

UN CAPTEUR À ALCOOL (GAZ) POUR L'INTERFACE ORPHY

1ère partie :

Principe de fonctionnement et étude de la réponse

Guy DURLIAT, Sophie LOGNON, Jean-Michel MILLET

On cherche à :

- établir la relation entre la tension produite par ce capteur – non linéaire – et la concentration des solutions alcooliques avec lesquelles il est en contact par la phase vapeur,
- en évaluer les limite de détection et sensibilité, dans le but d'utilisations quantitatives telles que le dosage de solutions alcooliques diluées et le suivi en continu de fermentations.

Matériel et solutions

- Capteur "pour fermentation", interface ORPHY GTS et logiciel d'acquisition et de traitement Régressi (version Regorphy 6.0) (1).
- micro-ordinateur compatible PC.
- solutions d'éthanol dont les concentrations en % (volume/volume) seront indiquées.
- matériel pour les montages des figures 2 et 4.

I - PRINCIPE ET DONNÉES TECHNIQUES

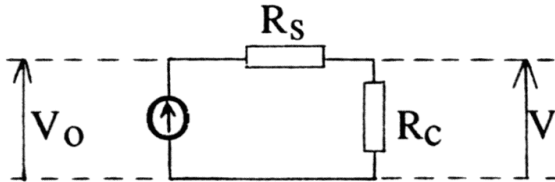
I.1 - Principe

L'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide semi-conducteur entraîne une augmentation de la conductivité du conducteur. Cette variation n'est pas linéaire vis à vis de la concentration du gaz adsorbé (mais approximativement en racine carrée) et dépend fortement des gaz (par le fait de leur adsorption plus ou moins forte, voir la catalyse hétérogène), ce qui permet de concevoir des capteurs sélectifs. Ainsi les capteurs courants sont particulièrement sensibles à l'éthanol.

La réponse étant due à un effet de surface, on utilise un cylindre creux de céramique sur lequel le semi-conducteur (dont le principal composant est le dioxyde d'étain SnO_2) est déposé en film mince. L'effet n'étant sensible qu'à partir d'une certaine température, l'intérieur du cylindre est occupé par une résistance de chauffage.

I.2 - Montage électrique et relation tension-concentration

Un pont diviseur est formé par la résistance R_s du cylindre-semi-conducteur et une résistance de charge R_c . L'ensemble est alimenté sous V_0 et on recueille la tension V .



On a :
$$V = V_0 \frac{R_c}{R_c + R_s} \quad \text{et} \quad R_s = R_0 \left(\frac{c}{c_0} \right)^n$$

R_0 étant la valeur de la résistance R_s pour $c = c_0$; n est de l'ordre de 0.5.

En combinant ces équations, on obtient :

$$c = c_1 \left(\frac{V_0 - V}{V} \right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{équation 1}$$

expression dans la quelle c_1 est la concentration donnant $V = \frac{V_0}{2}$.

On voit que la relation théorique entre la concentration c et la tension V produite par le capteur est à deux paramètres. Ce qui nécessite deux références pour déterminer les paramètres c_1 et n . En l'absence de cet étalonnage, la constante c_1 étant indéterminée, on peut penser pouvoir prendre les valeurs approchées de n données ci-dessus pour donner des résultats relatifs.

On pourra linéariser cette relation :

$$\log \frac{V_0 - V}{V} = n \cdot \log \frac{c}{c_1} + b \quad \text{équation 2}$$

I.3 - Données techniques

La figure 1, extraite de la documentation technique (2), met en évidence la relation log/log entre la résistance du capteur et la concentration de différents gaz (l'isobutane est pris comme référence). On note la sensibilité du capteur à l'éthanol. La valeur de n est - 0.42 pour le monoxyde de carbone et - 0.56 pour l'éthanol.

II - PROTOCOLES D'ÉTALONNAGE ET RÉSULTATS

II.1 - Etapes des déterminations

Quel que soit le dispositif, les étapes sont :

Acquisition :

1- L'interface Orphy alimente le capteur sous 5 V et le circuit de chauffage. Elle reçoit et numérise la tension qu'il produit (entrée prévue 5 V : EA0). On doit faire le branchement et mettre l'interface sous tension un minimum de temps avant les mesures pour équilibrer le capteur à sa température (de 1 à plusieurs heures).

2- Le logiciel Régressi chargé (voir 3 et 4), on met en communication avec l'interface (Fichier/Orphy) et sélectionne la voie d'entrée.

3- On programme une acquisition en fonction du temps (1 à 1,5 h) pendant lequel des solutions d'alcool de concentration croissante seront introduites dans le dispositif de mesure. On obtient donc une courbe en escalier $V = f(t)$.

Traitement :

1- On relève sur la courbe $V = f(t)$ la tension aux plateaux (le réticule Plein écran est bien pratique) et on saisit les couples de valeurs V/c (alcool) dans un nouveau tableau.

2- On représente ces données brutes : $V = f(c)$, puis, après le calcul de nouvelles variables par le tableur Régressi : $V = f(\log c)$, $\log V = f(\log c)$.

On verra que ces représentations simples ne peuvent pas, sauf cas particulier, servir pour l'étalonnage.

3- On revient à la fonction $c = f(V)$ et utilise le module de modélisation de Régressi pour proposer l'équation théorique c/V établie au paragraphe I.2. Pour cette modélisation non linéaire, il faut entrer l'ordre de grandeur des paramètres : c_1 , concentration d'alcool donnant $V_0/2$ soit 2.5 V, est lue sur la courbe d'acquisition et n est donné par la documentation.

4- L'équation c/V étant ainsi paramétrée, on peut alors en étudier la représentation logarithmique (équation 2) et apprécier sa régression linéaire. Dans ce qui suit $\lg V'$ est $\log \frac{V_0 - V}{V}$ et $\lg c'$ est $\log \frac{c}{c_1}$.

II.2 - Résultats avec le protocole de mesure le plus simple (protocole 1)

La figure 2 le schématise : le capteur est simplement posé sur le col de petits flacons contenant les solutions d'alcool à température ambiante.

Les résultats pour une gamme de 0.25 à 40 % sont regroupés dans la figure 3. On observe que :

- la réponse $V = f(c)$ n'est pas linéaire non plus que les représentations semi-logarithmique et logarithmique.
- la concentration c_1 est voisine de 10 %.
- la modélisation de $c = f(V)$ puis sa représentation $\log V' / \log c'$ conduit à une droite. Ce qui est en accord avec l'équation théorique du I2. Mais la valeur de n trouvée (-0.9) est notablement différente de celle attendue (de l'ordre de -0.5).

N.B. Un capteur ayant subi des projections lors de manipulations précédentes donne une réponse atténuée et déformée (ce qui se comprend, l'effet reposant sur l'adsorption). D'où les essais de protection du capteur du paragraphe III.2.

II.3 - Résultats avec un dispositif utilisé pour la fermentation alcoolique (protocole 2)

La figure 4 schématise ce dispositif hermétique et thermostaté (les mesures sont faites à 37 °C). La gamme d'alcool est obtenue par additions successives d'une solution d'alcool (de 0.1 en 0.1 ml jusqu'à 1 ml) dans l'eau agitée (10 ml).

D'une série à l'autre, on a réduit la concentration de la solution d'alcool ajoutée pour "balayer" les gammes d'alcool utilisables et étudier la limite de détection et la sensibilité du capteur à l'alcool. Pour les réponses faibles le capteur est branché sur des entrées d'Orphy de calibre adapté.

II.3.1 - solutions concentrées, capteur sur entrée 5 V

Des solutions à 50, 25 et 10 % d'alcool ont été testées. La *figure 5* reproduit les courbes pour la solution 10 % et le *tableau I* regroupe l'ensemble des résultats.

entrée analogique	alcool		V max enregistrée	c ₁ alcool à V ₀ /2	coefficient n
	ajouté	c maximalc			
5 V	50 %	5 %	3.365 V	2.35 %	- 0.902
	25 %	2.5 %	2.530 V	2.35 %	- 0.900
	10 %	1 %	1.410 V	(3.06 %)	- 0.897
1 V	1 %	0.1 %	0.294 V		non linéaire
100 mV	0.2 %	0.02 %	84 mV		non linéaire

On note que :

- pour ce dispositif, la valeur mesurée de c₁ donnant Vo/2 est 2.35 %.
- la relation théorique établie est bien suivie dans ces gammes d'alcool (droites lgV'/lgc') mais avec une valeur pour n de -0.9.

II.3.2 - solutions diluées, capteur sur des entrées plus sensibles

Essais :

- solution d'alcool à 1 %, capteur sur 1 V (entrée EA6) et
- solution d'alcool à 0.2 %, capteur sur 100 mV (EA4), c'est à dire un calibre 50 fois plus faible que celui prévu : *figure 6*.

Dans les deux cas, le capteur répond bien aux additions par un diagramme en escalier V/t semblable aux précédents. Il détecte, sur une tension de base de 15-20 mV, une concentration d'alcool dans la phase liquide de 0.002 % (soit 20 parties par million ppm) avec un rapport signal-bruit de 33 mV/20 mV, ce qui nous permettra de détecter des traces d'alcool.

Mais on observe que pour les deux essais la relation $\log V'/\log c'$ s'écarte de la droite, et très nettement pour les mesures avec la gamme la plus faible sur 100 mV. On voit au contraire que la relation $V = f(c)$ est sensiblement linéaire. Pour des mesures dans ces gammes de faibles concentrations, on pourra donc l'appliquer comme relation empirique d'étalonnage.

III ESSAIS COMPLÉMENTAIRES

III.1 - Mise en évidence de l'effet de la température

Le protocole 2 (dispositif de la figure 4) est appliqué. Les additions d'alcool - solution à 25 %, capteur sur 5 V - sont faites dans la cellule thermostatée à 37 °C d'une part, sans thermostatation d'autre part (la température relevée est de 27 °C : le capteur chauffe l'enceinte). La figure 7 et le tableau II donnent les résultats.

température	alcool		V max enregistrée	c ₁ alcool à V ₀ /2	coefficient n
	ajouté	c maximale			
37 °C	25 %	2.5 %	2.530 V	2.35 %	- 0.900
27 °C	25 %	2.5 %	1.997 V	4 %	- 0.917

On voit que le capteur révèle l'action de la température sur la tension de vapeur au dessus de la phase liquide alcoolique : la concentration c₁ donnant V₀/2 passe de 2.35 à 4 % lorsque la température est abaissée de 10 °C. Par contre le coefficient n n'est pas significativement affecté.

III.2 - Essai de membranes en vue de la protection du capteur

Les essais sont faits à température ambiante en recouvrant l'orifice du capteur avec différentes membranes (voir la figure 4). La figure 8 montre les résultats : les membranes de téflon (utilisé pour l'électrode à oxygène (1)), de cellophane pour congélation (type "Cellofrais") ne laissent pratiquement pas passer l'alcool ; une toile de nylon au contraire n'affecte pas la réponse du capteur.

N.B. Ces essais peuvent servir d'expérience de démonstration de la perméabilité sélective de membranes.

CONCLUSION

L'ensemble de ces résultats montre qu'en pratique :

- 1- il faudra étalonner le capteur dans les conditions de montage, température et gamme d'alcool qui seront celles de son utilisation.
- 2- la relation non linéaire V/c est linéarisée par l'équation log/log indiquée (équation 2 du texte). Elle est applicable après détermination de la concentration donnant la demi-réponse (V₀/2), la différence observée pour le coefficient n restant à expliquer (construction du capteur ?).

3- la grande sensibilité du capteur permet son utilisation pour la détection de solutions très diluées d'alcool (20 ppm) en le connectant sur une entrée de l'interface Orphy de calibre 50 fois plus faible. Dans ces gammes la relation précédente n'est plus suivie et on peut prendre comme approximation linéaire la relation V/c .

4- pour éviter des projections qui affecteraient le capteur, on peut interposer une membrane assez poreuse (nylon par exemple).

5- enfin, tous ces essais ont été faits avec des solutions d'éthanol pur. Pour les besoins des différentes utilisations il resterait à étudier les interférences d'autres gaz (en particulier le dioxyde de carbone produit par les fermentations) et d'autres alcools.

Guy DURLIAT * - Sophie LOGNON
Ecole Normale Supérieure de Cachan,
Département de Biochimie Génie
Biologique, 61, avenue du président
Wilson, 94235 CACHAN CEDEX.

Jean-Michel MILLET *
Lycée Descartes, rue de la préfecture,
37000 Tours.

* membres du groupe Evariste.

BIBLIOGRAPHIE

1 : L'interface Orphy, le logiciel Régressi (J-M. Millet), le capteur "fermentation" (et d'autres tels que sondes de température, de pH, luxmètre, oxymètre...), conçus par le groupe Evariste (CNAM-DLC 15), sont fabriqués et distribués par Micrélec, 4, place Abel Leblanc, 77120 Coulommiers.

2 : Spécifications techniques du capteur à gaz Figaro TGS # 812 fournies par Micrélec.

3 : G. Durliat : "Acquisition et traitement de données à l'aide de l'interface Orphy et du logiciel Régressi". *Bulletin de l'EPI* n° 59, septembre 90 (Association Enseignement Public et Informatique, 13, rue du Jura, 75013 Paris).

4 : G. Durliat et J-M. Millet : "Acquisition et exploitation de données expérimentales : la solution interface Orphy-logiciel Régressi". *L'Opéron spécial informatique XVI*, 1990, n° 3-4 (*Bulletin de l'UPBM*, Union des Professeurs de Physiologie, Biochimie et Microbiologie, Lycée La Martinière-Duchère, avenue A-Sakharov, 69338 Lyon Cedex 9).

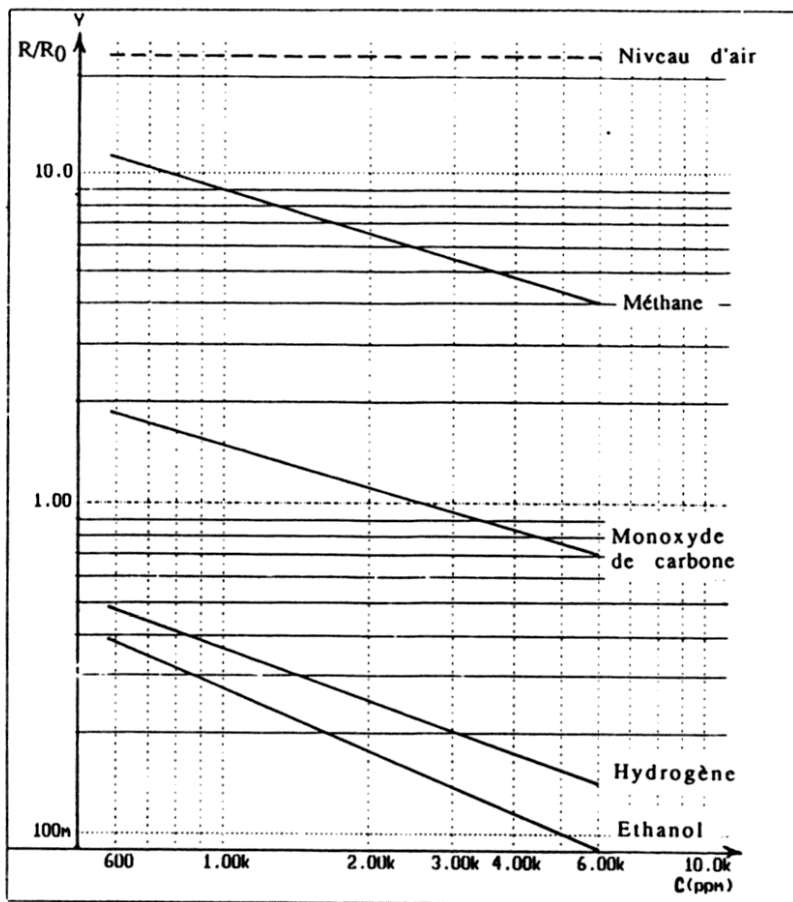


Figure 1 : Réponse du capteur à différents gaz (extrait de la documentation technique).

R_0 : résistance du capteur dans l'air contenant 1000 ppm (parties/million) d'isobutane.

R : résistance du capteur aux différentes concentrations des gaz.

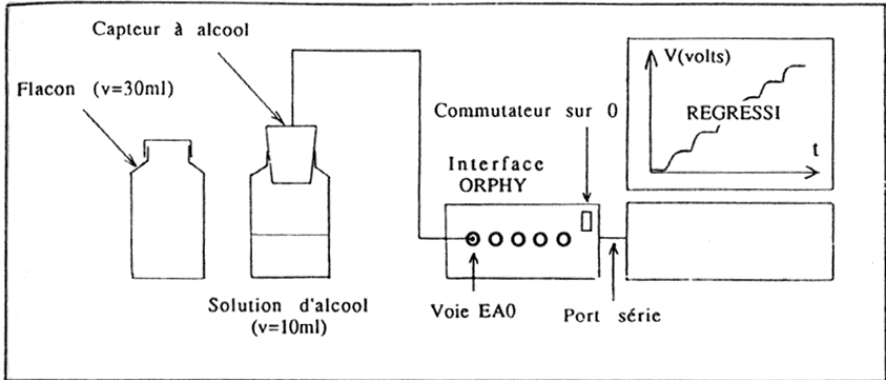


Figure 2 : Montage le plus simple pour mettre en évidence et étudier la réponse du capteur à différentes solutions d'alcool (protocole 1).

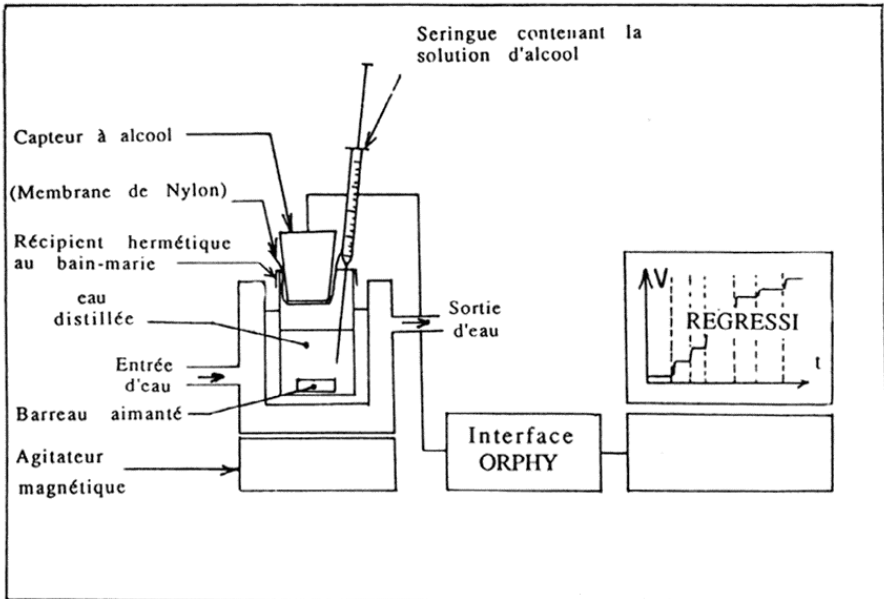


Figure 4 : Dispositif thermostaté pour l'étude de fermentations. Pour l'étalonnage, une solution d'alcool est ajoutée par fractions de 0.1 ml dans de l'eau agitée. Une membrane de nylon peut être interposée pour protéger le capteur.

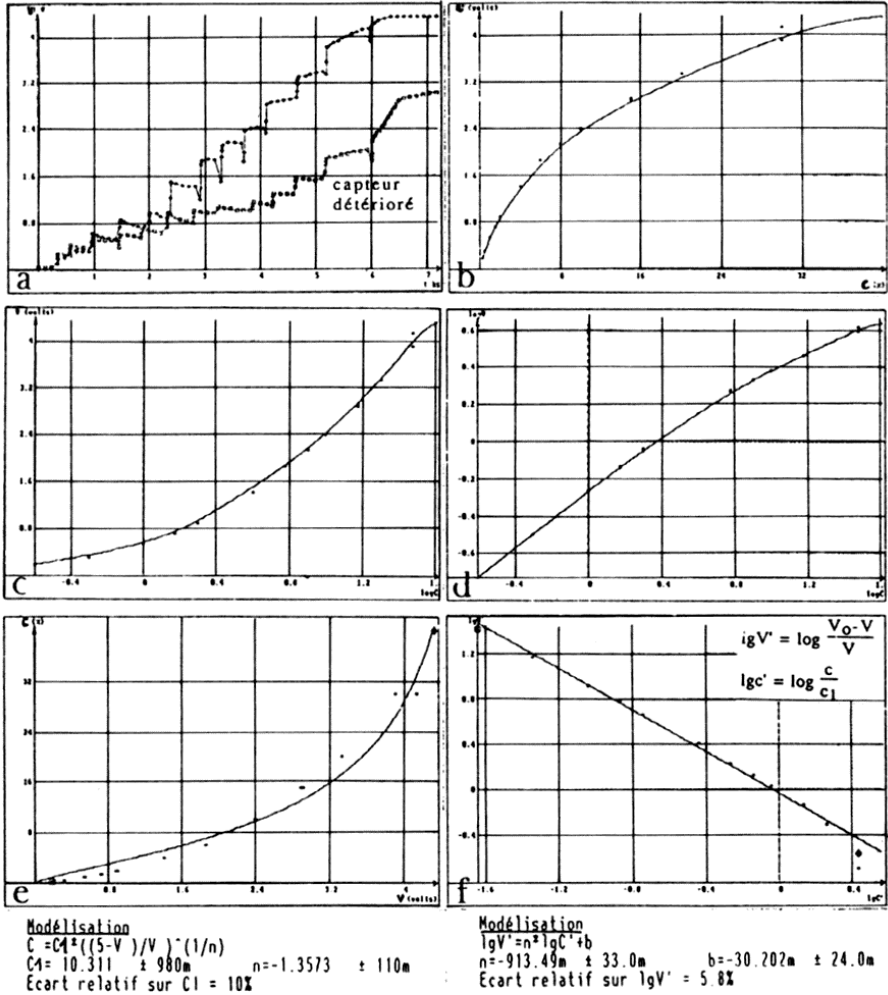


Figure 3 : Etalonnage du capteur avec le montage de la figure 2. La gamme des solutions alcooliques va de 0.25 à 40 %. Un capteur a été détérioré par la projection de suspensions (a). Les représentations b, c et d ne sont pas linéaires.

La modélisation selon l'équation 1 du texte (e) aboutit à la relation log/log (équation 2) linéaire (f).

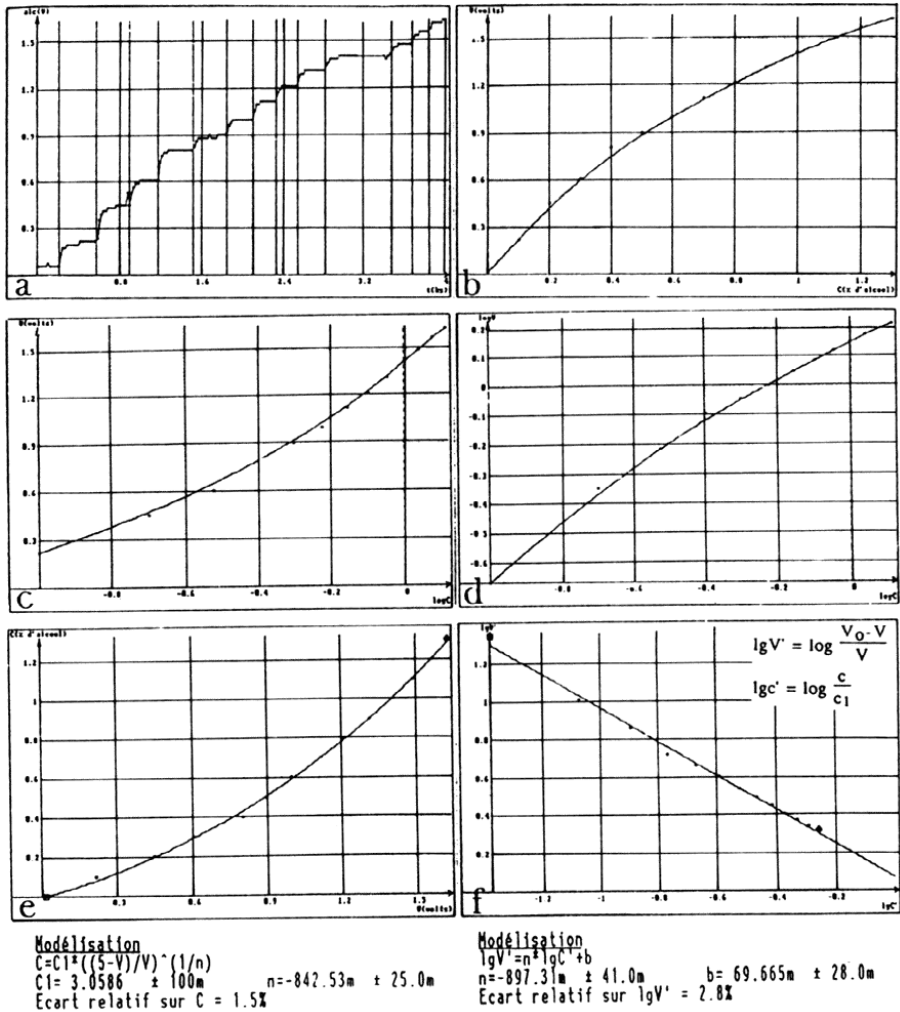


Figure 5 : Essai avec le dispositif de la figure 4 (protocole 2 à 37 °C). La solution d'alcool ajoutée est à 10 %, le capteur est connecté à une entrée 5 V de l'interface. On voit que la modélisation selon l'équation 1 du texte (e) et la linéarisation log/log (équation 2, courbe f) sont satisfaisantes.

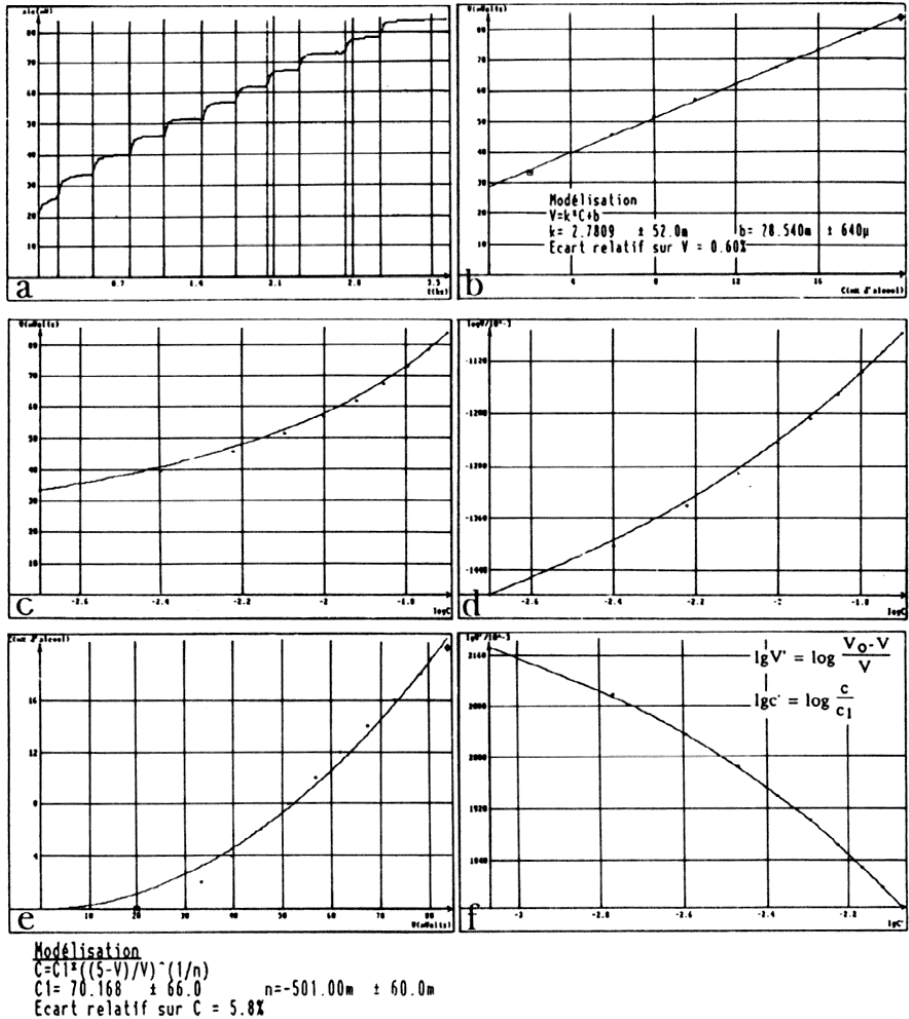


Figure 6 : Le dispositif de la figure 4 est utilisé avec une solution diluée d'alcool - 0.2 % -, le capteur étant branché sur une entrée 100 mV de l'interface (soit un calibre 50 fois inférieur à celui prévu). Le capteur répond, mais les modélisations précédentes ne s'ajustent plus (e) et (f) alors que la relation "brute" V/c devient quasi linéaire (b).

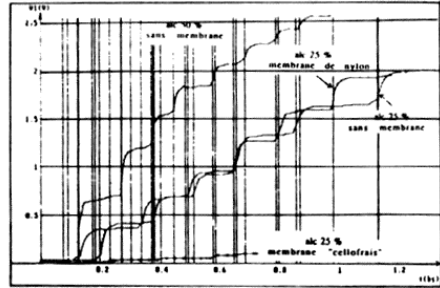
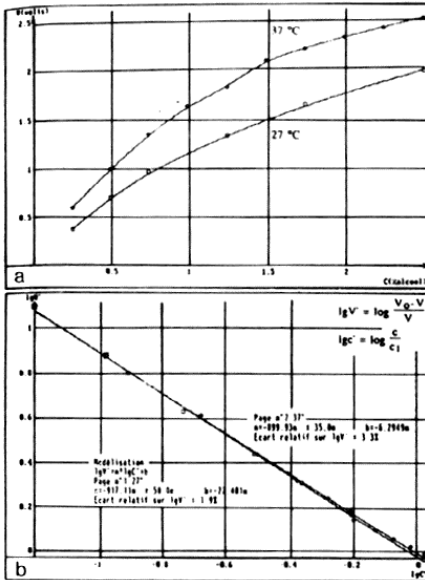


Figure 7 : Réponses du capteur (dispositif de la figure 4, alcool à 25 %) à deux températures différentes. La baisse de la température diminue la tension (a) sans affecter le coefficient n des équations 1 et 2 du texte (b).

Figure 8 : Essai de différentes membranes en vue de la protection du capteur (dispositif de la figure 4, température ambiante).