NO<sub>2</sub>-B4 dans la salle de classe et résultat d'un clustering en 6 regroupements.

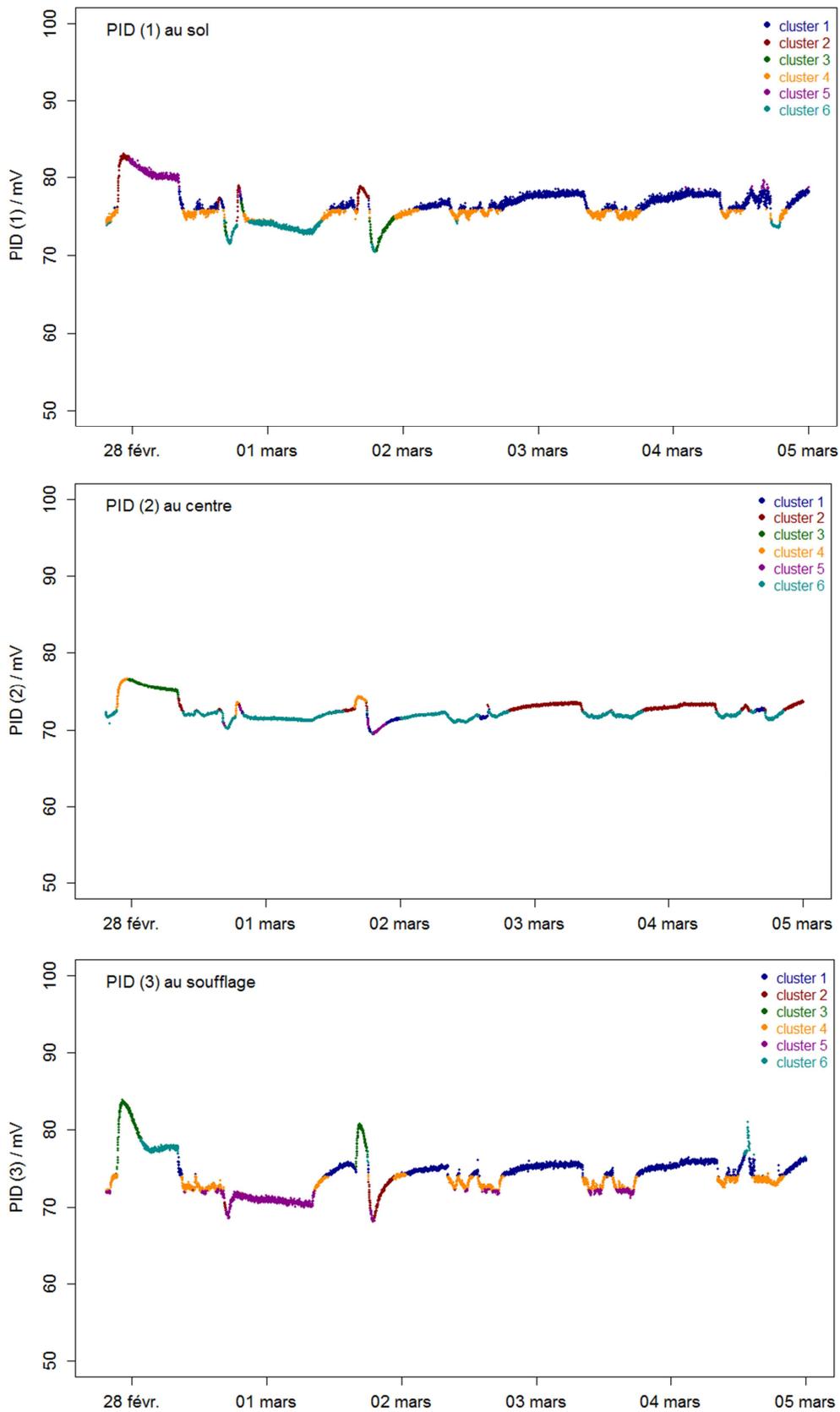
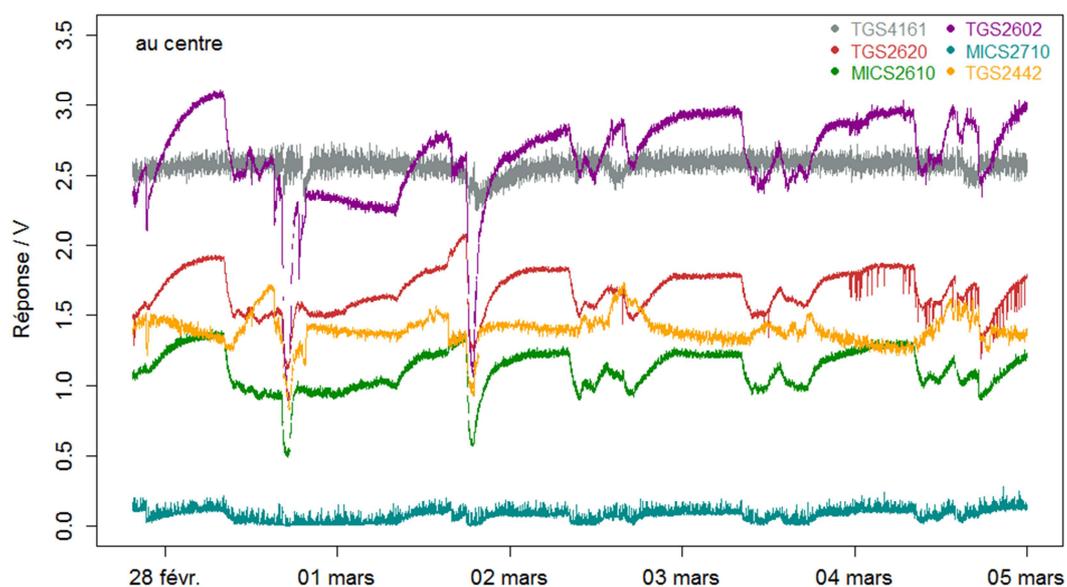


Figure VI - 9 : Evolution temporelle de la réponse des trois capteurs PID dans la salle de classe et résultat d'un clustering en 6 regroupements.

## II.2. A partir des modules semi-conducteurs

Au cours de cette même campagne de mesure, nous avons installé plusieurs modules Wasmote, composés de capteurs semi-conducteurs non spécifiques, au sein de la salle de classe (Chapitre 4 III.2.). Comme pour les capteurs Alphasense, la dispersion des différents modules et les mesures réalisées en continu permettent d'étudier l'évolution spatiale et temporelle de la qualité de l'air dans la salle de classe. L'utilisation d'un algorithme de clustering pour l'interprétation des mesures réalisées par des capteurs semi-conducteurs est moins performante que dans le cas des capteurs spécifiques. Comme nous l'avons montré précédemment (Chapitre 5 V.), les regroupements déterminés à partir de ce type de mesure sont différents des regroupements issues de données des analyseurs ou des capteurs spécifiques et sont difficilement interprétables. En effet, ces capteurs, étant peu spécifiques, représentent l'environnement gazeux dans son ensemble.

La Figure VI - 10 présente l'évolution de la réponse des six capteurs semi-conducteurs du module n°2 placé au centre de la salle de classe à 80 cm au-dessus du sol du 27 Février au 05 Mars 2015. Comme nous l'avons démontré dans le Chapitre 5 III.3.1., les capteurs TGS4161 ne sont pas assez performants ni suffisamment optimisés afin de distinguer des variations de concentration en dioxyde de carbone en air intérieur. En effet, à partir de la réponse de ces capteurs, nous distinguons difficilement les injections de CO<sub>2</sub> réalisées le 28/02 à 16h, le 28/02 à 19h ainsi que le 01/03 à 18h. De même, l'augmentation de la concentration en dioxyde de carbone due à la présence de 13 personnes dans la salle de classe le 02/03 et le 04/03 n'est pas visible sur la réponse des capteurs TGS4161. Les injections de NO<sub>2</sub> réalisées au cours de cette campagne ne sont également pas détectés par les capteurs semi-conducteurs, ces capteurs ne sont globalement pas sensibles à la présence de dioxyde d'azote. Pourtant les capteurs de type MICS2710 sont destinés à la détection de NO<sub>2</sub>, ils ne montrent pas de réponse lors de ces injections de NO<sub>2</sub>, du fait d'une mauvaise optimisation de gain et de résistance de charge.



**Figure VI - 10 : Evolution de la réponse des capteurs semi-conducteurs du module n°2, placé au centre de la pièce à 80 cm au-dessus du sol, lors de la seconde campagne Mermaid.**

Toutefois, la réponse des capteurs TGS2620, MICS2610 et TGS2602 varie de manière significative et est fortement corrélée durant cette période. Cette évolution traduit les modifications de la composition de l'air de la pièce en termes de composés organiques volatils. La réponse de ces trois capteurs diminue fortement (entre 300 et 500 mV) lorsque les fenêtres sont ouvertes (le 28/02 à 16h15 et le 01/03 à 18h00), ce qui reflète une élimination efficace des polluants de la salle de classe par renouvellement de l'air. Comme nous l'avons évoqué précédemment pour les capteurs de type PID, la réponse de ces capteurs semi-conducteurs évolue en fonction du système de ventilation. Lorsque ce dernier est en fonctionnement, la réponse des capteurs diminue alors qu'elle augmente lorsqu'il est arrêté. L'évolution temporelle de la qualité de l'air au sein de cette salle de classe est donc fortement liée à la ventilation en l'absence de phénomènes de pollution particuliers et d'occupants.

Afin de comparer l'évolution spatiale de la qualité de l'air à partir des mesures des capteurs semi-conducteurs, la Figure VI - 11 présente l'évolution de la réponse des différents capteurs semi-conducteurs issue des mesures réalisées par les modules placés sur le sol, sous la bouche de ventilation et sous la bouche d'extraction. La réponse des capteurs TGS4161, TGS2620, MICS2610 et MICS2710 des différents modules ne varie pas de manière significative en fonction de la position de ces derniers. Les capteurs TGS2442 étant peu reproductibles (Chapitre 5 III.1.), il n'est pas possible d'attribuer les différences d'évolution à la position des capteurs. On note toutefois que les fluctuations du capteur TGS2442, situé sous le soufflage, sont plus importantes entre les phases de ventilation et de non-ventilation contrairement aux autres capteurs. Ce comportement pourrait être attribué à une différence dans la composition de l'air lorsque l'air extérieur est amené à cet endroit ou encore à un effet de pression ou de vitesse de vent du fait de la ventilation. Cette même observation se produit sur la réponse du capteur TGS2602. La Figure VI - 12 présente la comparaison de l'évolution de la réponse des différents capteurs TGS2602 selon leur position dans la pièce. Les capteurs situés au centre de la pièce ainsi que sous la bouche d'extraction évoluent de manière semblable. La réponse du capteur TGS2602 placé au sol est quant à elle plus faible lorsque la ventilation est en fonctionnement. Concernant le capteur installé sous la bouche de soufflage, sa réponse est similaire à la réponse des autres capteurs lorsqu'il n'y a pas de ventilation, lorsque la réponse des capteurs est élevée, et donc lorsque la concentration en COV est plus importante. En effet, l'absence de ventilation implique une plus forte homogénéité dans la pièce, ce qui explique que les capteurs répondent de la même manière. Par contre, sa réponse diminue de manière plus importante lorsque la ventilation est en fonctionnement. D'un côté, l'effet de la ventilation pourrait perturber la réponse de ces capteurs. D'un autre côté, cette évolution peut traduire la capacité du système de ventilation à réduire de manière importante la concentration en COV au niveau de la bouche de soufflage.

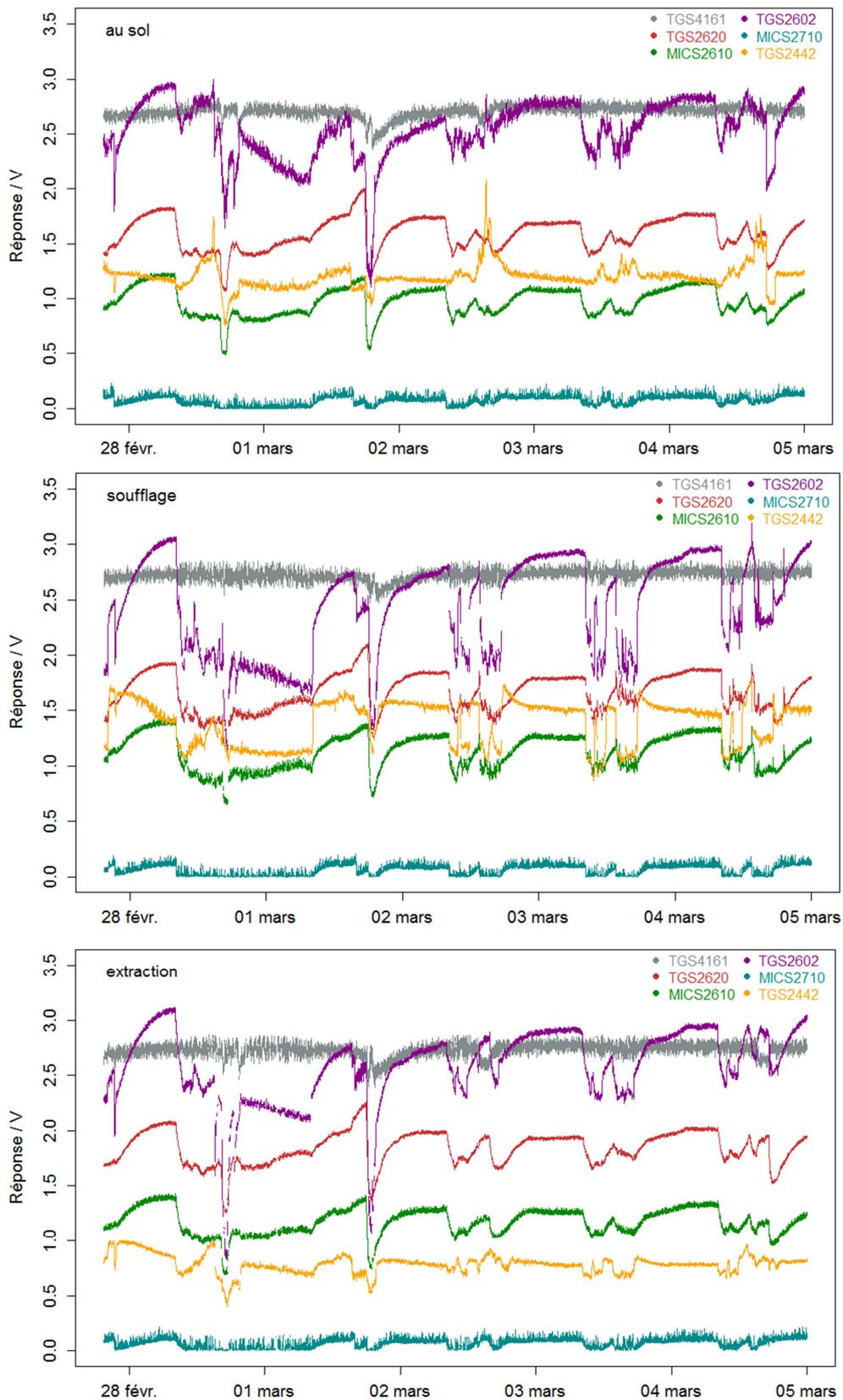


Figure VI - 11 : Evolution de la réponse des capteurs semi-conducteurs du module n°1 placé au sol, du module n°3 placé sous la bouche de ventilation et le module n°5 placé sous la bouche d'extraction, lors de la seconde campagne Mermaid.

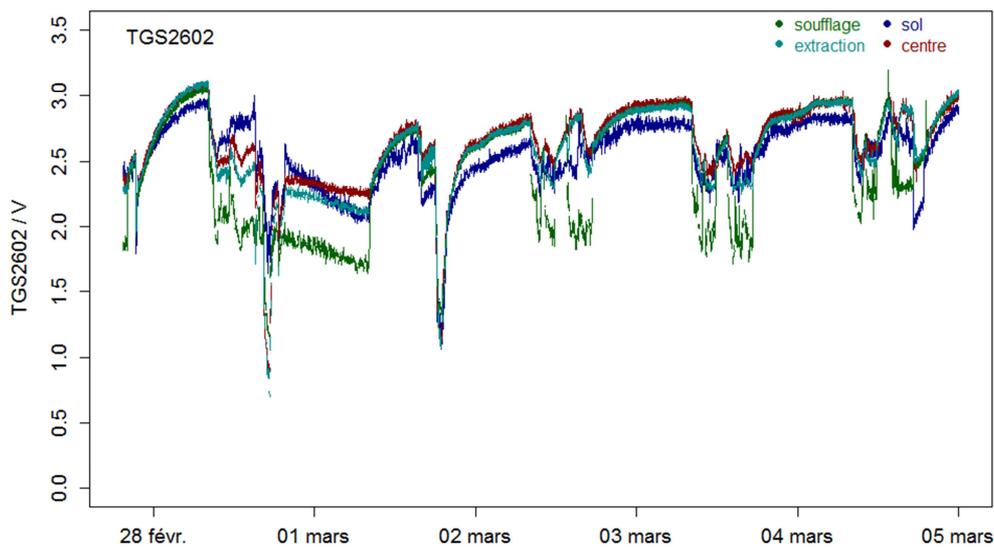


Figure VI - 12 : Comparaison de la réponse des capteurs TGS2602 lors de la seconde campagne Mermaid.

Au cours de chapitre, nous avons utilisé les différents capteurs comme outils d'évaluation des performances de systèmes de traitement de l'air ainsi que de suivi de la qualité de l'air intérieur. La réponse des capteurs semi-conducteurs permet de suivre le déclin des composés organiques volatils lorsqu'ils sont étudiés individuellement, en bon accord avec les mesures d'analyseurs de référence. Dans ce cas, les capteurs sont aussi efficaces que les analyseurs pour traduire l'efficacité de systèmes de traitement de l'air. Lorsque l'on s'intéresse à des matrices de COV, la détermination du déclin des capteurs ne permet plus de fournir une valeur cohérente avec celle des analyseurs si tous les composés du mélange ne sont pas éliminés à la même vitesse. L'utilisation d'outils mathématiques, tels que l'apprentissage par réseaux bayésiens permet toutefois une distinction de différentes situations malgré le manque de sélectivité des capteurs semi-conducteurs.

Lors de mesures en conditions réelles, les capteurs NDIR, électrochimiques et PID, associés à une analyse par bisecting k-means, sont capables de distinguer les variations spatiales et temporelles de la qualité de l'air. Ils permettent d'illustrer les variations de concentrations dues à différents événements tels que des épisodes de pollution simulés par injections de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{NO}_2$ , l'apport d'oxydants par l'air extérieur ou encore l'élimination des COV émis à l'intérieur à l'aide du système de ventilation. Si un suivi quantitatif précis n'est pas requis, ce type de systèmes permet une analyse qualitative et semi-quantitative semblable à plusieurs instruments de référence.



## ***Conclusions et perspectives***



L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier la capacité de systèmes compacts et autonomes, comprenant différents capteurs miniatures, à mesurer la qualité de l'air dans les environnements intérieurs. Nous avons pour cela sélectionné différents types de capteurs commerciaux à partir de leurs performances répertoriées dans la littérature. L'intérêt du dispositif était de réaliser, d'une part, un suivi spécifique et quantitatif des principaux polluants gazeux de l'air intérieur à partir de capteurs à infrarouge, électrochimiques et à photoionisation, et d'autre part, un suivi semi-quantitatif et qualitatif à l'aide d'un ensemble de capteurs non spécifiques, connu sous le nom de « nez électroniques », comportant six capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs de nature différente. Le dispositif de mesure utilisé dans ces travaux repose sur une interface électronique permettant de récupérer en continu les mesures réalisées par différents capteurs qui sont transmises et stockées sur un nano-ordinateur Raspberry Pi. Les mesures réalisées sur des périodes de plusieurs mois ont démontré que ce système était perfectible. Tout d'abord, nous avons constaté que la mise en forme électronique peut fortement impacter les réponses des micro-capteurs et gêner l'interprétation des mesures en cas de défaillances non gérées du système. Outre les risques de pertes de données, la ligne de base des capteurs dans leur ensemble, tout comme le bruit du signal des capteurs électrochimiques et PID, peuvent être fortement modifiés, tout particulièrement après un arrêt intempestif du système. Il est donc essentiel de ne pas sous-estimer ce volet concernant l'acquisition des données, nous avons démontré que l'élément sensible ne porte pas à lui seul les performances du système de mesure, mais qu'il faut tenir compte de la chaîne de mesure dans sa globalité. Ainsi, l'optimisation du système passe non seulement par le choix judicieux des différents types de capteurs et constructeurs associés, mais aussi par le réglage du gain et de la résistance de charge du circuit électronique, dans le cas des capteurs semi-conducteurs. Parmi les six capteurs semi-conducteurs, initialement sélectionnés pour détecter le plus large éventail possible de polluants gazeux de l'air intérieur, certains se sont révélés être peu utiles dans des environnements où nous étions essentiellement en présence de composés organiques volatils. Il est donc primordial de définir le meilleur ensemble de capteurs et d'optimiser leurs paramètres afin de tirer le maximum d'informations des signaux, pour l'utilisation qui sera employée avec ce type d'outils en intérieur. Notre étude s'est focalisée sur les polluants de type gazeux, mais les compteurs de particules miniatures, récemment commercialisés, pourraient être avantageusement intégrés à notre dispositif.

Nos différents dispositifs de détection par capteurs de gaz ont été qualifiés dans plusieurs configurations, qui ne se limitent pas aux expériences menées en conditions contrôlées en chambre d'exposition en laboratoire. Nous avons privilégié les expériences réalisées à échelle réelle et dans des conditions proches du terrain. L'instrumentation d'une pièce expérimentale de 40 m<sup>3</sup>, représentations des environnements intérieurs, et préalablement entièrement qualifiée, a permis de caractériser les capteurs à une échelle intermédiaire entre le laboratoire et le terrain. Les mesures réalisées en continu sur plusieurs mois, en présence de phénomènes de pollution, simulés par l'injection de composés organiques volatils, ont permis d'estimer la capacité du système multi-capteurs à suivre des événements dynamiques spécifiques de la QAI, et également d'évaluer les performances de trois systèmes de traitement de l'air : un mur végétal et deux systèmes photocatalytiques. Enfin, cette capacité des capteurs à rendre compte de la dynamique de la qualité de l'air intérieur a été étudiée lors du déploiement des capteurs au cours de campagnes de mesure, en conditions réelles, dans une salle de classe d'un collège basse consommation du Nord de la France.

Les performances des capteurs à infrarouge, électrochimiques, à photoionisation et à oxydes métalliques semi-conducteurs ont été évaluées à partir de ces différentes mesures. Nous avons démontré que ce type de dispositif représente un outil pertinent et intéressant pour des applications concernant la qualité de l'air intérieur. Les capteurs ont présenté des réponses suffisamment précises et résolues, permettant de détecter de basses concentrations (de quelques dizaines à quelques centaines de ppb) en accord avec les teneurs présentes dans les environnements intérieurs. A partir de plusieurs capteurs, nous avons démontré la bonne reproductibilité des capteurs de même nature pour lesquels une correction linéaire permet d'atténuer les différences entre deux capteurs. Lors de leur fonctionnement en continu pendant une année, une faible dérive de la ligne de base a été observée, celle-ci varie essentiellement avec les modifications des paramètres environnementaux et la composition de l'air. Les capteurs montrent une bonne répétabilité sur des essais répétés, peu espacés dans le temps (un mois). Par contre, après quelques mois, nous avons observé une dérive significative de la sensibilité des capteurs semi-conducteurs, inconvénients majeur de ce type d'outils de mesure. Dans les environnements intérieurs où la température peut varier entre 15 et 25 °C et où l'humidité relative est généralement située entre 30 et 60 %, suivant les conditions météorologiques, la réponse des capteurs NDIR et électrochimiques n'est pas modifiée. Par contre, l'humidité relative a une forte influence sur la réponse des capteurs de type semi-conducteurs. Elle doit donc être corrigée lorsque les conditions varient de manière importante. De la même manière, la réponse des PID augmente de manière significative au-delà de 60 % d'humidité relative.

Une bonne corrélation de la réponse de ces capteurs avec les concentrations mesurées par des analyseurs de référence a ainsi été mise en évidence pour la mesure des principaux polluants gazeux, présents dans les environnements intérieurs, aussi bien en conditions contrôlées qu'à échelle réelle. Dans des conditions idéales, vis-à-vis d'un composé seul, les capteurs permettent un suivi quantitatif et avec une résolution temporelle d'une minute, au même titre que les instruments de référence. Les capteurs NDIR montrent, en particularité, de très bonnes performances en comparaison de sondes étalonnées après une simple calibration. Par contre, dans des matrices gazeuses complexes, ainsi que dans des conditions réelles d'utilisation, le manque de sélectivité des capteurs ne permet pas un suivi quantitatif et spécifique des différents polluants. En effet, les capteurs électrochimiques pourtant destinés à la mesure d'un polluant cible sont fortement perturbés par la présence d'interférents. Nous avons mis en avant, lors de ces travaux, la forte compétition des composés oxydants sur la réponse des capteurs de type NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> ne permettant pas de dissocier de manière efficace ces différents composés. De même, nous avons été confrontés à l'influence de fortes concentrations en éthanol sur les mesures réalisées par un capteur ampérométrique de monoxyde de carbone, non mentionné par le fabricant. Il y a donc une nécessité d'amélioration de ce type de détection par les constructeurs ainsi que la mise en place d'une réglementation en termes d'évaluation des dispositifs afin de les utiliser pour un suivi quantitatif de ces polluants. Ce deuxième volet est en cours d'élaboration fait actuellement l'objet d'un groupe de travail au niveau de la Commission Européenne de Normalisation. Tout comme les capteurs semi-conducteurs, les PID sont connus pour leur manque de sélectivité, en présence d'un mélange de COV, ils fournissent une réponse représentative de l'ensemble des composés de ce mélange et fournissent donc plutôt un suivi semi-quantitatif.

Le signal de capteurs de différentes natures, autrement dit l'empreinte électronique d'un dispositif multi-capteurs, associé à des techniques de reconnaissances de formes telles que le clustering ou l'apprentissage supervisé, permet de mettre en évidence des variations qualitatives et semi-quantitatives de la composition de l'air intérieur. Dans ce travail, nous avons mis en œuvre et validé deux techniques d'analyse innovantes car peu utilisées dans le domaine des capteurs de gaz mais très courante en informatique pour l'exploration de données (data mining). L'algorithme k-means permet de segmenter une base de données contenant des mesures réalisées par différents capteurs afin de mettre en évidence des regroupements de données présentant des similitudes. Cette technique a été utilisée afin de déterminer des phénomènes dynamiques de pollution intérieure. L'apprentissage naïf bayésien représente un modèle basé sur des probabilités permettant de classer des mesures sur la base d'un ensemble d'observations d'apprentissages connues auxquelles on attribue une classe. Ces deux techniques se sont avérées être des outils performants et très utiles permettant de tirer un maximum d'informations à partir de mesures réalisées par des capteurs de gaz. Dans des conditions contrôlées, les capteurs semi-conducteurs, couplés à l'apprentissage naïf bayésien, sont capables d'étiqueter correctement plus de 90 % des données en 15 classes différentes, représentant des mélanges de COV à des compositions variables. Ces résultats, obtenus à partir des mesures réalisées par quatre modules différents, constituent un modèle « universel » permettant d'estimer la composition d'un environnement gazeux, pour lequel l'intégration de nouveaux capteurs ne nécessiterait pas de définir un nouvel échantillon d'apprentissage. Ce type de technique peut également évoluer dans le temps : en utilisant des données récoltées en continu il est possible de corriger les paramètres de l'apprentissage au cours du temps. L'algorithme k-means, appliqué aux capteurs spécifiques, nous a permis d'identifier des épisodes de pollution représentant la dynamique de l'air dans la salle de classe, en bon accord avec les résultats obtenus à partir des mesures réalisées par les analyseurs automatiques, ce qui confirme la bonne concordance entre les deux techniques de mesures. L'utilisation du clustering sur les mesures provenant des capteurs semi-conducteurs ne fournit pas, pour sa part, les mêmes regroupements de données. Cette segmentation est difficilement interprétable d'un point de vue physicochimique puisque l'on ne peut pas identifier tous les composés auxquels répondent les différents capteurs en conditions réelles, et il est donc préférable de se baser sur des capteurs spécifiques si l'on désire construire des classes de pollution.

Dans ce travail de thèse, nous avons également utilisé les capteurs comme des outils permettant d'évaluer les performances de systèmes de traitement de l'air. L'efficacité de ce type de système est généralement définie par sa capacité à éliminer les polluants présents en intérieur. Dans ce cadre, les capteurs semi-conducteurs permettent de suivre le déclin d'un composé organique volatil seul en accord avec les mesures réalisées par des techniques conventionnelles. Ainsi, les capteurs constituent une alternative suffisamment précise et ayant une résolution temporelle supérieure aux prélèvements sur cartouche. En présence de mélange de composés, la réponse des capteurs ne permet pas de suivre l'évolution des concentrations des COV individuellement, du fait de leur faible sélectivité. Toutefois, associés à des méthodes mathématiques telles que l'apprentissage bayésien naïf, des dispositifs multi-capteurs sont capables d'identifier l'utilisation de systèmes de traitement de l'air. A partir des mesures réalisées dans la salle de classe, où nous avons déployé les capteurs à différents endroits de la pièce, l'analyse des données provenant des capteurs permet d'évaluer l'évolution temporelle mais aussi spatiale des polluants de l'air intérieur. Différents

phénomènes tels que l'influence du système de ventilation sur la réduction des COV et sur l'apport de polluants extérieurs ont été caractérisés. Pour des applications où un suivi qualitatif voire semi-quantitatif est requis, l'utilisation de systèmes multicapteurs représente une alternative aux techniques d'analyses conventionnelles.

En définitive, ce travail montre la faisabilité d'un suivi des polluants de l'air intérieur par des microcapteurs de gaz. Il existe toutefois de nombreux verrous quant à leur sélectivité et leur stabilité dans le temps, mais l'utilisation d'outils mathématiques permet d'optimiser leur utilisation. Bien que non réglementaires, ces dispositifs sont utiles pour la caractérisation d'empreintes de pollution et la mesure de l'évolution semi-quantitative des polluants gazeux. Ces derniers sont des outils complémentaires permettant le suivi des polluants intérieurs et qui permettent de décrire leur dynamique spatio-temporelle en préventions d'analyses approfondies réalisées à l'aide d'instruments de références normalisés. Concernant le dispositif mis en œuvre et utilisé lors de cette thèse, un travail d'amélioration de la gestion et du traitement des données doit être poursuivi. La matrice de capteurs devrait être optimisée sur la base d'essais avec d'autres types de capteurs et inclure les récents capteurs miniatures pour la mesure des particules fines. Ce type de dispositif pourrait, dans un avenir proche, être utile dans des applications de contrôle de la qualité de l'air dans les environnements intérieurs. Ils pourraient permettre d'identifier des phénomènes typiques de pollution dans le but d'informer les organismes de recherche, les associations chargées de la surveillance de la qualité de l'air ou directement les occupants d'un bâtiment. Des dispositifs intégrant des capteurs miniatures pourraient être adaptés à la régulation de systèmes de ventilation ou encore au contrôle de dispositifs de traitement de l'air.





## ***Références bibliographiques***



- Abdi, H. (2003) Partial least square regression (PLS regression), *Encycl. Res. Methods Soc. Sci.*, 792–795.
- Abraham, S. and Li, X. (2014) A Cost-effective Wireless Sensor Network System for Indoor Air Quality Monitoring Applications, *Procedia Comput. Sci.*, **34**, 165–171.
- Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) (2013) *Concentrations de CO<sub>2</sub> dans l'air intérieur et effets sur la santé*, rapport d'expertise collective, 294 p.
- Aishima, T. (1991) Discrimination of liquor aromas by pattern recognition analysis of responses from a gas sensor array, *Anal. Chim. Acta*, **243**, 293–300.
- Al Barakeh, Z. (2012) Suivi de pollution atmosphérique par système multi-capteurs-méthode mixte de classification et de détermination d'un indice de pollution, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Aleixandre, M. and Gerboles, M. (2012) Review of small commercial sensors for indicative monitoring of ambient gas, *Chem. Eng. Trans.*, **30**, 169–174.
- Aleixandre, M., Sayago, I., Horrillo, M.C., Fernandez, M.J., Arès, L., Garcia, M., Santos, J.P. and Gutiérrez, J. (2004) Analysis of neural networks and analysis of feature selection with genetic algorithm to discriminate among pollutant gas, *Sens. Actuators B Chem.*, **103**, 122–128.
- Alpaydin, E. (2004) Introduction to machine learning (adaptive computation and machine learning series), *MIT Press Camb.*
- Ampuero, S. and Bosset, J.O. (2003) The electronic nose applied to dairy products: a review, *Sens. Actuators B Chem.*, **94**, 1–12.
- Annesi-Maesano, I., Hulin, M., Lavaud, F., Raheison, C., Kopferschmitt, C., de Blay, F., Charpin, D.A. and Denis, C. (2012) Poor air quality in classrooms related to asthma and rhinitis in primary schoolchildren of the French 6 Cities Study, *Thorax*, **67**, 682–688.
- ANSES, OQAI and CSTB (2014) *Coût socio-économique de la pollution de l'air intérieur*.
- Arif, A.A. and Shah, S.M. (2007) Association between personal exposure to volatile organic compounds and asthma among US adult population, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **80**, 711–719.
- Arshak, K., Moore, E., Lyons, G.M., Harris, J. and Clifford, S. (2004) A review of gas sensors employed in electronic nose applications, *Sens. Rev.*, **24**, 181–198.
- Artursson, T., Eklöv, T., Lundström, I., Mårtensson, P., Sjöström, M. and Holmberg, M. (2000) Drift correction for gas sensors using multivariate methods, *J. Chemom.*, **14**, 711–723.
- Asch, G. (2010) *Les capteurs en instrumentation industrielle - 7ème Edition*, Dunod.
- Ashby, D. (2006) Bayesian Statistics in Medicine: A 25 Year Review, *Stat. Med.*, **25**, 3589–3631.
- Bachmann, M.O. and Myers, J.E. (1995) Influences on sick building syndrome symptoms in three buildings, *Soc. Sci. Med.*, **40**, 245–251.
- Baek, S.-O. and Jenkins, R.A. (2004) Characterization of trace organic compounds associated with aged and diluted sidestream tobacco smoke in a controlled atmosphere—volatile organic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons, *Atmos. Environ.*, **38**, 6583–6599.
- Baek, S.-O., Kim, Y.-S. and Perry, R. (1997) Indoor air quality in homes, offices and restaurants in Korean urban areas-indoor/outdoor relationships, *Atmos. Environ.*, **31**, 529–544.
- Bardana, E.J. (2001) Indoor Pollution and Its Impact on Respiratory Health, *Ann. Allergy. Asthma. Immunol.*, **87**, 33–40.
- Barisci, J.N., Wallace, G.G., Andrews, M.K., Partridge, A.C. and Harris, P.D. (2002) Conducting Polymer Sensors for Monitoring Aromatic Hydrocarbons Using an Electronic Nose, *Sens. Actuators B Chem.*, **84**, 252–257.
- Barsan, N., Schweizer-Berberich, M. and Göpel, W. (1999) Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO<sub>2</sub> gas sensors: a status report, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **365**, 287–304.

- Batault, F., Thevenet, F., Hequet, V., Rillard, C., Le Coq, L. and Locoge, N. (2015) Acetaldehyde and acetic acid adsorption on TiO<sub>2</sub> under dry and humid conditions, *Chem. Eng. J.*, **264**, 197–210.
- Baysson, H., Tirmarche, M., Tymen, G., Gouva, S., Caillaud, D., Artus, J.-C., Vergnenegre, A., Ducloy, F. and Laurier, D. (2004) Indoor Radon and Lung Cancer in France, *Epidemiology*, **15**, 709–716.
- Belanger, K., Gent, J.F., Triche, E.W., Bracken, M.B. and Leaderer, B.P. (2006) Association of Indoor Nitrogen Dioxide Exposure with Respiratory Symptoms in Children with Asthma, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, **173**, 297–303.
- Benkstein, K.D., Raman, B., Montgomery, C.B., Martinez, C.J. and Semancik, S. (2010) Microsensors in Dynamic Backgrounds: Toward Real-Time Breath Monitoring, *IEEE Sens. J.*, **10**, 137–144.
- Berrube, A., Cavereau, D. and Mosqueron, L. (2011) La Qualité De L'air Intérieur Dans Les Hôpitaux, *Air Pur* **80**.
- Bicego, M., Tessari, G., Tecchiolli, G. and Bettinelli, M. (2002) A comparative analysis of basic pattern recognition techniques for the development of small size electronic nose, *Sens. Actuators B Chem.*, **85**, 137–144.
- Billionnet, C., Sherrill, D. and Annesi-Maesano, I. (2012) Estimating the Health Effects of Exposure to Multi-Pollutant Mixture, *Ann. Epidemiol.*, **22**, 126–141.
- Bitter, F., Müller, B. and Müller, D. (2010) Estimation of odour intensity of indoor air pollutants from building materials with a multi-gas sensor system, *Build. Environ.*, **45**, 197–204.
- Blondeau, P., Lordache, V., Poupard, O., Genin, D. and Allard, F. (2005) Relationship between outdoor and indoor air quality in eight French schools, *Indoor Air*, **15**, 2–12.
- Bochenkov, V.E. and Sergeev, G.B. (2010) Sensitivity, selectivity, and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures, *Met. Oxide Nanostructures Their Appl.*, **3**, 31–52.
- Bourbeau, J., Brisson, C. and Allaire, S. (1997) Prevalence of the sick building syndrome symptoms in office workers before and six months and three years after being exposed to a building with an improved ventilation system., *Occup. Environ. Med.*, **54**, 49.
- Branca, A., Simonian, P., Ferrante, M., Novas, E. and Negri, R.M. (2003) Electronic nose based discrimination of a perfumery compound in a fragrance, *Sens. Actuators B Chem.*, **92**, 222–227.
- Brown, S.K. (1999) Chamber Assessment of Formaldehyde and VOC Emissions from Wood-Based Panels, *Indoor Air*, **9**, 209–215.
- Brown, S.K. (2002) Volatile Organic Pollutants in New and Established Buildings in Melbourne, Australia, *Indoor Air*, **12**, 55–63.
- Brown, S.K., Sim, M.R., Abramson, M.J. and Gray, C.N. (1994) Concentrations of Volatile Organic Compounds in Indoor Air : A Review, *Indoor Air*, **4**, 123–134.
- Brown, S.K., Mahoney, K.J. and Cheng, M. (2004) Room chamber assessment of the pollutant emission properties of (nominally) low-emission unflued gas heaters, *Indoor Air*, **14**, 84–91.
- Bunte, G., Hürttlen, J., Pontius, H., Hartlieb, K. and Krause, H. (2007) Gas phase detection of explosives such as 2,4,6-trinitrotoluene by molecularly imprinted polymers, *Anal. Chim. Acta*, **591**, 49–56.
- Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., Céntola, P. and Il Grande, M. (2008) A comparative and critical evaluation of odour assessment methods on a landfill site, *Atmos. Environ.*, **42**, 7050–7058.
- Capelli, L., Sironi, S. and Del Rosso, R. (2014) Electronic Noses for Environmental Monitoring Applications, *Sensors*, **14**, 19979–20007.
- Capone, S., Siciliano, P., Bârsan, N., Weimar, U. and Vasanelli, L. (2001) Analysis of CO and CH<sub>4</sub> gas mixtures by using a micromachined sensor array, *Sens. Actuators B Chem.*, **78**, 40–48.
- Carmel, L., Levy, S., Lancet, D. and Harel, D. (2003) A feature extraction method for chemical sensors in electronic noses, *Sens. Actuators B Chem.*, **93**, 67–76.
- Carmel, L., Sever, N. and Harel, D. (2005) On predicting responses to mixtures in quartz microbalance sensors, *Sens. Actuators B Chem.*, ISOEN 2003, **106**, 128–135.

- Caron, A., Redon, N., Thevenet, F., Hanoune, B. and Coddeville, P. (2016) Performances and limitations of electronic gas sensors to investigate an indoor air quality event, *Build. Environ.*, **107**, 19–28.
- Carotta, M.C., Martinelli, G., Crema, L., Malagù, C., Merli, M., Ghiotti, G. and Traversa, E. (2001) Nanostructured thick-film gas sensors for atmospheric pollutant monitoring: quantitative analysis on field tests, *Sens. Actuators B Chem.*, **76**, 336–342.
- Carrer, P., Maroni, M., Alcini, D. and Cavallo, D. (2001) Allergens in Indoor Air: Environmental Assessment and Health Effects, *Sci. Total Environ.*, **270**, 33–42.
- Caselli, M., de Gennaro, G., Saracino, M.R. and Tutino, M. (2009) Indoor contaminants from newspapers: VOCs emissions in newspaper stands, *Environ. Res.*, **109**, 149–157.
- Cassadou, S., Nicoulet, I., Noppe, J., Chiron, M., Rouhan, A., Barbeaud, A., Bassi, C., Calovi, L., Vinot, J.P., Desqueyroux, H. and Nedellec (2004) *Sélection des agents dangereux à prendre en compte dans l'évaluation des risques sanitaires liés aux infrastructures routières*, Rapport de groupe de travail, Direction Générale de la Santé, 78 p.
- Cerrato Oliveros, M.C., Pérez Pavón, J.L., García Pinto, C., Fernández Laespada, M.E., Moreno Cordero, B. and Forina, M. (2002) Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors as a fast alternative for the detection of adulteration of virgin olive oils, *Anal. Chim. Acta*, **459**, 219–228.
- Chang, J.C.S. and Guo, Z. (1998) Emissions of odorous aldehydes from alkyd paint, *Atmos. Environ.*, **32**, 3581–3586.
- Chen, Q., Zhao, J., Chen, Z., Lin, H. and Zhao, D.-A. (2011) Discrimination of green tea quality using the electronic nose technique and the human panel test, comparison of linear and nonlinear classification tools, *Sens. Actuators B Chem.*, **159**, 294–300.
- Chen, S., Yamaguchi, T. and Watanabe, K. (2002) A simple, low-cost non-dispersive infrared CO<sub>2</sub> monitor, *Proceedings in the 2nd ISA/IEEE Sensors for Industry Conference*, 107–110.
- Chin, J.-Y., Godwin, C., Parker, E., Robins, T., Lewis, T., Harbin, P. and Batterman, S. (2014) Levels and sources of volatile organic compounds in homes of children with asthma, *Indoor Air*, **24**, 403–415.
- Clarisse, B., Laurent, A.M., Seta, N., Le Moullec, Y., El Hasnaoui, A. and Momas, I. (2003) Indoor aldehydes: measurement of contamination levels and identification of their determinants in Paris dwellings, *Environ. Res.*, **92**, 245–253.
- CSTB (2012) Guide d'application pour la surveillance du confinement de l'air dans les établissements d'enseignement, d'accueil de la petite enfance et d'accueil de loisirs.
- Daily, K.A., Hanrahan, L.P., Woodbury, M.A. and Kanarek, M.S. (1981) Formaldehyde Exposure in Nonoccupational Environments, *Arch. Environ. Health Int. J.*, **36**, 277–284.
- De Vito, S., Massera, E., Piga, M., Martinotto, L. and Di Francia, G. (2008) On field calibration of an electronic nose for benzene estimation in an urban pollution monitoring scenario, *Sens. Actuators B Chem.*, **129**, 750–757.
- De Vito, S., Piga, M., Martinotto, L. and Di Francia, G. (2009) CO, NO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> urban pollution monitoring with on-field calibrated electronic nose by automatic bayesian regularization, *Sens. Actuators B Chem.*, **143**, 182–191.
- Debliquy, M. (2006) Capteurs de gaz à semi-conducteurs, *Techniques de l'ingénieur*.
- Delcourt, J. and Sandino, J.P. (2000) Exposition Professionnelle Aux Solvants - Comparaison Des Badges Gabie Et 3m, Article De Revue INRS.
- Delfino, R.J., Gong, H., Linn, W.S., Hu, Y. and Pellizzari, E.D. (2003) Respiratory symptoms and peak expiratory flow in children with asthma in relation to volatile organic compounds in exhaled breath and ambient air, *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, **13**, 348–363.
- Destailats, H., Maddalena, R.L., Singer, B.C., Hodgson, A.T. and McKone, T.E. (2008) Indoor pollutants emitted by office equipment: A review of reported data and information needs, *Atmos. Environ.*, **42**, 1371–1388.

- Di Natale, C., Davide, F.A.M., D'Amico, A., Sberveglieri, G., Nelli, P., Faglia, G. and Perego, C. (1995) Complex chemical pattern recognition with sensor array: the discrimination of vintage years of wine, *Sens. Actuators B Chem.*, **25**, 801–804.
- Ding, C. and He, X. (2002) Cluster merging and splitting in hierarchical clustering algorithms, *Data Mining, 2002*.
- Dragonieri, S., Schot, R., Mertens, B.J.A., Le Cessie, S., Gauw, S.A., Spanevello, A., Resta, O., Willard, N.P., Vink, T.J., Rabe, K.F., Bel, E.H. and Sterk, P.J. (2007) An Electronic Nose in the Discrimination of Patients with Asthma and Controls, *J. Allergy Clin. Immunol.*, **120**, 856–862.
- Edwards, R.D., Jurvelin, J., Koistinen, K., Saarela, K. and Jantunen, M. (2001) VOC source identification from personal and residential indoor, outdoor and workplace microenvironment samples in EXPOLIS-Helsinki, Finland, *Atmos. Environ.*, **35**, 4829–4841.
- Ennsfellner, K.C., Lewis, D. and Anderson, R.I. (2004) Production Efficiency in the Austrian Insurance Industry: A Bayesian Examination, *J. Risk Insur.*, **71**, 135–159.
- Esplugues, A., Ballester, F., Estarlich, M., Llop, S., Fuentes, V., Mantilla, E. and Iñiguez, C. (2010) Indoor and outdoor concentrations and determinants of NO<sub>2</sub> in a cohort of 1-year-old children in Valencia, Spain, *Indoor Air*, **20**, 213–223.
- European Commission (2011) *The IAIAQ project (Promoting actions for healthy indoor air)*.
- Faglia, G., Bicelli, F., Sberveglieri, G., Maffezzoni, P. and Gubian, P. (1997) Identification and quantification of methane and ethyl alcohol in an environment at variable humidity by an hybrid array, *Sens. Actuators B Chem.*, **44**, 517–520.
- Falasconi, M., Pardo, M., Vezzoli, M. and Sberveglieri, G. (2007) Cluster validation for electronic nose data, *Sens. Actuators B Chem.*, **125**, 596–606.
- Fergus, J.W. (2007) Solid electrolyte based sensors for the measurement of CO and hydrocarbon gases, *Sens. Actuators B Chem.*, **122**, 683–693.
- Fernández, M.J., Fontecha, J.L., Sayago, I., Aleixandre, M., Lozano, J., Gutiérrez, J., Gràcia, I., Cané, C. and Horrillo, M. del C. (2007) Discrimination of volatile compounds through an electronic nose based on ZnO SAW sensors, *Sens. Actuators B Chem.*, **127**, 277–283.
- Fisk, W.J., Mirer, A.G. and Mendell, M.J. (2009) Quantitative relationship of sick building syndrome symptoms with ventilation rates, *Indoor Air*, **19**, 159–165.
- Fouletier, J. (1982) Gas analysis with potentiometric sensors: a review, *Sens. Actuators*, **3**, 295–314.
- Friedman, N., Geiger, D. and Goldszmidt, M. (1997) Bayesian Network Classifiers, *Mach. Learn.*, **29**, 131–163.
- Frontczak, M., Schiavon, S., Goins, J., Arens, E., Zhang, H. and Wargocki, P. (2012) Quantitative Relationships Between Occupant Satisfaction and Satisfaction Aspects of Indoor Environmental Quality and Building Design, *Indoor Air*, **22**, 119–131.
- Fujinaka, T., Yoshioka, M., Omatu, S. and Kosaka, T. (2008) Intelligent Electronic Nose Systems for Fire Detection Systems Based on Neural Networks, *IEEE*, 73–76.
- Fujita, T. and Maenaka, K. (2002) Integrated multi-environmental sensing-system for the intelligent data carrier, *Sens. Actuators Phys.*, **97–98**, 527–534.
- Gardner, J.W. (1991) Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern recognition Part 1. Principal component and cluster analysis, *Sens. Actuators B Chem.*, **4**, 109–115.
- Gardner, J.W. and Bartlett, P.N. (1994) A brief history of electronic noses, *Sens. Actuators B Chem.*, **18**, 210–211.
- Gardner, J.W. and Bartlett, P.N. (1996) Performance definition and standardization of electronic noses, *Sens. Actuators B Chem.*, **33**, 60–67.
- Gardner, J.W. and Bartlett, P.N. (1999) *Electronic Noses: Principles and Applications*, Oxford university press New York.
- Gardner, J.W., Shurmer, H.V. and Tan, T.T. (1992) Application of an electronic nose to the discrimination of coffees, *Sens. Actuators B Chem.*, **6**, 71–75.

- Gardner, M.. and Dorling, S.. (1998) Artificial neural networks (the multilayer perceptron): a review of applications in the atmospheric sciences, *Atmos. Environ.*, **32**, 2627–2636.
- Geiss, O., Giannopoulos, G., Tirendi, S., Barrero-Moreno, J., Larsen, B.R. and Kotzias, D. (2011) The AIRMEX study - VOC measurements in public buildings and schools/kindergartens in eleven European cities: Statistical analysis of the data, *Atmos. Environ.*, **45**, 3676–3684.
- Getino, J., Horrillo, M.D.C., Gutiérrez, J., Arés, L., Robla, J.I., Garcia, C. and Sayago, I. (1997) Analysis of VOCs with a tin oxide sensor array, *Sens. Actuators B Chem.*, **43**, 200–205.
- Gibson, D. and MacGregor, C. (2013) A Novel Solid State Non-Dispersive Infrared CO<sub>2</sub> Gas Sensor Compatible with Wireless and Portable Deployment, *Sensors*, **13**, 7079–7103.
- Gilbert, N.L., Guay, M., David Miller, J., Judek, S., Chan, C.C. and Dales, R.E. (2005) Levels and determinants of formaldehyde, acetaldehyde, and acrolein in residential indoor air in Prince Edward Island, Canada, *Environ. Res.*, **99**, 11–17.
- Girman, J.R., Hodgson, A.T., Newton, A.S. and Winkes, A.W. (1986) Emissions of volatile organic compounds from adhesives with indoor applications, *Environ. Int.*, **12**, 317–321.
- Gómez, A.H., Hu, G., Wang, J. and Pereira, A.G. (2006) Evaluation of tomato maturity by electronic nose, *Comput. Electron. Agric.*, **54**, 44–52.
- González Martín, Y., Cerrato Oliveros, M.C., Pérez Pavón, J.L., García Pinto, C. and Moreno Cordero, B. (2001) Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors and pattern recognition techniques: characterisation of vegetable oils, *Anal. Chim. Acta*, **449**, 69–80.
- González-Martín, I., Pérez-Pavón, J.L., González-Pérez, C., Hernández-Méndez, J. and Álvarez-García, N. (2000) Differentiation of products derived from Iberian breed swine by electronic olfactometry (electronic nose), *Anal. Chim. Acta*, **424**, 279–287.
- Göpel, W. (1994) New materials and transducers for chemical sensors, *Sens. Actuators B Chem.*, **18**, 1–21.
- Goschnick, J., Koroncz, I., Frietsch, M. and Kiselev, I. (2005) Water pollution recognition with the electronic nose KAMINA, *Sens. Actuators B Chem.*, **106**, 182–186.
- Gostelow, P., Parsons, S.A. and Stuetz, R.M. (2001) Odour measurements for sewage treatment works, *Water Res.*, **35**, 579–597.
- Guillard, C., Bui, T.-H., Felix, C., Moules, V., Lina, B. and Lejeune, P. (2008) Microbiological Disinfection of Water and Air by Photocatalysis, *Comptes Rendus Chim.*, **11**, 107–113.
- Güney, S. and Atasoy, A. (2012) Multiclass classification of n-butanol concentrations with k-nearest neighbor algorithm and support vector machine in an electronic nose, *Sens. Actuators B Chem.*, **166–167**, 721–725.
- Guo, H., Lee, S.C., Li, W.M. and Cao, J.J. (2003) Source characterization of BTEX in indoor microenvironments in Hong Kong, *Atmos. Environ.*, **37**, 73–82.
- Gurlo, A. (2006) Interplay between O<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>: Oxygen Ionosorption and Spectroscopic Evidence for Adsorbed Oxygen, *ChemPhysChem*, **7**, 2041–2052.
- Gutiérrez, J., Getino, J., Horrillo, M.C., Arés, L., Robla, J.I., Garcia, C. and Sayago, I. (1998) Electrical characterization of a thin film tin oxide sensor array for VOCs detection, *Thin Solid Films*, **317**, 429–431.
- Haeng Yu, J. and Man Choi, G. (1998) Electrical and CO gas sensing properties of ZnO–SnO<sub>2</sub> composites, *Sens. Actuators B Chem.*, **52**, 251–256.
- Harb, P., Sivachandiran, L., Gaudion, V., Thevenet, F. and Locoge, N. (2016) The 40 m<sup>3</sup> Innovative experimental Room for INdoor Air studies (IRINA): Development and validations, *Chem. Eng. J.*, **306**, 568–578.
- Harrison, J., Pickering, C.A.C., Faragher, E.B., Austwick, P.K.C., Little, S.A. and Lawton, L. (1992) An investigation of the relationship between microbial and particulate indoor air pollution and the sick building syndrome, *Respir. Med.*, **86**, 225–235.
- Hart, J.K. and Martinez, K. (2006) Environmental Sensor Networks: A revolution in the earth system science?, *Earth-Sci. Rev.*, **78**, 177–191.

- Hastie, T., Tibshirani, R. and Friedman, J. (2009) Unsupervised learning, *The elements of statistical learning*, 485–585.
- Haugen, J.-E., Tomic, O. and Kvaal, K. (2000) A calibration method for handling the temporal drift of solid state gas-sensors, *Anal. Chim. Acta*, **407**, 23–39.
- Hawkins, D.M. (2004) The Problem of Overfitting, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **44**, 1–12.
- He, C., Morawska, L., Hitchins, J. and Gilbert, D. (2004) Contribution from Indoor Sources to Particle Number and Mass Concentrations in Residential Houses, *Atmos. Environ.*, **38**, 3405–3415.
- Heckerman, D. (2008) A tutorial on learning with Bayesian networks. *Innovations in Bayesian networks*, 33–82.
- Hedberg, E., Kristensson, A., Ohlsson, M., Johansson, C., Johansson, P.-Å., Swietlicki, E., Vesely, V., Wideqvist, U. and Westerholm, R. (2002) Chemical and physical characterization of emissions from birch wood combustion in a wood stove, *Atmos. Environ.*, **36**, 4823–4837.
- Helli, O., Siadat, M. and Lumbreras, M. (2004) Qualitative and quantitative identification of H<sub>2</sub>S/NO<sub>2</sub> gaseous components in different reference atmospheres using a metal oxide sensor array, *Sens. Actuators B Chem.*, **103**, 403–408.
- Herberger, S., Herold, M., Ulmer, H., Burdack-Freitag, A. and Mayer, F. (2010) Detection of human effluents by a MOS gas sensor in correlation to VOC quantification by GC/MS, *Build. Environ.*, **45**, 2430–2439.
- Hierlemann, A., Weimar, U., Kraus, G., Schweizer-Berberich, M. and Göpel, W. (1995) Polymer-based sensor arrays and multicomponent analysis for the detection of hazardous organic vapours in the environment, *Sens. Actuators B Chem.*, **26**, 126–134.
- Hockstein, N.G., Thaler, E.R., Torigian, D., Miller, W.T., Deffenderfer, O. and Hanson, C.W. (2004) Diagnosis of Pneumonia with an Electronic Nose: Correlation of Vapor Signature with Chest Computed Tomography Scan Findings, *The Laryngoscope*, **114**, 1701–1705.
- Hodgins, D. (1995) The Development of an Electronic ‘nose’ for Industrial and Environmental Applications, *Sens. Actuators B Chem.*, Eurosenors VIII, **27**, 255–258.
- Hodgkinson, J., Smith, R., Ho, W.O., Saffell, J.R. and Tatam, R.P. (2013) Non-dispersive infra-red (NDIR) measurement of carbon dioxide at 4.2 μm in a compact and optically efficient sensor, *Sens. Actuators B Chem.*, **186**, 580–588.
- Hoshi, J., Higuchi, M., Sasaki, Y. and Korenaga, T. (2007) Determination of Oxygenated Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Canister Collection-Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Anal. Sci.*, **23**, 987–992.
- Hou, C., Li, J., Huo, D., Luo, X., Dong, J., Yang, M. and Shi, X. (2012) A portable embedded toxic gas detection device based on a cross-responsive sensor array, *Sens. Actuators B Chem.*, **161**, 244–250.
- Howard, E.M., McCrillis, R.C., Krebs, K.A., Fortman, R., Lao, H.C. and Guo, Z. (1998) Indoor Emissions from Conversion Varnishes, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **48**, 924–930.
- Hubbard, H.F., Coleman, B.K., Sarwar, G. and Corsi, R.L. (2005) Effects of an ozone-generating air purifier on indoor secondary particles in three residential dwellings, *Indoor Air*, **15**, 432–444.
- Hulanicki, A., Glab, S. and Ingman, F. (1991) Chemical sensors: definitions and classification, *Pure Appl. Chem.*, **63**, 1247–1250.
- Husman, T. (1996) Health effects of indoor-air microorganisms, *Scand. J. Work. Environ. Health*, **22**, 5–13.
- Ihokura, K. and Watson, J. (1994) *The Stannic Oxide Gas Sensor Principles and Applications*, CRC Press.
- INERIS (2004) *Exposition Par Inhalation Au Benzène, Toluène, Éthylbenzène Et Xylènes (btex) Dans L’air - Sources, Mesures Et Concentrations*.
- INRS (2014) *Fibres autres que l’amiante: Généralités*.
- Jain, A.K. (2010) Data Clustering: 50 Years Beyond K-Means, *Pattern Recognit. Lett.*, **31**, 651–666.

- Jantunen, M.J. (1999) *Air pollution exposure in European cities: the Expolis study: Final report*, National Public Health Institute.
- Jetter, J.J., Guo, Z., McBrian, J.A. and Flynn, M.R. (2002) Characterization of emissions from burning incense, *Sci. Total Environ.*, **295**, 51–67.
- Jiang, Y., Li, K., Tian, L., Piedrahita, R., Yun, X., Mansata, O., Lv, Q., Dick, R.P., Hannigan, M. and Shang, L. (2011) MAQS: A Personalized Mobile Sensing System for Indoor Air Quality Monitoring. *ACM*, 271–280.
- Jinwook Seo and Shneiderman, B. (2002) Interactively exploring hierarchical clustering results [gene identification], *Computer*, **35**, 80–86.
- Jo, W.-K., Lee, J.-H. and Kim, M.-K. (2008) Head-space, small-chamber and in-vehicle tests for volatile organic compounds (VOCs) emitted from air fresheners for the Korean market, *Chemosphere*, **70**, 1827–1834.
- Jones, A.P. (1999) Indoor air quality and health, *Atmos. Environ.*, **33**, 4535–4564.
- Jones, N.C., Thornton, C.A., Mark, D. and Harrison, R.M. (2000) Indoor/Outdoor Relationships of Particulate Matter in Domestic Homes with Roadside, Urban and Rural Locations, *Atmos. Environ.*, **34**, 2603–2612.
- Jordan, A. (2002) On Discriminative Vs. Generative Classifiers: A Comparison of Logistic Regression and Naive Bayes, *Adv. Neural Inf. Process. Syst.*, **14**, 841.
- Katsoyiannis, A., Leva, P. and Kotzias, D. (2008) VOC and carbonyl emissions from carpets: A comparative study using four types of environmental chambers, *J. Hazard. Mater.*, **152**, 669–676.
- Khedo, K.K., Perseedoss, R. and Mungur, A. (2010) A Wireless Sensor Network Air Pollution Monitoring System, *Int. J. Wirel. Mob. Netw.*, **2**, 31–45.
- Kim, J.-J., Jung, S.K. and Kim, J.T. (2010) Wireless Monitoring of Indoor Air Quality by a Sensor Network, *Indoor Built Environ.*, **19**, 145–150.
- Kim, S. and Paulos, E. (2010) InAir: sharing indoor air quality measurements and visualizations, ACM Press.
- Kitsara, M., Goustouridis, D., Chatzandroulis, S., Chatzichristidi, M., Raptis, I., Ganetsos, T., Igreja, R. and Dias, C.J. (2007) Single chip interdigitated electrode capacitive chemical sensor arrays, *Sens. Actuators B Chem.*, **127**, 186–192.
- Klepeis, N.E., Nelson, W.C., Ott, W.R., Robinson, J.P., Tsang, A.M., Switzer, P., Behar, J.V., Hern, S.C. and Engelmann, W.H. (2001) The National Human Activity Pattern Survey (NHAPS): a resource for assessing exposure to environmental pollutants, *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, **11**, 231–252.
- Komaraiah, P., Navratil, M., Carlsson, M., Jeffers, P., Brodelius, M., Brodelius, P.E., Kieran, P.M. and Mandenius, C.-F. (2004) Growth behavior in plant cell cultures based on emissions detected by a multisensor array, *Biotechnol. Prog.*, **20**, 1245–1250.
- Korotcenkov, G. (2007) Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?, *Mater. Sci. Eng. B*, **139**, 1–23.
- Koskinen, O.M., Husman, T.M., Meklin, T.M. and Nevalainen, A.I. (1999) The relationship between moisture or mould observations in houses and the state of health of their occupants, *Eur. Respir. J.*, **14**, 1363–1367.
- Kotsiantis, S.B., Zaharakis, I. and Pintelas, P. (2007) *Supervised machine learning: A review of classification techniques*.
- Kuske, M., Romain, A.-C. and Nicolas, J. (2005) Microbial Volatile Organic Compounds as Indicators of Fungi. Can an Electronic Nose Detect Fungi in Indoor Environments?, *Build. Environ.*, **40**, 824–831.
- Labarge, A.S. and McCaffrey, R.J. (2000) Multiple Chemical Sensitivity: A Review of the Theoretical and Research Literature, *Neuropsychol. Rev.*, **10**, 183–211.

- Labreche, S., Bazzo, S., Cade, S. and Chanie, E. (2005) Shelf life determination by electronic nose: application to milk, *Sens. Actuators B Chem.*, **106**, 199–206.
- Law, M.R. and Hackshaw, A.K. (1996) Environmental tobacco smoke, *Br. Med. Bull.*, **52**, 22–34.
- LCSQA (2002) *Etude des performances en chambre d'exposition du tube Radiello pour la mesure des BTEX.*
- LCSQA (2009) *Mesure Du Benzène - Guide Technique De Recommandations Concernant La Mesure Du Benzène Dans L'air Ambient.*
- Lee, D.S., Jung, J.K., Lim, J.W., Huh, J.S. and Lee, D.D. (2001) Recognition of volatile organic compounds using SnO<sub>2</sub> sensor array and pattern recognition analysis, *Sens. Actuators B Chem.*, **77**, 228–236.
- Lee, D.-S., Shim, C.-H., Lim, J.-W., Huh, J.-S., Lee, D.-D. and Kim, Y.-T. (2002) A microsensor array with porous tin oxide thin films and microhotplate dangled by wires in air, *Sens. Actuators B Chem.*, **83**, 250–255.
- Lee, D.-S., Huh, J.-S. and Lee, D.-D. (2003) Classifying combustible gases using micro-gas sensor array, *Sens. Actuators B Chem.*, **93**, 1–6.
- Lee, S.C., Lam, S. and Kin Fai, H. (2001) Characterization of VOCs, ozone, and PM<sub>10</sub> emissions from office equipment in an environmental chamber, *Build. Environ.*, **36**, 837–842.
- Li, C., Heinemann, P. and Sherry, R. (2007) Neural Network and Bayesian Network Fusion Models to Fuse Electronic Nose and Surface Acoustic Wave Sensor Data for Apple Defect Detection, *Sens. Actuators B Chem.*, **125**, 301–310.
- Li, C., Krewer, G.W., Ji, P., Scherm, H. and Kays, S.J. (2010) Gas sensor array for blueberry fruit disease detection and classification, *Postharvest Biol. Technol.*, **55**, 144–149.
- Li, W.-M., Lee, S.C. and Chan, L.Y. (2001) Indoor air quality at nine shopping malls in Hong Kong, *Sci. Total Environ.*, **273**, 27–40.
- Lim, C., Wang, W., Yang, S. and Lee, K. (2011) Development of SAW-based multi-gas sensor for simultaneous detection of CO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>, *Sens. Actuators B Chem.*, *Transducers 2009*, **154**, 9–16.
- Lim, J.-W., Kang, D.-W., Lee, D.-S., Huh, J.-S. and Lee, D.-D. (2001) Heating power-controlled micro-gas sensor array, *Sens. Actuators B Chem.*, *Proceeding of the Eighth International Meeting on Chemical Sensors IMCS-8 - Part 2*, **77**, 139–144.
- Llobet, E., Brezmes, J., Vilanova, X., Sueiras, J.E. and Correig, X. (1997) Qualitative and quantitative analysis of volatile organic compounds using transient and steady-state responses of a thick-film tin oxide gas sensor array, *Sens. Actuators B Chem.*, **41**, 13–21.
- Loh, M.M., Houseman, E.A., Gray, G.M., Levy, J.I., Spengler, J.D. and Bennett, D.H. (2006) Measured Concentrations of VOCs in Several Non-Residential Microenvironments in the United States, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 6903–6911.
- Loutfi, A. and Coradeschi, S. (2008) Odor Recognition for Intelligent Systems, *IEEE Intell. Syst.*, **23**, 41–48.
- Lozano, J., Santos, J.P., Arroyo, T., Aznar, M., Cabellos, J.M., Gil, M. and Horrillo, M. del C. (2007) Correlating e-nose responses to wine sensorial descriptors and gas chromatography–mass spectrometry profiles using partial least squares regression analysis, *Sens. Actuators B Chem.*, **127**, 267–276.
- Ludwig, J., Marufu, L.T., Huber, B., Andreae, M.O. and Helas, G. (2003) Domestic Combustion of Biomass Fuels in Developing Countries: A Major Source of Atmospheric Pollutants, *J. Atmospheric Chem.*, **44**, 23–37.
- Marchand, C., Bulliot, B., Le Calvé, S. and Mirabel, P. (2006) Aldehyde measurements in indoor environments in Strasbourg (France), *Atmos. Environ.*, **40**, 1336–1345.
- Marchand, C., Le Calvé, S., Mirabel, P., Glasser, N., Casset, A., Schneider, N. and de Blay, F. (2008) Concentrations and determinants of gaseous aldehydes in 162 homes in Strasbourg (France), *Atmos. Environ.*, **42**, 505–516.

- Marco, S., Pardo, A., Davide, F.A.M., Natale, C.D., D'Amico, A., Hierlemann, A., Mitrovics, J., Schweizer, M., Weimar, U. and Göpel, W. (1996) Different strategies for the identification of gas sensing systems, *Sens. Actuators B Chem.*, **34**, 213–223.
- Marlet, C. and Lognay, G. (2011) Les Monoterpènes: Sources Et Implications Dans La Qualité De L'air Intérieur, *Biotechnol. Agron. Société Environ.*, **15**, 611.
- Martí, M.P., Busto, O., Guasch, J. and Boqué, R. (2005) Electronic noses in the quality control of alcoholic beverages, *TrAC Trends Anal. Chem.*, **24**, 57–66.
- Matt, G.E., Quintana, P.J.E., Destailats, H., Gundel, L.A., Sleiman, M., Singer, B.C., Jacob, P., Benowitz, N., Winickoff, J.P., Rehan, V., Talbot, P., Schick, S., Samet, J., Wang, Y., Hang, B., Martins-Green, M., Pankow, J.F. and Hovell, M.F. (2011) Thirdhand Tobacco Smoke: Emerging Evidence and Arguments for a Multidisciplinary Research Agenda, *Environ. Health Perspect.*, **119**, 1218–1226.
- Meng, Q.Y., Spector, D., Colome, S. and Turpin, B. (2009) Determinants of indoor and personal exposure to PM<sub>2.5</sub> of indoor and outdoor origin during the RIOPA study, *Atmos. Environ.*, **43**, 5750–5758.
- Menini, P. (2011) Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil, thesis, Habilitation à Diriger des Recherches, Université Paul Sabatier - Toulouse III.
- Michelot, N., Marchand, C., Ramalho, O., Delmas, V. and Carrega, M. (2013) Monitoring indoor air quality in French schools and day-care centers, *HVACR Res.*, **19**, 1083–1089.
- Miller, J.N. and Miller, J.C. (2005) *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Pearson Education.
- Miura, N., Nakatou, M. and Zhuiykov, S. (2003) Impedancemetric gas sensor based on zirconia solid electrolyte and oxide sensing electrode for detecting total NO<sub>x</sub> at high temperature, *Sens. Actuators B Chem.*, **93**, 221–228.
- Møhlhave, L. (1991) Volatile Organic Compounds, Indoor Air Quality and Health, *Indoor Air*, **1**, 357–376.
- Møhlhave, L., Bach, B. and Pedersen, O.F. (1986) Human reactions to low concentrations of volatile organic compounds, *Environ. Int.*, **12**, 167–175.
- Mosqueron, L., Momas, I. and Le Moullec, Y. (2002) Personal exposure of Paris office workers to nitrogen dioxide and fine particles, *Occup. Environ. Med.*, **59**, 550–555.
- Mumyakmaz, B., Özmen, A., Ebeoğlu, M.A., Taşaltın, C. and Gürol, İ. (2010) A study on the development of a compensation method for humidity effect in QCM sensor responses, *Sens. Actuators B Chem.*, **147**, 277–282.
- Murena, F. (2004) Measuring air quality over large urban areas: development and application of an air pollution index at the urban area of Naples, *Atmos. Environ.*, **38**, 6195–6202.
- Nagle, H.T., Gutierrez-Osuna, R. and Schiffman, S.S. (1998) The how and why of electronic noses, *IEEE Spectr.*, **35**, 22–31.
- Naïm, P., Wuillemin, P.-H., Leray, P., Pourret, O. and Becker, A. (2011) *Réseaux bayésiens*, Editions Eyrolles.
- Nake, A., Dubreuil, B., Raynaud, C. and Talou, T. (2005) Outdoor in situ monitoring of volatile emissions from wastewater treatment plants with two portable technologies of electronic noses, *Sens. Actuators B Chem.*, **106**, 36–39.
- Namiesnik, J., Gorecki, T., Kozdron-Zabiega, B. and Lukasiak, J. (1992) Indoor air quality (IAQ), pollutants, their sources and concentration levels, *Build. Environ.*, **27**, 339–356.
- Nazaroff, W.W. and Goldstein, A.H. (2015) Indoor Chemistry: Research Opportunities and Challenges, *Indoor Air*, **25**, 357–361.
- Negri, R.M. and Reich, S. (2001) Identification of pollutant gases and its concentrations with a multisensor array, *Sens. Actuators B Chem.*, **75**, 172–178.
- Neil, M., Fenton, N., Forey, S. and Harris, R. (2001) Using Bayesian Belief Networks to Predict the Reliability of Military Vehicles, *Comput. Control Eng. J.*, **12**, 11–20.

- Ngo, K.A., Lauque, P. and Aguir, K. (2007) High performance of a gas identification system using sensor array and temperature modulation, *Sens. Actuators B Chem.*, **124**, 209–216.
- Nicolas, M., Chiappini, L. and D'Anna, B. (2013) Activités Domestiques et Qualité de L'air Intérieur: Émissions, Réactivité et Produits Secondaires.
- Oberdörster, G. (2000) Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **74**, 1–8.
- Ólafsson, R., Martinsdottir, E., Ólafsdottir, G., Sigfusson, P.I. and Gardner, J.W. (1992) Monitoring of Fish Freshness Using Tin Oxide Sensors. In: Gardner, J.W. and Bartlett, P.N. (eds.) *Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose*, 257–272.
- OQAI (2007) *Campagne nationale Logements: Etat de la qualité de l'air dans les logements français. Rapport final*, 183p.
- OQAI (2015a) Campagne nationale dans les écoles.
- OQAI (2015b) Campagne nationale dans les immeubles de bureaux.
- Oshita, S., Shima, K., Haruta, T., Seo, Y., Kawagoe, Y., Nakayama, S. and Takahara, H. (2000) Discrimination of odors emanating from 'La France' pear by semi-conducting polymer sensors, *Comput. Electron. Agric.*, **26**, 209–216.
- Pandey, S.K. and Kim, K.-H. (2007) The Relative Performance of NDIR-based Sensors in the Near Real-time Analysis of CO<sub>2</sub> in Air, *Sensors*, **7**, 1683–1696.
- Pardo, M., Sberveglieri, G., Gardini, S. and Dalcanale, E. (2000) A hierarchical classification scheme for an Electronic Nose, *Sens. Actuators B Chem.*, **69**, 359–365.
- Pardo, M., Kwong, L.G., Sberveglieri, G., Brubaker, K., Schneider, J.F., Penrose, W.R. and Stetter, J.R. (2005) Data analysis for a hybrid sensor array, *Sens. Actuators B Chem.*, **106**, 136–143.
- Pathange, L.P., Mallikarjunan, P., Marini, R.P., O'Keefe, S. and Vaughan, D. (2006) Non-destructive evaluation of apple maturity using an electronic nose system, *J. Food Eng.*, **77**, 1018–1023.
- Peña, J.M., Lozano, J.A. and Larrañaga, P. (1999) An Empirical Comparison of Four Initialization Methods for the K-Means Algorithm, *Pattern Recognit. Lett.*, **20**, 1027–1040.
- Penza, M. and Cassano, G. (2003) Application of principal component analysis and artificial neural networks to recognize the individual VOCs of methanol/2-propanol in a binary mixture by SAW multi-sensor array, *Sens. Actuators B Chem.*, **89**, 269–284.
- Penza, M., Cassano, G. and Tortorella, F. (2001) Gas recognition by activated WO<sub>3</sub> thin-film sensors array, *Sens. Actuators B Chem.*, **81**, 115–121.
- Perera, A., Pardo, T., Sundi, T., Gutierrez-Osuna, R., Marco, S. and Nicolas, J. (2001) IpNose: Electronic nose for remote bad odour monitoring system in landfill sites. *Proceedings of the 8<sup>th</sup> conference Eurodeur, Paris*, 19–21.
- Persaud, K. and Dodd, G. (1982) Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose, *Nature*, **299**, 352–355.
- Peterson, L. (2009) K-nearest neighbor, *Scholarpedia*, **4**, 1883.
- Phaisangittisagul, E. and Nagle, H.T. (2011) Predicting odor mixture's responses on machine olfaction sensors, *Sens. Actuators B Chem.*, **155**, 473–482.
- Piedrahita, R., Xiang, Y., Masson, N., Ortega, J., Collier, A., Jiang, Y., Li, K., Dick, R., Lv, Q., Hannigan, M. and Shang, L. (2014) The next generation of low-cost personal air quality sensors for quantitative exposure monitoring, *Atmos Meas Tech Discuss*, **7**, 2425–2457.
- Ping, W., Yi, T., Haibao, X. and Farong, S. (1997) A Novel Method for Diabetes Diagnosis Based on Electronic Nose, *Biosens. Bioelectron.*, **12**, 1031–1036.
- Plaisance, H. and Minguy, A. (2000) *Etude des performances en chambre d'exposition des tubes à diffusion NO<sub>2</sub>, LCSQA*.
- Rajamäki, T., Alakomi, H.-L., Ritvanen, T., Skyttä, E., Smolander, M. and Ahvenainen, R. (2006) Application of an electronic nose for quality assessment of modified atmosphere packaged poultry meat, *Food Control*, **17**, 5–13.
- Redlich, C.A., Sparer, J. and Cullen, M.R. (1997) Sick-building syndrome, *The Lancet*, **349**, 1013–1016.

- Redon, N. (2015) *Etablissement d'un protocole de détermination en laboratoire des caractéristiques de performance métrologique des micro-capteurs pour la mesure indicative des polluants gazeux inorganiques, Rapport LCSQA.*
- Rizk, M., Verrielle, M., Dusanter, S., Schoemaeker, C., Le calve, S. and Locoge, N. (2016) Fast Sorption Measurements of Volatile Organic Compounds on Building Materials: Part 1 – Methodology Developed for Field Applications, *Build. Environ.*, **99**, 200–209.
- Röck, F., Barsan, N. and Weimar, U. (2008) Electronic nose: current status and future trends, *Chem. Rev.*, **108**, 705–725.
- Romain, A.C. and Nicolas, J. (2010) Long term stability of metal oxide-based gas sensors for e-nose environmental applications: An overview, *Sens. Actuators B Chem.*, **146**, 502–506.
- Royal College of Physicians and Royal College of Paediatrics and Child Health (2016) *Every Breath We Take: The Lifelong Impact of Air Pollution.*
- Rumchev, K. (2004) Association of domestic exposure to volatile organic compounds with asthma in young children, *Thorax*, **59**, 746–751.
- Sack, T.M., Steele, D.H., Hammerstrom, K. and Remmers, J. (1992) A survey of household products for volatile organic compounds, *Atmospheric Environ. Part A*, **26**, 1063–1070.
- Sakai, K., Norbäck, D., Mi, Y., Shibata, E., Kamijima, M., Yamada, T. and Takeuchi, Y. (2004) A comparison of indoor air pollutants in Japan and Sweden: formaldehyde, nitrogen dioxide, and chlorinated volatile organic compounds, *Environ. Res.*, **94**, 75–85.
- Sarigiannis, D.A., Karakitsios, S.P., Gotti, A., Liakos, I.L. and Katsoyiannis, A. (2011) Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk, *Environ. Int.*, **37**, 743–765.
- Sasaki, I., Tsuchiya, H., Nishioka, M., Sadakata, M. and Okubo, T. (2002) Gas sensing with zeolite-coated quartz crystal microbalances—principal component analysis approach, *Sens. Actuators B Chem.*, **86**, 26–33.
- Savaresi, S.M. and Boley, D.L. (2001) On the Performance of Bisecting K-Means and PDDP. In: Kumar, V. and Grossman, R. *Proceedings of the 2001 SIAM International Conference on Data Mining*, Philadelphia, 1–14.
- Sberveglieri, G. (1995) Recent developments in semiconducting thin-film gas sensors, *Sens. Actuators B Chem.*, The workshop on new developments in semiconducting gas sensors, **23**, 103–109.
- Schiffman, S.S., Wyrick, D.W., Gutierrez-Osuna, R. and Nagle, H.T. (2000) Effectiveness of an electronic nose for monitoring bacterial and fungal growth, *Proc. ISOEN 2000 Brighton*, 173–180.
- Schutze, A., Gramm, A. and Ruhl, T. (2004) Identification of Organic Solvents by a Virtual Multisensor System With Hierarchical Classification, *IEEE Sens. J.*, **4**, 857–863.
- Scott, S.M., James, D. and Ali, Z. (2006) Data analysis for electronic nose systems, *Microchim. Acta*, **156**, 183–207.
- Seiyama, T., Kato, A., Fujiishi, K. and Nagatani, M. (1962) A new detector for gaseous components using semiconductive thin films, *Anal. Chem.*, **34**, 1502–1503.
- Seppänen, O.A., Fisk, W.J. and Mendell, M.J. (1999) Association of Ventilation Rates and CO<sub>2</sub> Concentrations with Health and Other Responses in Commercial and Institutional Buildings, *Indoor Air*, **9**, 226–252.
- Shaffer, R.E., Rose-Pehrsson, S.L. and McGill, R.A. (1999) A comparison study of chemical sensor array pattern recognition algorithms, *Anal. Chim. Acta*, **384**, 305–317.
- Simon, I., Barsan, N., Bauer, M. and Weimar, U. (2001) Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance, *Sens. Actuators B Chem.*, **73**, 1–26.
- Singh, S., Hines, E.L. and Gardner, J.W. (1996) Fuzzy neural computing of coffee and tainted-water data from an electronic nose, *Sens. Actuators B Chem.*, **30**, 185–190.
- Sironi, S., Eusebio Lidia, Capelli Luara, Remondino Marco and Del Rosso Renato (2014) Use of an Electronic Nose for Indoor Air Quality Monitoring, *Chem. Eng. Trans.*, **40**, 73–78.

- Sohn, J.H., Atzeni, M., Zeller, L. and Pioggia, G. (2008) Characterisation of humidity dependence of a metal oxide semiconductor sensor array using partial least squares, *Sens. Actuators B Chem.*, **131**, 230–235.
- Sollinger, S., Levsen, K. and Wunsch, G. (1993) Indoor air pollution by organic emissions from textile floor coverings. Climate chamber studies under dynamic conditions, *Atmospheric Environ. Part B Urban Atmosphere*, **27**, 183–192.
- Spengler, J.D. and Sexton, K. (1983) Indoor air pollution: a public health perspective, *Science*, **221**, 9–17.
- Spinelle, L., Alexandre, M. and Gerboles, M. (2013) Protocol of Evaluation and Calibration of Low-Cos Gas Sensors for the Monitoring of Air Pollution, JRC Technical Reports.
- Srivastava, A.K. (2003) Detection of volatile organic compounds (VOCs) using SnO<sub>2</sub> gas-sensor array and artificial neural network, *Sens. Actuators B Chem.*, **96**, 24–37.
- Srivastava, A.K. and Dravid, V.P. (2006) On the Performance Evaluation of Hybrid and Mono-Class Sensor Arrays in Selective Detection of VOCs: A Comparative Study, *Sens. Actuators B Chem.*, **117**, 244–252.
- Steinbach, M., Karypis, G., Kumar, V. and others (2000) A Comparison of Document Clustering Techniques., *KDD workshop on text mining*, Boston, 525–526.
- Stetter, J.R. and Li, J. (2008) Amperometric Gas Sensors A Review, *Chem. Rev.*, **108**, 352–366.
- Strike, D.J., Meijerink, M.G.H. and Koudelka-Hep, M. (1999) Electronic noses – A mini-review, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **364**, 499–505.
- Sundell, J., Anderson, B., Anderson, K. and Lindvall, T. (1993) Volatile Organic Compounds in Ventilating Air in Buildings at Different Sampling Points in the Buildings and their Relationship with the Prevalence of Occupant Symptoms, *Indoor Air*, **3**, 82–93.
- Szczurek, A. and Maciejewska, M. (2004) Recognition of benzene, toluene and xylene using TGS array integrated with linear and non-linear classifier, *Talanta*, **64**, 609–617.
- Szczurek, A., Szecówka, P.M. and Licznarski, B.W. (1999) Application of sensor array and neural networks for quantification of organic solvent vapours in air, *Sens. Actuators B Chem.*, **58**, 427–432.
- Taguchi, N. (1962) A metal oxide gas sensor.
- Taurino, A.M., Distanto, C., Siciliano, P. and Vasanelli, L. (2003) Quantitative and qualitative analysis of VOCs mixtures by means of a microsensors array and different evaluation methods, *Sens. Actuators B Chem.*, **93**, 117–125.
- Thaler, E.R., Kennedy, D.W. and Hanson, C.W. (2001) Medical Applications of Electronic Nose Technology: Review of Current Status, *Am. J. Rhinol.*, **15**, 291–295.
- Thompson, C.R., Hensel, E.G. and Kats, G. (1973) Outdoor-Indoor Levels of Six Air Pollutants, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **23**, 881–886.
- Tomchenko, A.A., Harmer, G.P., Marquis, B.T. and Allen, J.W. (2003) Semiconducting metal oxide sensor array for the selective detection of combustion gases, *Sens. Actuators B Chem.*, **93**, 126–134.
- Topp, C., Nielsen, P.V. and Heiselberg, P. (2001) Influence of Local Airflow on the Pollutant Emission from Indoor Building Surfaces, *Indoor Air*, **11**, 162–170.
- Tsai, S.M., Zhang, J., Smith, K.R., Ma, Y., Rasmussen, R.A. and Khalil, M.A.K. (2003) Characterization of Non-methane Hydrocarbons Emitted from Various Cookstoves Used in China, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 2869–2877.
- Tsujita, W., Yoshino, A., Ishida, H. and Moriizumi, T. (2005) Gas sensor network for air-pollution monitoring, *Sens. Actuators B Chem.*, **110**, 304–311.
- US Environmental Protection Agency (2012) An Introduction to Indoor Air Quality, Available from: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/introduction-indoor-air-quality>.

- Van Geloven, P., Honore, M., Roggen, J., Leppavuori, S. and Rantala, T. (1991) The influence of relative humidity on the response of tin oxide gas sensors to carbon monoxide, *Sens. Actuators B Chem.*, **4**, 185–188.
- Vergara, A., Llobet, E., Brezmes, J., Ivanov, P., Vilanova, X., Gracia, I., Cané, C. and Correig, X. (2005) Optimised temperature modulation of metal oxide micro-hotplate gas sensors through multilevel pseudo random sequences, *Sens. Actuators B Chem.*, **111–112**, 271–280.
- Verrièle, M., Schoemaeker, C., Hanoune, B., Leclerc, N., Germain, S., Gaudion, V. and Locoge, N. (2015) The Mermaid Study: Indoor and Outdoor Average Pollutant Concentrations in 10 Low-Energy School Buildings in France, *Indoor Air*, **26**, 702–713.
- Viricelle, J.P., Pauly, A., Mazet, L., Brunet, J., Bouvet, M., Varenne, C. and Pijolat, C. (2006) Selectivity improvement of semi-conducting gas sensors by selective filter for atmospheric pollutants detection, *Mater. Sci. Eng. C*, **26**, 186–195.
- Wallace, L.A., Pellizzari, E., Leaderer, B., Zelon, H. and Sheldon, L. (1987) Emissions of volatile organic compounds from building materials and consumer products, *Atmospheric Environ.* 1967, **21**, 385–393.
- Wang, S.-C. (2003) Artificial Neural Network., *Interdisciplinary Computing in Java Programming*, 81–100.
- Weschler, C.J. (2000) Ozone in Indoor Environments: Concentration and Chemistry, *Indoor Air*, **10**, 269–288.
- Weschler, C.J., Hodgson, A.T. and Wooley, J.D. (1992) Indoor Chemistry: Ozone, Volatile Organic Compounds, and Carpets, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2371–2377.
- Weschler, C.J., Brauer, M. and Koutrakis, P. (1992) Indoor Ozone and Nitrogen Dioxide: A Potential Pathway to the Generation of Nitrate Radicals, Dinitrogen Pentoxide, and Nitric Acid Indoors, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 179–184.
- WHO (2014) *Burden Disease from Household Air Pollution for 2012.*
- Wieslander, G., Norbäck, D., Björnsson, E., Janson, C. and Boman, G. (1996) Asthma and the indoor environment: the significance of emission of formaldehyde and volatile organic compounds from newly painted indoor surfaces, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **69**, 115–124.
- Wilkens, W.F. and Hartman, J.D. (1964) An Electronic Analog for the Olfactory Processes, *J. Food Sci.*, **29**, 372–378.
- Williams, D.E. and Pratt, K.F.E. (1998) Classification of reactive sites on the surface of polycrystalline tin dioxide, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94**, 3493–3500.
- Wilson, A.D. (2013) Diverse Applications of Electronic-Nose Technologies in Agriculture and Forestry, *Sensors*, **13**, 2295–2348.
- Wilson, A.D. and Baietto, M. (2009) Applications and Advances in Electronic-Nose Technologies, *Sensors*, **9**, 5099–5148.
- Wolfrum, E.J., Meglen, R.M., Peterson, D. and Sluiter, J. (2006) Metal Oxide Sensor Arrays for the Detection, Differentiation, and Quantification of Volatile Organic Compounds at Sub-Parts-Per-Million Concentration Levels, *Sens. Actuators B Chem.*, **115**, 322–329.
- Wolkoff, P., Clausen, P.A., Jensen, B., Nielsen, G.D. and Wilkins, C.K. (1997) Are We Measuring the Relevant Indoor Pollutants?, *Indoor Air*, **7**, 92–106.
- Womble, S.E., Ronca, E.L., Girman, J.R. and Brightman, H.S. (1995) Developing Baseline Information on Buildings and Indoor Air Quality (BASE '94): Part I - Study Design, Building Selection, and Building Descriptions, *Proceedings of Healthy Buildings 1995*, Italy.
- Wu, Y., Na, N., Zhang, S., Wang, X., Liu, D. and Zhang, X. (2009) Discrimination and Identification of Flavors with Catalytic Nanomaterial-Based Optical Chemosensor Array, *Anal. Chem.*, **81**, 961–966.
- Wyon, D.P. (2004) The effects of indoor air quality on performance and productivity, *Indoor Air*, **14**, 92–101.

- Yamazoe, N., Kurokawa, Y. and Seiyama, T. (1983) Effects of additives on semiconductor gas sensors, *Sens. Actuators*, **4**, 283–289.
- Yocom, J.E., Clink, W.L. and Cote, W.A. (1971) Air Quality Relationships, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **21**, 251–259.
- Zampolli, S., Elmi, I., Ahmed, F., Passini, M., Cardinali, G.C., Nicoletti, S. and Dori, L. (2004) An electronic nose based on solid state sensor arrays for low-cost indoor air quality monitoring applications, *Sens. Actuators B Chem.*, **101**, 39–46.
- Zanobetti, A., Austin, E., Coull, B.A., Schwartz, J. and Koutrakis, P. (2014) Health Effects of Multi-Pollutant Profiles, *Environ. Int.*, **71**, 13–19.
- Zeghnoun, A. and Dor, F. (2010) *Description du budget espace-temps et estimation de l'exposition de la population française dans son logement*, Institut de veille sanitaire, 37 p.
- Zhang, J., Liou, P.J. and He, Q. (1994) Characteristics of aldehydes: concentrations, sources, and exposures for indoor and outdoor residential microenvironments, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 146–152.
- Zhao, Y. and Karypis, G. (2002) Evaluation of hierarchical clustering algorithms for document datasets, ACM Press, 515.
- Zmirou, D. and Gauvin, S. (2002) Five Epidemiological Studies on Transport and Asthma: Objectives, design and descriptive results, *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, **12**, 186.



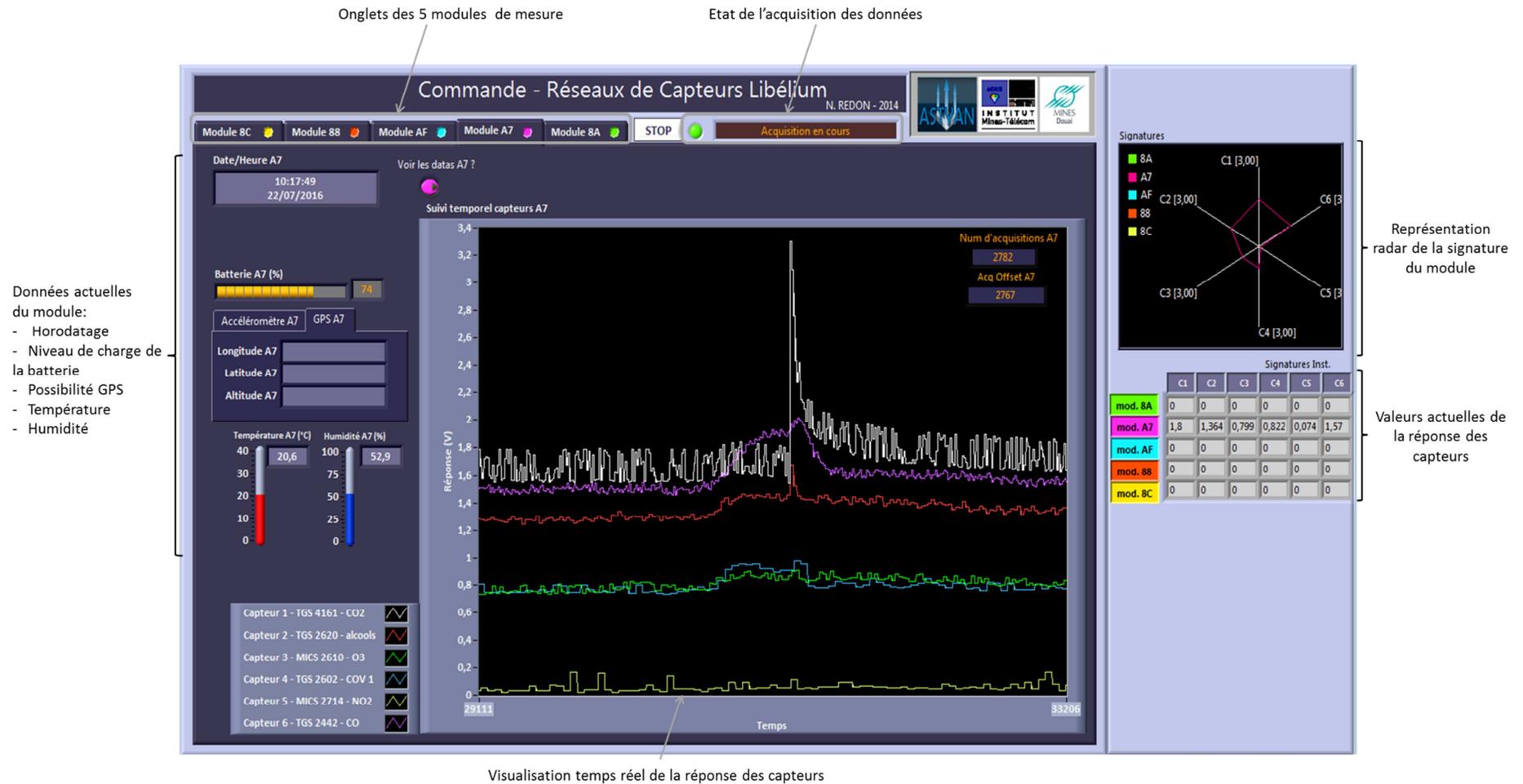


## ***Annexes***



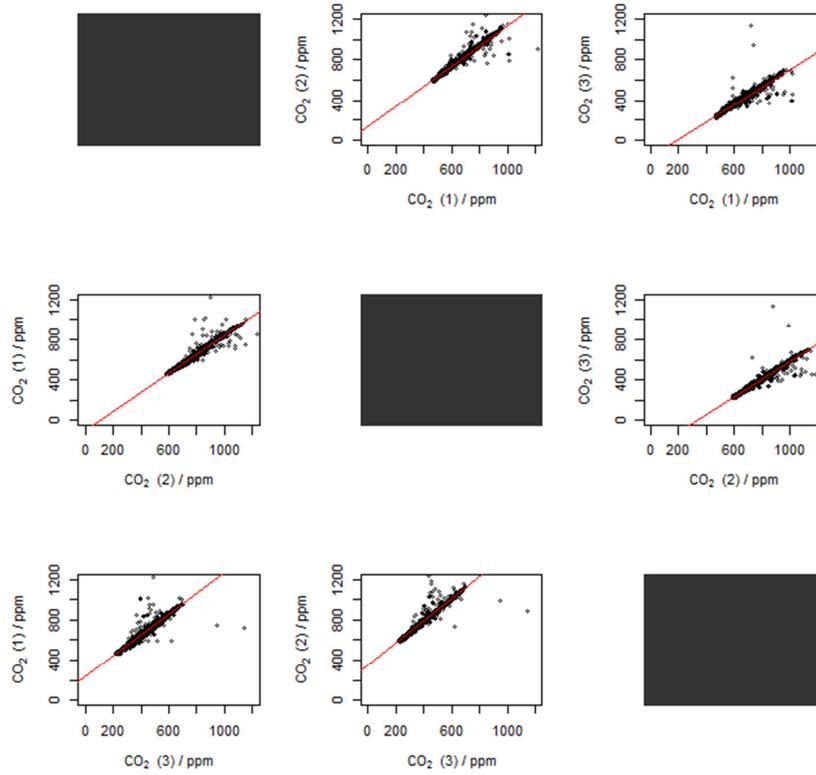
## Annexe 1 : Structure du programme d'acquisition LabView

### Face avant du programme : Visualisation des données

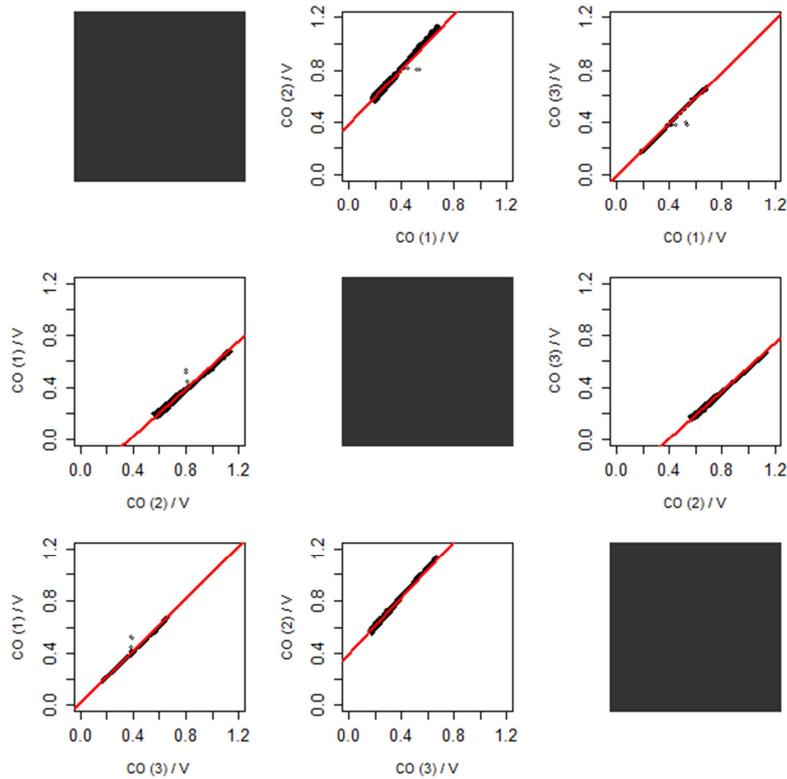


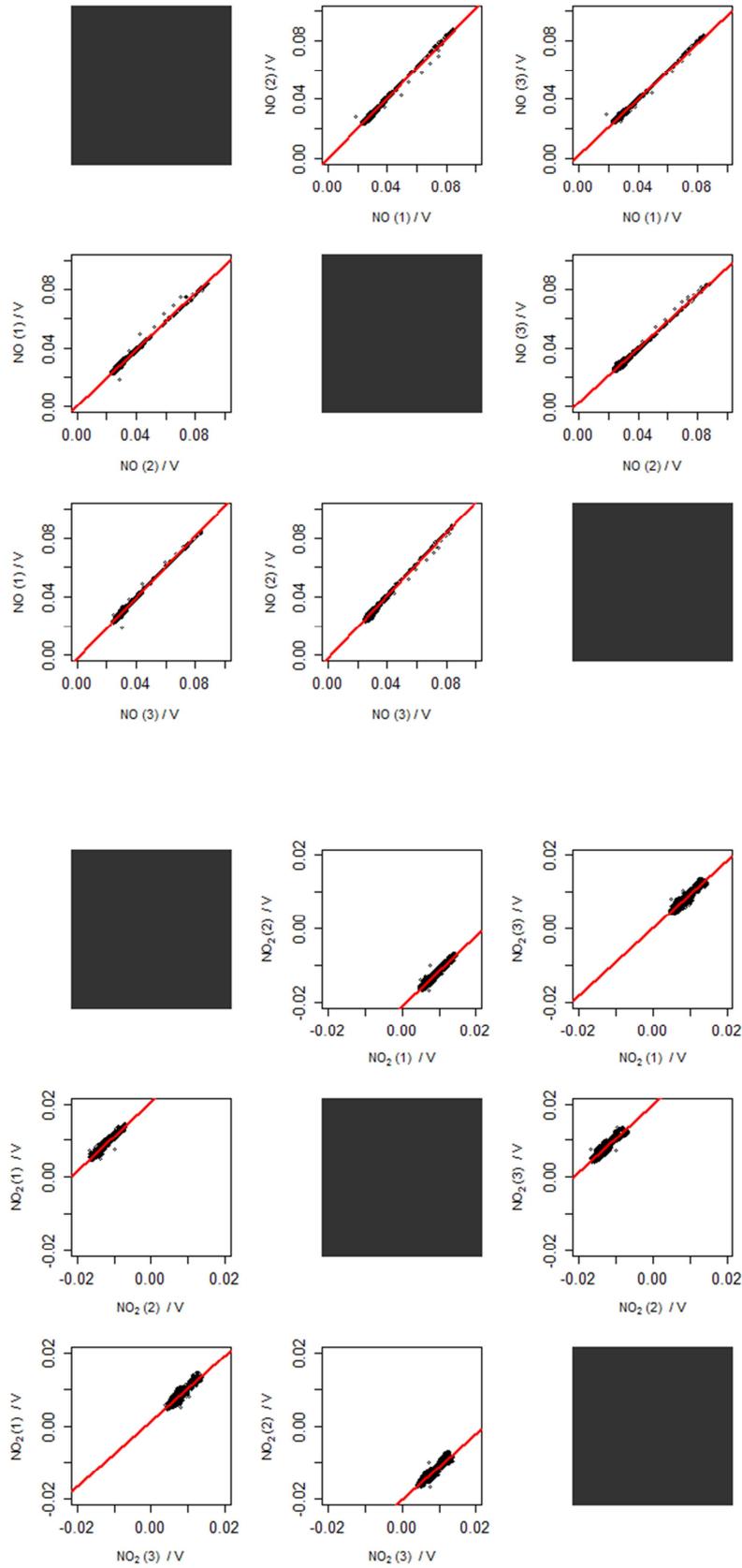
## Annexe 2 : Comparaison des différents capteurs

### a) Capteurs NDIR

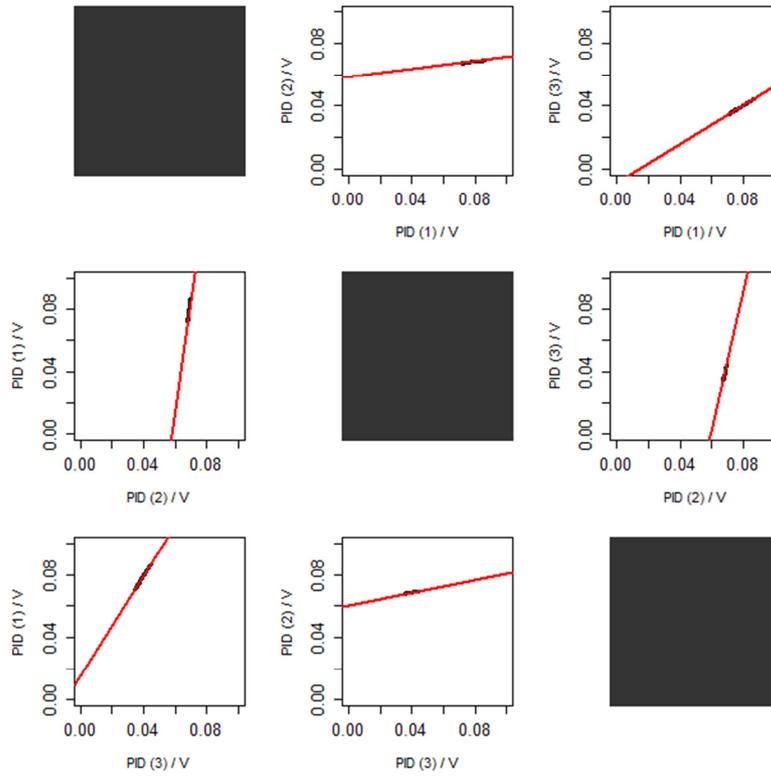


### b) Capteurs électrochimiques

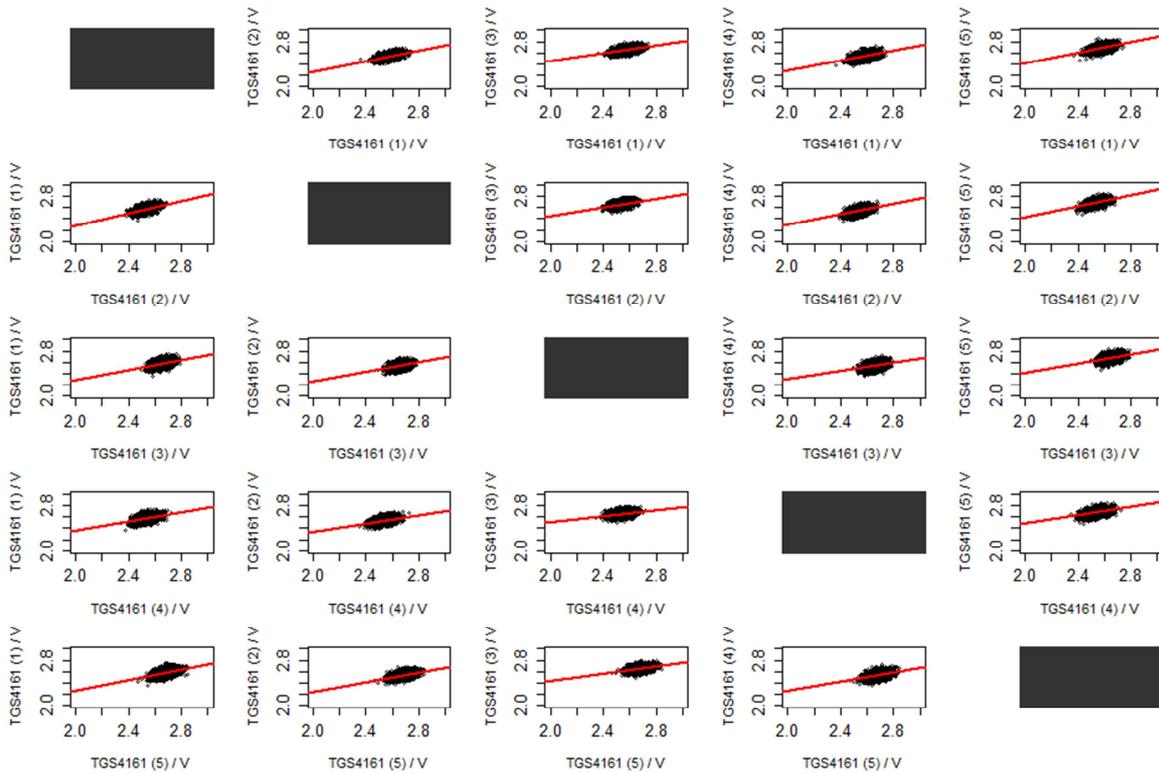


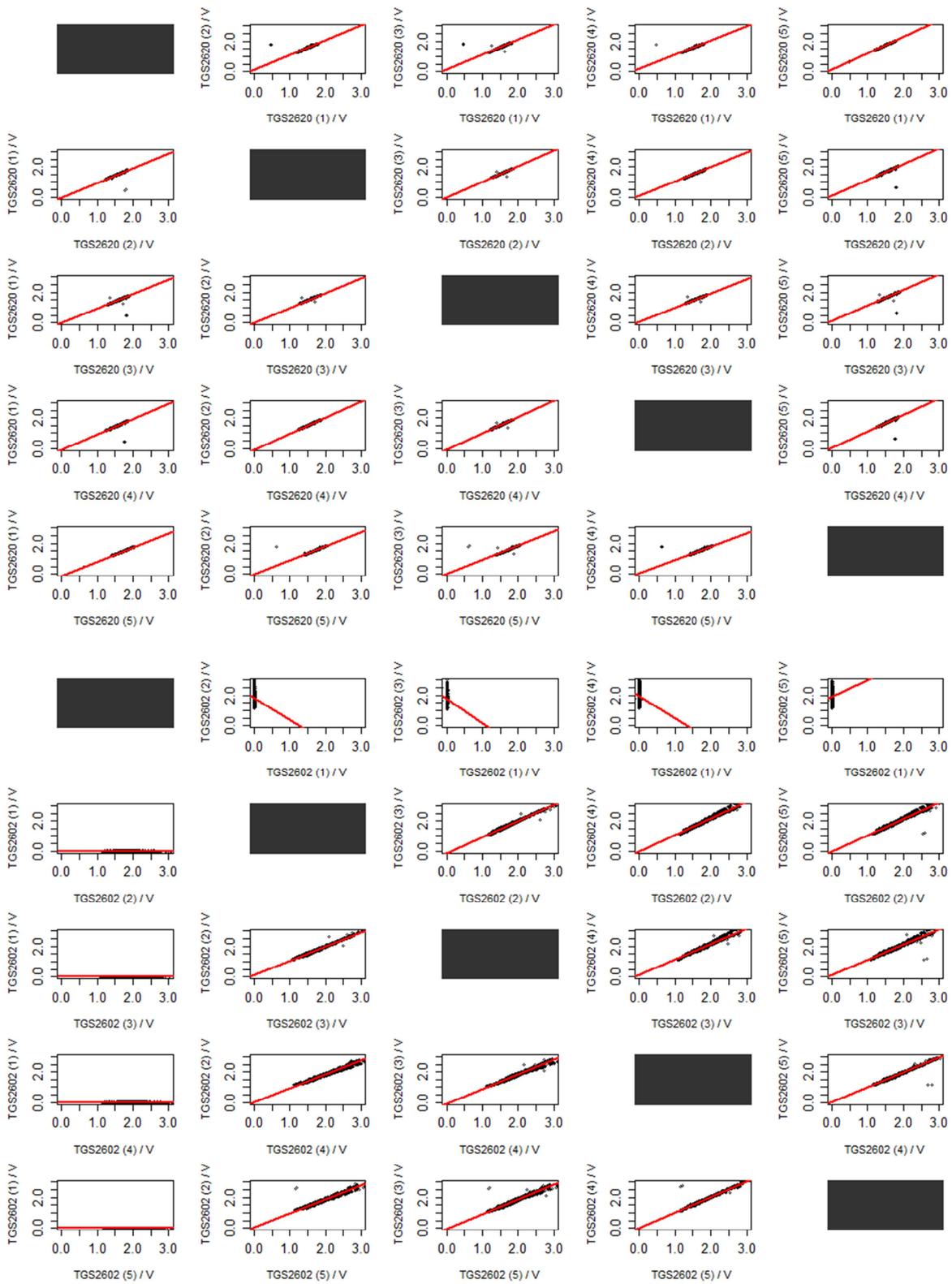


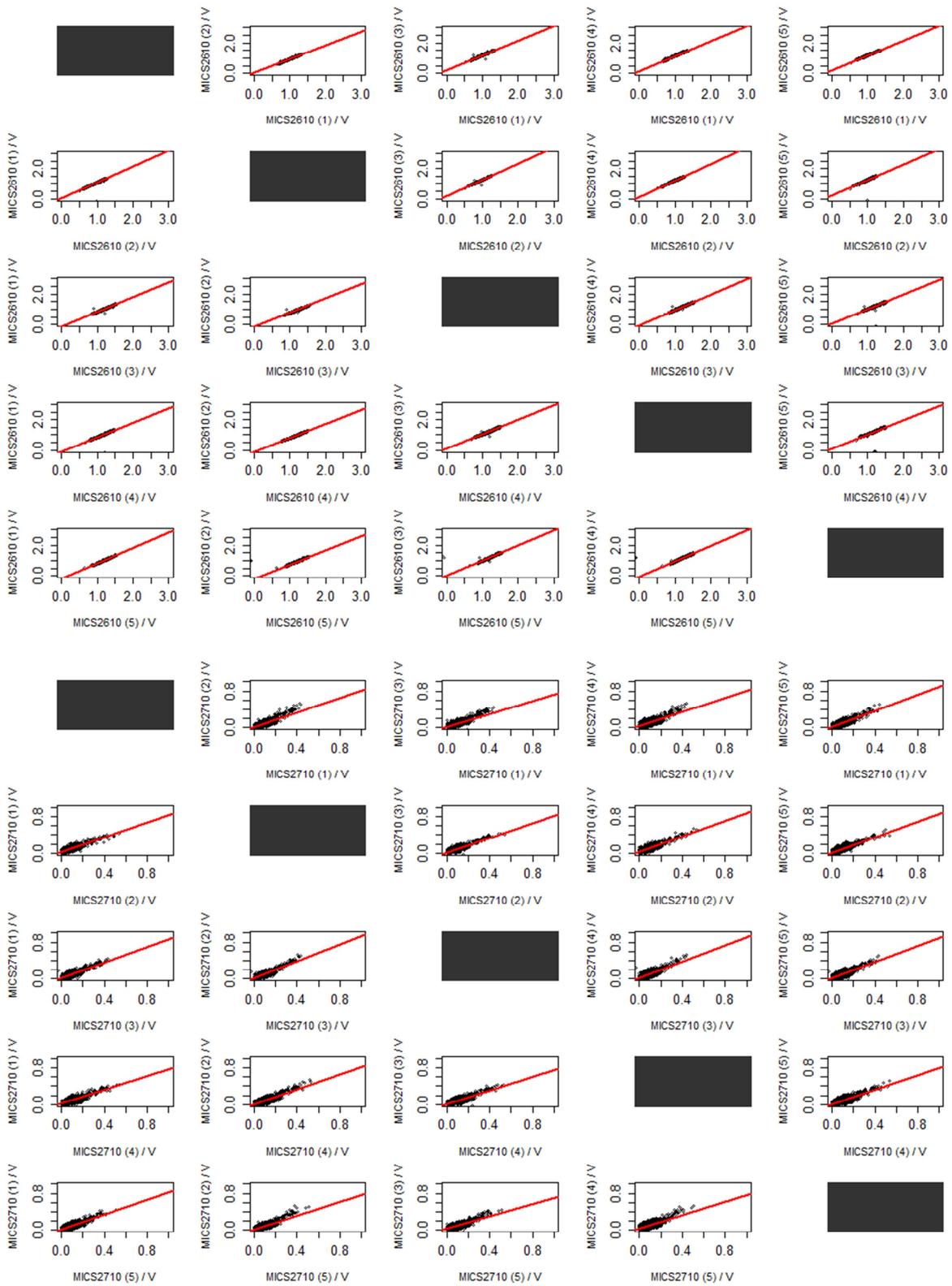
**c) Capteurs PID**

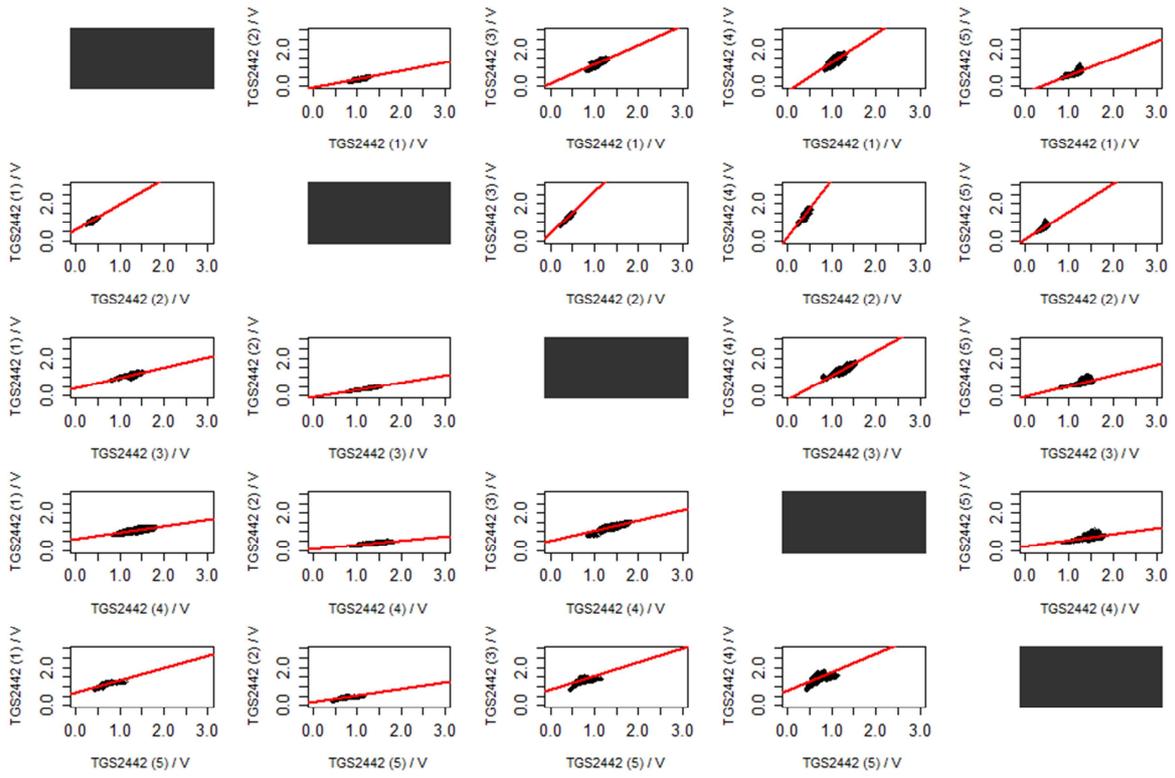


**d) Capteurs semi-conducteurs**









### Annexe 3 : Composition détaillée des matrices « air standard » et « produits ménagers » injectées dans IRINA

#### Annexe 3.1 : Composition des 9 mélanges représentant la matrice « air standard » générés dans IRINA.

	Concentration au pic d'injection (ppb)								
	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4	Mélange 5	Mélange 6	Mélange 7	Mélange 8	Mélange 9
<b>Toluène</b>	59	85	98	95	185	150	132	131	203
<b>Acétone</b>	47	110	53	190	215	200	270	186	191
<b>Acétaldéhyde</b>	47	51	94	248	279	225	313	231	212
<b>Formaldéhyde</b>	106	137	150	185	185	135	68	68	63
<b>COV totaux</b>	258	383	395	718	864	710	783	616	669

#### Annexe 3.2 : Composition des 9 mélanges représentant la matrice « produits ménagers » générés dans IRINA.

	Concentration au pic d'injection (ppb)								
	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4	Mélange 5	Mélange 6	Mélange 7	Mélange 8	Mélange 9
<b>Isopropanol</b>	244	195	169	159	121	185	164	193	119
<b>Terpènes</b>	336	241	281	193	214	422	180	301	251
<b>Acétaldéhyde</b>	175	751	712	279	344	199	279	493	414
<b>Formaldéhyde</b>	125	93	96	83	74	122	72	111	124
<b>COV totaux</b>	880	1280	1258	714	753	928	695	1098	908



## Résumé

La qualité de l'air intérieur constitue de nos jours un enjeu sanitaire majeur ainsi qu'une problématique de recherche en plein essor. De nombreux polluants sont présents à l'intérieur des bâtiments. Ils sont directement émis par des sources intérieures telles que les matériaux de constructions, le mobilier, les activités des occupants..., ou proviennent de l'air extérieur. La politique de réduction de la consommation énergétique entraîne la construction de bâtiments de plus en plus hermétiques, réduisant ainsi l'élimination des polluants par transfert vers l'extérieur. Les techniques d'analyse classiques ne sont pas adaptées à la surveillance continue de la qualité de l'air dans les bâtiments car il s'agit généralement d'analyseurs encombrants, coûteux, bruyants et qui nécessitent du personnel qualifié. Une alternative à ces techniques est récemment apparue sous la forme de capteurs miniatures. Dans ce travail de thèse, nous avons mis en œuvre un système de mesure compact et autonome, basé sur un ensemble de capteurs commerciaux (capteurs à infrarouge, électrochimiques, à photoionisation et semi-conducteurs). Les performances de ces capteurs pour la mesure en air intérieur du CO<sub>2</sub>, du CO, des NO<sub>x</sub>, de O<sub>3</sub> et des COV ont été évaluées en laboratoire et lors de campagnes de mesures. La réponse de ces capteurs est fortement corrélée avec la concentration mesurée par des analyseurs de référence, mais le manque de sélectivité complique le suivi quantitatif des polluants ciblés. Des méthodes de traitement adaptées permettent d'améliorer l'interprétation du signal des capteurs. Nous avons utilisé l'apprentissage bayésien naïf ainsi que le clustering par bisecting k-means afin de distinguer des événements typiques de pollution et de traduire les variations temporelles et spatiales de la qualité de l'air intérieur, et pour évaluer l'efficacité de systèmes de traitement de l'air.

*Mots clés : qualité de l'air intérieur, polluants gazeux, microcapteurs, analyse multivariée*

## Abstract

Nowadays, indoor air quality is a major health issue and a growing research challenge. Many pollutants are present inside buildings. They are directly emitted by indoor sources such as building materials, furniture, occupants and their activities or transferred from outdoors. Due to and increasing concern for energy saving, recent buildings are much more airtight, reducing the pollutants removing to the outside. Standard analyzers are not suitable for monitoring the indoor air quality because these instruments are usually bulky, expensive, noisy and require skilled people. An alternative to these conventional instruments recently appeared under the form of microsensors. In this work, we have developed a compact and autonomous measuring system, based on a set of commercial sensors (infrared sensors, electrochemical sensors, photoionisation detectors and semiconductive sensors). The performances and limitations of these sensors for the monitoring of CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> and VOC indoors were evaluated in laboratory conditions and during field campaigns. The response of these sensors is highly correlated with the concentrations measured by the reference instruments, but their lack of selectivity does not allow the quantitative monitoring of the target species. Suitable processing methods help improve the interpretation of sensor signal. We developed and used Naive Bayes classifier and bisecting k-means clustering to identify typical pollution events, to monitor the temporal and spatial variations of the indoor air quality, and to evaluate the efficiency of air treatment systems.

*Keywords: indoor air quality, gaseous pollutants, micro sensors, multivariate analysis*