

CAHIERS DU LAB.RII
- DOCUMENTS DE TRAVAIL -

N°260

Janvier 2013



Aimad BIADA

DEVELOPPEMENT D'UNE NOUVELLE GENERATION DE CAPTEURS DE GAZ. CONSEQUENCES ENVIRONNEMENTALES

DEVELOPMENT OF A NEW GENERATION OF GAS SENSORS. ENVIRONMENTAL CONSEQUENCES

Aimad BIADA¹

Résumé : ce rapport présente les différentes technologies de détection des gaz dangereux pour l'homme et l'environnement actuellement sur le marché. Il identifie les avantages et les inconvénients de ces différentes technologies pour permettre à l'utilisateur de faire un choix en fonction de son contexte d'utilisation. Beaucoup d'applications utilisent ce genre de détecteur, mais leur développement nécessite l'amélioration de leurs performances. Côté industriel, le marché global des capteurs chimiques connaît une très forte progression (+9,6%/an) depuis la fin des années 2000 avec un volume de 15 milliards de dollars en 2010. Concernant le marché pour les équipements de détection de gaz évalué dans un rapport récent de Global Industry Analysts Inc., il est estimé à 1,24 milliards de dollars US en 2008 et devrait atteindre 1,5 milliards de dollars en 2012. Ce marché, en constante évolution depuis le début des années 90, est partagé en grande partie entre l'Amérique du Nord (USA et Canada) et l'Europe. Ceci étant, avec la rapide industrialisation de pays émergents asiatiques et sud-américains, ce marché promet un essor spectaculaire surtout avec la forte demande due aux préoccupations de notre temps en matière d'environnement, de sécurité et de contrôle des procédés. Ces dispositifs de détection offrent potentiellement des applications dans les principaux domaines qui sont le transport, l'environnement, la santé, l'industrie et l'agroalimentaire.

Abstract: This report presents the different detection technologies of gases hazardous to humans and the environment currently on the market. It identifies the advantages and disadvantages of these technologies to allow the user to make a choice based on its context of use. Many applications use this type of detector, but their development requires improving their performance. On the industrial side, the global market for chemical sensors is experiencing very strong growth (+9.6%/year) since the late 2000s with a volume of \$15 billion in 2010. Concerning the market for gas detection equipment evaluated in a recent report by Global Industry Analysts Inc., it is estimated at \$1.24 billion in 2008 and should reach \$1.5 billion in 2012. This market, evolving constantly since the early 90s, is largely shared between the North America (USA and Canada) and Europe. That being said, with the rapid industrialization of emerging Asian and South American market, this market promises a dramatic growth especially with the high demand due to current concerns in terms of environment, security and process control. These sensing devices potentially offer applications to the main areas that are transportation, environment, health, industry and the food sector.

© Laboratoire de Recherche sur l'Industrie et l'Innovation
Université du Littoral Côte d'Opale, janvier 2013

¹ Master « Electronique et Instrumentation », ULCO – aimadbiada@gmail.com
Remerciements à Monsieur Dimitri Uzunidis responsable du module Economie et Innovation à l'Université du Littoral Côte d'Opale. Un grand Merci pour son aide précieuse.

**DEVELOPPEMENT D'UNE NOUVELLE GENERATION DE CAPTEURS DE
GAZ. CONSEQUENCES ENVIRONNEMENTALES**

**DEVELOPMENT OF A NEW GENERATION OF GAS SENSORS.
ENVIRONMENTAL CONSEQUENCES**

Aimad BIADA

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	4
1. LE CAPTEUR A BASE DE SEMI-CONDUCTEUR: UNE INNOVATION CRUCIALE.....	5
1.1 Le capteur à base de semi-conducteur	5
1.2 Comparaison entre les différents capteurs de gaz : Atouts et limitations... 7	7
2. RISQUES LIES A LA PRESENCE DE GAZ.....	11
2.1 Les atouts environnementaux d'anoxie.....	14
2.2 Les risques de toxicités et explosifs.....	15
CONCLUSION.....	17
BIBLIOGRAPHIE	18

INTRODUCTION GENERALE

Bien que développés depuis plus de 50 ans, les capteurs chimiques (au sens large) et les capteurs de gaz plus particulièrement, sont toujours aujourd'hui en plein développement. Côté recherche, le nombre d'articles croit de façon constante depuis les années 2000 comme le montre la Figure 1 qui représente, non pas la totalité des articles, mais simplement ceux répertoriés sur Science Direct, ce qui reste néanmoins tout à fait représentatif. Côté industriel, le marché global des capteurs chimiques connaît une très forte progression (+9,6%/an) depuis la fin des années 2000 avec un volume de 15 milliards de dollars en 2010. Concernant le marché pour les équipements de détection de gaz évalué dans un rapport récent de Global Industry Analysts Inc., il est estimé à 1,24 milliards de dollars US en 2008 et devrait atteindre 1,5 milliards de dollars en 2012. Ce marché, en constante évolution depuis le début des années 90 (Figure 2), est partagé en grande partie entre l'Amérique du Nord (USA et Canada) et l'Europe [1]. Ceci étant, avec la rapide industrialisation de pays émergents asiatiques et sud-américains, ce marché promet un essor spectaculaire surtout avec la forte demande due aux préoccupations de notre temps en matière d'environnement, de sécurité et de contrôle des procédés. Ces dispositifs de détection offrent potentiellement des applications dans les principaux domaines qui sont le transport, l'environnement, la santé, l'industrie et l'agroalimentaire.

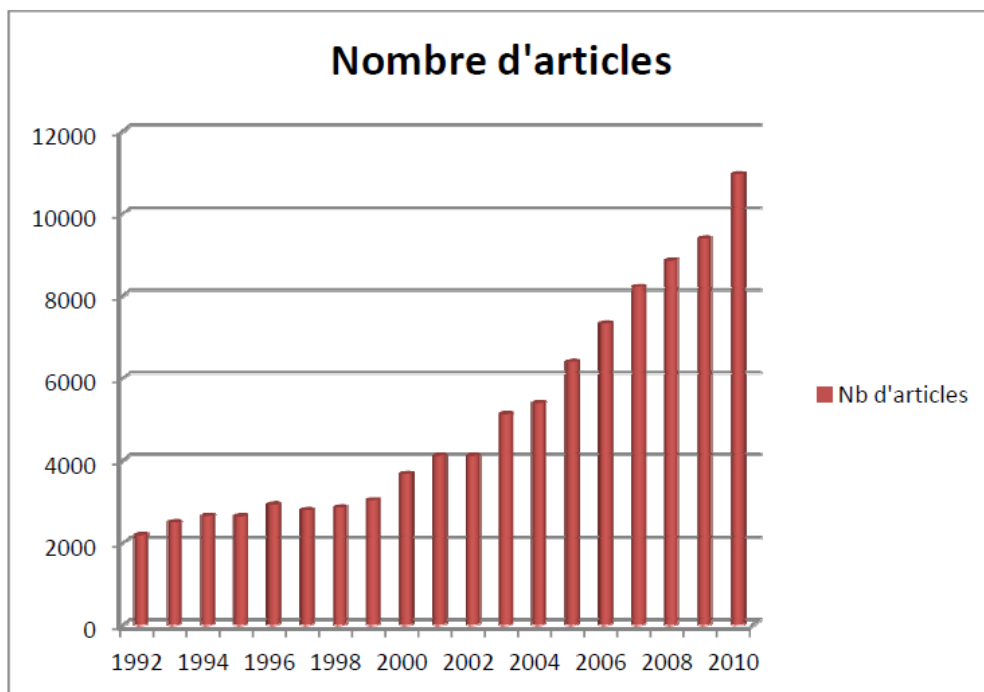


FIGURE 1: NOMBRE D'ARTICLES SUR LES CAPTEURS DE GAZ UNIQUEMENT SUR LA BASE DE REFERENCE « SCIENCE DIRECT »

1. LE CAPTEUR A BASE DE SEMI-CONDUCTEUR: UNE INNOVATION CRUCIALE

1.1. Le capteur à base de semi-conducteur

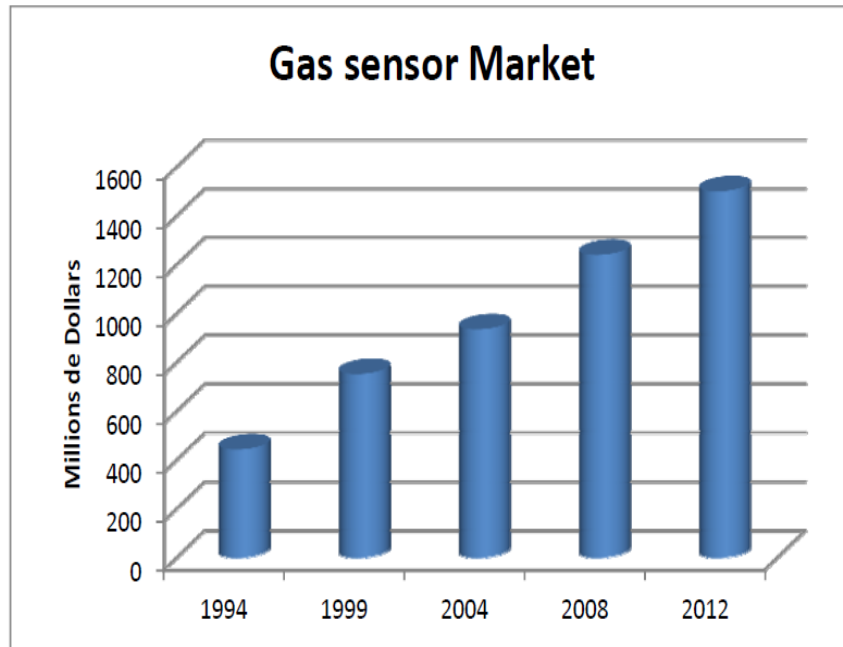


FIGURE 2 : MARCHÉ DES CAPTEURS DE GAZ DANS LE MONDE ; SOURCES HIGHBEAM.COM ET GLOBAL INDUSTRY ANALYSTS INC.

Les préoccupations actuelles de protection de l'environnement se focalisent sur la qualité de l'air dans l'industrie, les villes et foyers domestiques. Cette forte tendance à vouloir contrôler la pureté de l'air conduit à la création, notamment en Europe, de réseaux d'observations et de mesures des gaz polluants et nocifs les plus abondants dans l'atmosphère tels que le monoxyde de carbone CO, les oxydes d'azotes NOx, les hydrocarbures (comme le propane par exemple) ou encore l'ozone. Pour définir les taux de toxicité des gaz domestiques, de nouvelles normes européennes ont été créées telles que la norme EN50291 pour le gaz CO. Une étude récente initiée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) met en avant les coûts humains et économiques liés aux conséquences de la pollution atmosphérique, véritablement dramatiques, dans les pays européens. La pollution serait à l'origine de 6% de la mortalité annuelle dans des pays comme la France, l'Autriche ou la Suisse. On doit donc s'attendre à un durcissement draconien des normes européennes en matière de pollution atmosphérique et de la qualité de l'air aussi bien en extérieur qu'en intérieur (ateliers, pièces à vivre, habitacles). L'établissement au niveau européen d'une véritable politique de qualité de l'air est d'ailleurs en cours d'élaboration.

Pour répondre à ces futures réglementations, il est nécessaire de développer des compétences au niveau de la détection des gaz dangereux pour la santé et l'environnement. On conçoit dès lors, que le marché de capteurs de gaz bas coût soit florissant et plein d'avenir. Les défauts des détecteurs de gaz actuels commercialisés tels que les systèmes basés sur la détection infrarouge, électrochimiques ou encore à photo ionisation, sont leur consommation en puissance de l'ordre du Watt, leur prix de revient mais aussi la complexité de leur électronique associée. Aujourd'hui, nous pouvons trouver dans la littérature et dans le commerce divers équipements de détection de gaz qui utilisent des capteurs électrochimiques,

des capteurs à base d'oxydes métalliques de type résistif, des capteurs catalytiques ou encore piézoélectriques

L'intérêt croissant pour ces capteurs aussi bien dans le domaine de la recherche qu'en industrie provient de plusieurs raisons. Nous pouvons citer entre autre, des coûts de fabrication avantageux favorisés par le développement des technologies de la microélectronique ; ce qui permet de réduire la taille des composants et donc de réaliser un grand nombre de capteurs sur une même plaquette de silicium. Par ailleurs, avec l'émergence des microsystèmes (début des années 80), nous assistons de plus en plus au développement de dispositifs miniatures, portables, « intelligents », intégrant le (ou les) capteurs, son alimentation, l'électronique de traitement et bien d'autres éléments ; on parle alors de nez électroniques intégrés.

La fabrication de ces dispositifs associe les technologies standards de la microélectronique mais également des techniques d'élaboration et d'intégration de nouveaux matériaux ou encore de nouveaux procédés de micro usinage ou d'assemblage spécifiques aux microsystèmes. Tout ceci devrait permettre de répondre aux besoins du marché comme le faible coût de fabrication, une consommation énergétique la plus basse possible, une bonne reproductibilité du dispositif, et enfin une portabilité élevée. Déjà en 2005, plus de 70% des détecteurs de gaz sont portables avec une progression constante de ce taux d'année en année (76% aujourd'hui).

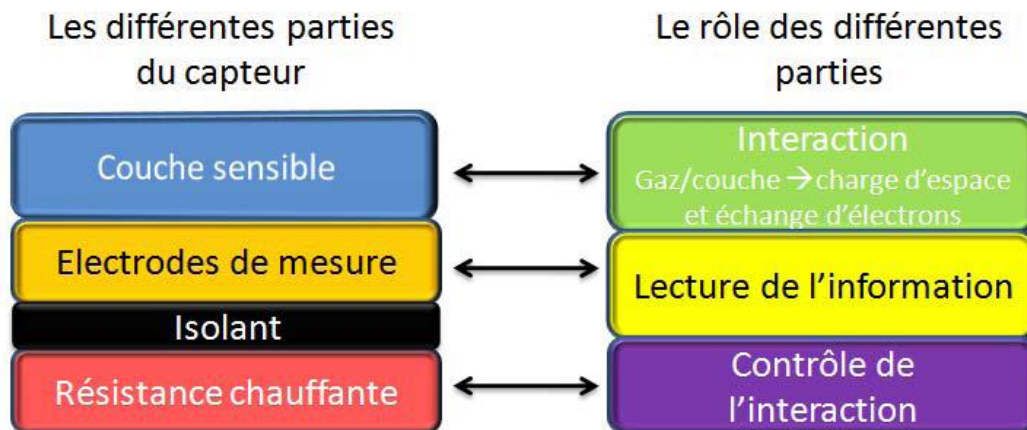
La technologie reconnue comme la plus précise et la plus fiable pour la détection de gaz est la spectroscopie optique. Elle utilise des sources « Lasers à Cascade Quantiques » (QCL) entre 4 et 10 microns de longueur d'onde (moyen IR) et permet de sonder les raies d'absorption des principaux polluants de manière qualitative et quantitative. En revanche, cette technique lourde et onéreuse ne permet pas d'obtenir un dispositif multi gaz miniaturisé, ni même portable. En conséquence, parmi les capteurs développés à ce jour, les capteurs de gaz semi-conducteurs répondent le mieux encore aujourd'hui à ces besoins avec un coût de fabrication modéré (d'autant plus faible que le nombre fabriqué sera grand) ; ils sont en effet non seulement très bien adaptés aux techniques de la microélectronique mais intègrent également une grande diversité de matériaux tels que les oxydes métalliques, les polymères semi-conducteurs et autres composites. Les premiers capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques commercialisés ont été développés par Seiyama et Tagushi dans les années 60. Ils utilisaient le ZnO puis le SnO₂ comme matériaux sensibles pour la détection des gaz de pétrole liquéfiés (LPG : liquid petroleum gases).

Depuis, de nombreux travaux de recherches ont été réalisés et le sont encore à ce jour pour améliorer leurs performances, toujours perfectibles notamment en termes de sensibilité, de sélectivité, de stabilité, de reproductibilité, de réversibilité, de temps de réponse et de recouvrement.

D'une manière générale les capteurs de gaz sont des dispositifs composés d'un élément sensible, susceptible de pouvoir réagir avec certains gaz présents dans l'atmosphère environnante. Cette réaction peut s'accompagner d'une modification des propriétés physicochimiques de la couche sensible, qui, par un procédé de transduction, génère un signal électrique, optique, mécanique ou thermique. Le transducteur intègre des fonctions de conditionnement et/ou mise en forme.

Ces variations peuvent alors être directement corrélées à l'évolution de la composition de l'atmosphère gazeuse dont il est possible de déterminer avec plus ou moins de précision la concentration de certains gaz en présence.

Le schéma fonctionnel d'un capteur de gaz semi-conducteur est rappelé sur la Figure ci-dessous :



La détection donc, d'un gaz par un capteur s'effectue donc via l'interaction de celui-ci et d'un matériau sensible, qui provoque la modification d'une ou de plusieurs propriétés physico-chimiques (masse, conductivité électrique, propriété optique,...). Cette variation est ensuite transformée en un signal exploitable par un système de transduction approprié. C'est du matériau sensible que dépendent les performances du dispositif, en termes de sensibilité, de sélectivité, de réversibilité et de stabilité dans le temps. Il est difficile pour un matériau pur de répondre à l'ensemble de ces critères. Des matériaux dopés ou composites offrent la possibilité d'améliorer les différentes caractéristiques d'un capteur de gaz.

1.2. Comparaison entre les différents capteurs de gaz : Atouts et limitations

Les performances d'un capteur de gaz s'évaluent grâce à ses six principales caractéristiques : les 3 « S » : Sensibilité, Sélectivité et Stabilité mais aussi la réversibilité, le temps de réponse et la reproductibilité. Les principaux facteurs agissant sur ces performances sont de plusieurs niveaux :

- Au niveau technologique :

Miniaturisation, matériau, structure et morphologie de la couche sensible agiront essentiellement sur la sensibilité, la stabilité, la reproductibilité et le temps de réponse. La combinaison de différents matériaux chimiquement sensibles pourront être utilisés pour la détection mais aussi pour du filtrage pour une meilleure sélectivité.

- Au niveau mode de fonctionnement :

La température de fonctionnement est un facteur essentiel pour catalyser les réactions physico-chimiques entre le matériau sensible et le gaz. Une excitation par illumination par UV peut également servir de catalyseur de réaction. C'est la sensibilité du capteur qui sera alors modulée.

- Au niveau traitement du signal :

Les différentes techniques d'acquisition et de traitement des données issues du capteur permettront d'exacerber une meilleure sélectivité. Par ailleurs, le traitement numérique des

données permet aussi d'augmenter le rapport signal sur bruit et d'effacer certaines dérives d'offset intrinsèques au capteur.

Au milieu des années 2000, les « Grand défis de la recherche » selon le forum international MNT Gas Sensor Forum (Déc.2006) étaient les suivants :

- La caractérisation de COV à l'intérieur et la qualité de l'air de l'habitacle automobile.
- L'identification des gaz expirés pour l'analyse médicale (mesure des variations anormales des marqueurs gazeux de maladies).
- **L'amélioration de la sélectivité et de la stabilité pour les capteurs de gaz semi-conducteurs**
- Une méthodologie d'optimisation combinatoire des matériaux de détection.
- Des **MEMS intégrés en utilisant des réseaux de capteurs** (combinaison des optima de détection).
- La détection de gaz à température ambiante avec les techniques optiques (mi-IR et UV), des sources de lumière accordables.

•les principales caractéristiques des capteurs de Gaz

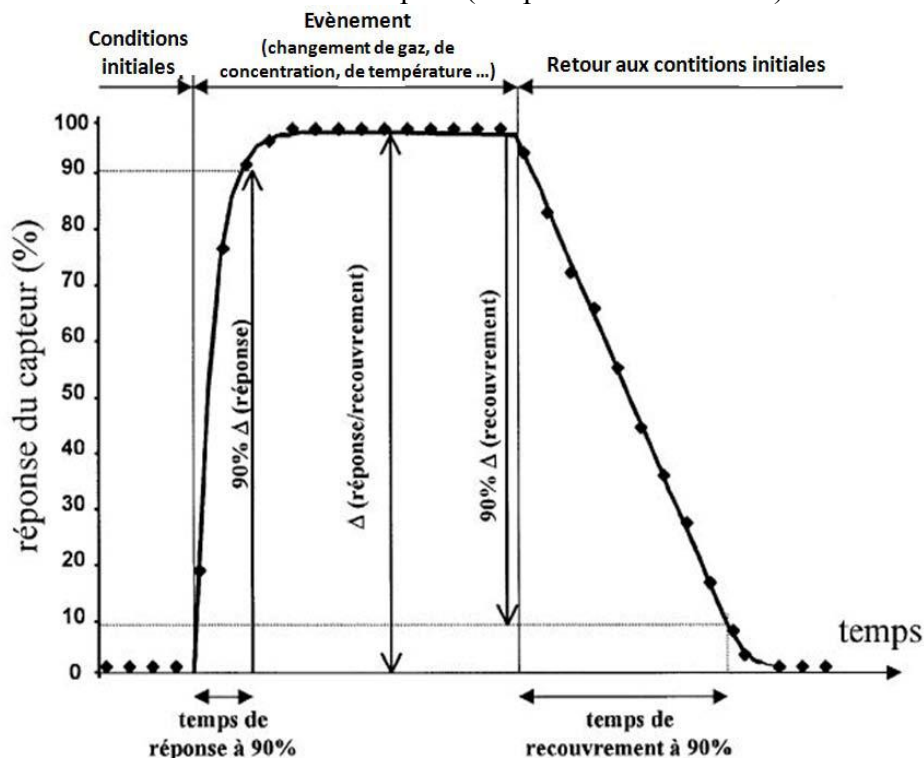
Sensibilité : variation d'une grandeur physique caractérisant le matériau sensible (Conductivité par exemple) avec la concentration en gaz. Cette sensibilité devra être associée à une dynamique importante de la concentration.

Sélectivité : elle caractérise la capacité du matériau sensible à pouvoir isoler l'action d'un gaz parmi certains autres gaz interférents.

Stabilité : conditionne tout le traitement de l'information possible en aval du capteur. Le signal ne doit pas dériver dans le temps afin que le traitement de l'information soit correct.

Réversibilité : caractérise le retour à l'état initial de la réponse après disparition du gaz détecté.

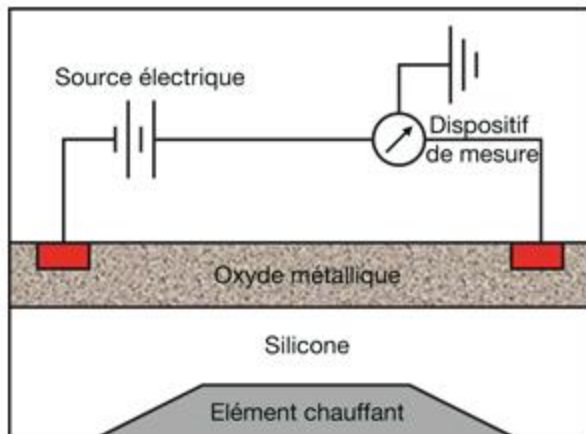
Temps de réponse et de recouvrement : Il s'agit de quantifier le temps que met le capteur à réagir à un évènement (temps de réponse) et le temps mis pour revenir dans la configuration initiale une fois l'évènement disparu (temps de recouvrement).



Il est important de savoir que la mise au point d'un capteur passe d'abord par le choix du matériau le constituant et sa réponse vis-à-vis de l'environnement en contact.

Dans le domaine de la détection gazeuse, les matériaux à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs sont très utilisés car l'adsorption d'un gaz à la surface de ces oxydes provoque des variations de propriétés électriques. Les premières études sur ce type de matériaux ont été effectuées dans les années 50 pour montrer l'effet de l'interaction solide gaz sur les propriétés semi-conductrices. Suite à ces travaux, de nombreuses recherches ont été menées sur les oxydes métalliques pour que ces résultats soient exploités et appliqués à la détection gazeuse.

Capteur à semi-conducteurs



Dans la fabrication des puces électroniques. L'absorption du prélèvement de gaz sur la surface d'oxyde, suivie de l'oxydation catalytique, entraîne un changement de la résistance électrique du matériau d'oxyde et peut être associée à la concentration de gaz prélevée. La surface du capteur est chauffée à une température constante d'environ 200 à 250 °C afin d'accélérer la réaction et de réduire les effets des variations de température ambiante. Cette température élevée de fonctionnement permet aussi (indirectement) d'éliminer les effets perturbateurs de l'humidité.

Les capteurs à semi-conducteurs sont simples, plutôt robustes et peuvent être extrêmement sensibles. Utiles en détection de sulfure d'hydrogène gazeux, ils sont couramment employés pour la fabrication de détecteurs de gaz domestiques à bas prix. Cependant, ils se sont révélés relativement peu fiables dans les applications industrielles, en raison de leur trop grande diversification en termes de gaz détectés et de leur sensibilité aux changements de température atmosphérique et aux variations hygrométriques. Ils doivent également être vérifiés plus fréquemment que les autres types de capteurs. En effet, à moins d'être régulièrement contrôlés à l'aide d'un mélange gazeux, ils perdent progressivement en sensibilité (« s'endorment ») et leur réponse, ainsi que leur récupération, sont ralenties dès qu'un excès de gaz survient.

Le Tableau 1 résume une comparaison des principales caractéristiques des sept familles de capteurs de gaz les plus répandus. On peut citer par exemple, les capteurs basés sur l'absorption infrarouge qui sont les plus utilisés dans les systèmes de sécurité et pour des analyseurs de gaz haute précision. Malheureusement, ces dispositifs restent encore aujourd'hui, bien que miniaturisés, encombrants, gourmands en énergie et onéreux. Par ailleurs, il y a les capteurs basés sur la variation de conductivité d'un semi-conducteur, très

répandus dans les applications automobiles et grand public pour leur faible coût et leurs performances acceptables pour des détecteurs « simples ».

TABLEAU 1 : COMPARAISON DES PERFORMANCES DE DIFFERENTS TYPES DE CAPTEURS DE GAZ

Principales Caractéristiques	Familles de capteurs de gaz						
	Semi conducteur (MOX, FET)	Combustion catalytique (Pellistors CC)	Piézoélect. (SAW, BAW, QMB)	Electro chimique	Conduct. thermique (Pellistors CT)	Absorption infrarouge (IR, NDIR)	Photo ionisation (PID)
Sensibilité	++	+	+++	+	--	+++	++
Précision	+	+	++	+	+	+++	++
Sélectivité	-	--	-	+	--	++	-
Temps de réponse	++	+	+	-	+	-	+
Stabilité	-	-	+	--	-	+	+
Robustesse	+	+	-	--	+	++	+
Consommation énergie	++	-	-	-	-	--	--
Coût	++	++	-	+	+	--	-
Intégrabilité (pour un système portable)	++	+	+	-	+	--	++

-- Performance Très Faible ; - Faible ; + Bonne ; ++ Très Bonne

D'après ce tableau simplifié, nous pouvons d'ores et déjà constater que d'une part, il n'y a pas de technologie « révolutionnaire » avec toutes les caractéristiques positives, et d'autre part que certaines caractéristiques comme la sélectivité, la stabilité, la consommation d'énergie et le coût, sont des verrous pour la plupart des technologies.

Malgré leur manque de sélectivité, et de stabilité à long terme, les capteurs de gaz à semi-conducteur, commercialisés depuis 1968 et très répandus, présentent beaucoup d'avantages (prix, portabilité, sensibilité, temps de réponse, ...). Ce sont surtout les applications nécessitant un système miniature, intégré et bas coût qui présentent un intérêt important pour leur développement.

Pour ces mêmes avantages, ces capteurs de gaz semi-conducteurs font l'objet d'une attention particulière aussi bien en recherche qu'au niveau industriel. Cependant, certains points bloquant restent problématiques (comme la sélectivité) et empêchent d'atteindre les performances souhaitées avec ces systèmes.

Le Tableau 2 référence les principales applications des capteurs de gaz à base de semi-conducteurs, avec quelques constructeurs et les domaines concernés. Il y a beaucoup d'utilisations possibles, de domaines concernés et les sociétés sont de plus en plus nombreuses compte tenu du fort engouement pour la détection, le contrôle et la mesure des gaz environnants.

TABEAU 2 PRINCIPALES REALISATIONS INDUSTRIELLES DES CAPTEURS A SEMICONDUCTEUR

Applications	Gamme de concentration	Sociétés	Domaines
Gaz combustibles	0 à LIE ¹ (5 % vol. pour CH ₄)	Figaro, Capteur	Industrie
Gaz toxiques	NH ₃ : 0 à 100 ppm vol. H ₂ S : 0 à 100 ppm vol.	Figaro, Capteur, UST	Environnement, Industrie
Monoxyde de Carbone (CO)	0 à 1 % vol. ou 0 à 1 000 ppm vol.	Figaro, Microsens, Capteur	Industrie, Automobile, Environnement, Habitat
Contrôle de combustion		Sochinor, Steinel	Industrie
Incendie et protection électrique		Sochinor	Industrie
NO _x dans les combustions	0 à 100 ppm vol.	UST, Sochinor	Environnement, Automobile
Ozone dans l'air ambiant	0 à 1 ppm vol.	Capteur, UST, Steinel, MiCS, Sochinor	Environnement
Éthanol	0 à 10 000 ppm vol.	MiCS, Capteur, Figaro, Sochinor	Industrie
Détection d'Oxygène	0 à 5 % vol.	Steinel, Sochinor	Industrie, Médical
¹ LIE : Limite Inférieure d'Explosibilité			

2. RISQUES LIES A LA PRESENCE DE GAZ

Les risques liés à la présence de gaz sont de trois types, le risque d'ANOXIE (manque d'oxygène), le risque TOXIQUE (présence d'un gaz toxique pour l'homme) et le risque EXPLOSIF (présence d'un mélange explosif). Donc le développement des capteurs de gaz présente plusieurs intérêts dont le plus important est la sécurité. Pouvoir éviter le contact avec une espèce nocive ou explosive est bien le mot d'ordre des premières manifestations ou applications pour détecter les gaz.

Ainsi, parmi ces multiples applications, nous pouvons citer :

- Les industries qui ont besoin de se sécuriser contre les fuites des produits volatiles qu'elles utilisent ou encore contre les incendies.
- Le développement de systèmes de contrôle de procédés.
- Le domaine militaire ou de sécurité intérieure qui s'intéresse particulièrement à la présence ou non de gaz explosifs, d'armes chimiques comme le sarin,
- Enfin, le domaine automobile souhaite intégrer ce type de capteurs pour :

- o Protéger l'habitacle contre les gaz extérieurs nuisibles (échappement, COV) ou simplement désagréables.
- o Contrôler le moteur avec une optimisation du mélange gazeux dans la chambre de combustion.
- o Contrôler la qualité des carburants, soumis à des normes de plus en plus restrictives.

Il existe aussi des applications de confort comme le détecteur de mauvaise haleine ou de mauvaise odeur. Les objectifs environnementaux et la lutte contre la pollution, avec la protection de la couche d'ozone et la surveillance de l'émission des gaz à effet de serre représentent les applications les plus visées de nos jours. Les listes des applications (sécurité, contrôle, analyse, confort, ...) et domaines d'applications (pharmacie, cosmétique, chimie, pétrochimie, environnement, sécurité, militaire, médical, automobile, domotique, ...) sont donc très longues traduisant le grand intérêt pour le développement des capteurs de gaz.

Quelques exemples d'applications que peuvent remplir des capteurs de gaz au quotidien. Dans une maison, les capteurs de gaz peuvent prévenir des fuites de canalisation ou de bouteille. Ils peuvent être utilisés dans les ventilations ou les climatiseurs pour contrôler la qualité de l'air. Le contrôle de la cuisson des aliments dans un four ou encore la mesure de l'humidité pour savoir si un vêtement est sec constituent d'autres applications possibles.

La majorité de ces applications visées sont des applications de type détecteur. Le développement de ces systèmes comportent généralement un capteur miniature, bas coût et performant. C'est ce qui motive la recherche actuelle. En effet, la miniaturisation est importante pour pouvoir « embarquer » facilement les systèmes autonomes de plus en plus distribués en réseau. Le prix de revient est bien sur un facteur important. Il sera déterminant pour le développement « Marketing » de ces capteurs. La quête de la performance est dans le but de fiabiliser les informations obtenues par ces capteurs qui doivent rester à faible coût.

↳ Gaz asphyxiants, inertes et non inertes

Tous les gaz contenant moins de 20% d'oxygène sont asphyxiants. Les premiers signes d'asphyxie (perte de connaissance ou de motricité) apparaissent dès que la teneur en oxygène est inférieure à 16%. Des pertes de connaissance pouvant conduire jusqu'à la mort sont observées au-dessous de 8%. La perte de connaissance peut être immédiate et sans signe annonciateur.

Le risque d'asphyxie peut se produire en cas de fuite dans une atmosphère confinée ou d'inhalation directe par erreur suite à une confusion ou une interversion entre gaz. Un gaz à l'état liquide s'évapore rapidement et conduit à une expansion de volume considérable qui peut générer une atmosphère saturée en gaz asphyxiant. Les gaz inertes sont des gaz non comburants, ininflammables, non toxiques et non corrosifs, mais qui diluent ou remplacent l'oxygène normalement présent dans l'air, d'où leur caractère asphyxiant. Ils sont le plus souvent indétectables à l'odorat et on peut les inhaler sans en avoir conscience. Les gaz inertes concernés par le risque d'asphyxie sont notamment l'azote, le dioxyde de carbone, l'hélium (He), l'argon (Ar), le xénon (Xe). Les mélanges composés de ces gaz sont tous asphyxiants.

=> Cas particulier du dioxyde de carbone :

Une concentration de 2% de dioxyde de carbone gazeux provoque une baisse de vigilance, et à 7%, des difficultés respiratoires apparaissent, avec risque d'arrêt respiratoire. Le risque peut notamment se présenter dans les locaux où se trouvent des congélateurs de laboratoire fonctionnant avec ce gaz ou des formes solides de ce gaz (carboglace).

Les gaz non inertes concernés par le risque d'asphyxie comprennent notamment le protoxyde d'azote et le monoxyde d'azote (NO) dilué dans l'azote.

Précautions générales relatives au risque d'asphyxie :

- La teneur en oxygène dans les locaux doit être comprise entre 20% et 23%.
- L'aération du local de stockage ou d'utilisation est indispensable. Une attention particulière devra être portée aux gaz plus lourds que l'air qui s'accumulent dans les points bas sur les gaz plus lourds ou plus légers que l'air). Une autre situation de risque est celle de la conservation à trop basse température du mélange protoxyde d'azote-oxygène.

↳ Gaz comburants et Gaz combustibles – inflammables

- Gaz comburants

Ils permettent et accélèrent la combustion, en réagissant vivement avec les matières combustibles (papiers, tissus, plastiques, produits gras, bois, etc...). Les gaz concernés sont notamment l'oxygène, le protoxyde d'azote (pour ce gaz, ce caractère n'apparaît qu'à très haute température seulement), le mélange protoxyde d'azote-oxygène.

=> Cas particuliers du protoxyde d'azote et du mélange protoxyde d'azote-oxygène :

Le protoxyde d'azote est un gaz instable et comburant à très haute température seulement, car il se décompose en fournissant notamment de l'oxygène.

Le protoxyde d'azote peut former des mélanges explosifs en association avec des gaz ou des vapeurs d'anesthésiques inflammables, en présence d'oxygène ou d'air, et des vapeurs nitreuses toxiques en cas d'incendie.

- Gaz combustibles (inflammables)

Un gaz est inflammable s'il est susceptible de s'enflammer à 20°C et à pression atmosphérique. Il brûle ou explose en présence d'air (ou d'un comburant) et d'une source d'énergie (chaleur, flamme, étincelles, ...). Les gaz de laboratoire tels que l'hydrogène, l'acétylène, le propane sont inflammables. Aucun gaz à usage médical n'est concerné.

Précautions générales relatives au risque d'incendie et d'explosion

- Si l'aération du local de stockage est indispensable, la propreté du lieu de stockage est nécessaire pour réduire les risques d'inflammation. Aucune substance inflammable ne doit être présente. Toute source de feu est à proscrire : moteur, étincelles, circuit électrique, cigarette, flamme nue, et fumer à proximité est interdit.
- La température du local ne doit pas excéder 50°C.
- Des appareils de lutte contre l'incendie sont présents et en bon état de fonctionnement. Ils sont à vérifier périodiquement.

↳ Gaz toxiques

Les gaz toxiques, au sens de la réglementation sur les matières dangereuses, ne concernent pas les gaz à usage médical mais des gaz à usage technique tels que le monoxyde de carbone et le chlore utilisés dans les laboratoires. Ils nécessitent des précautions très particulières notamment en raison des risques de fuite.

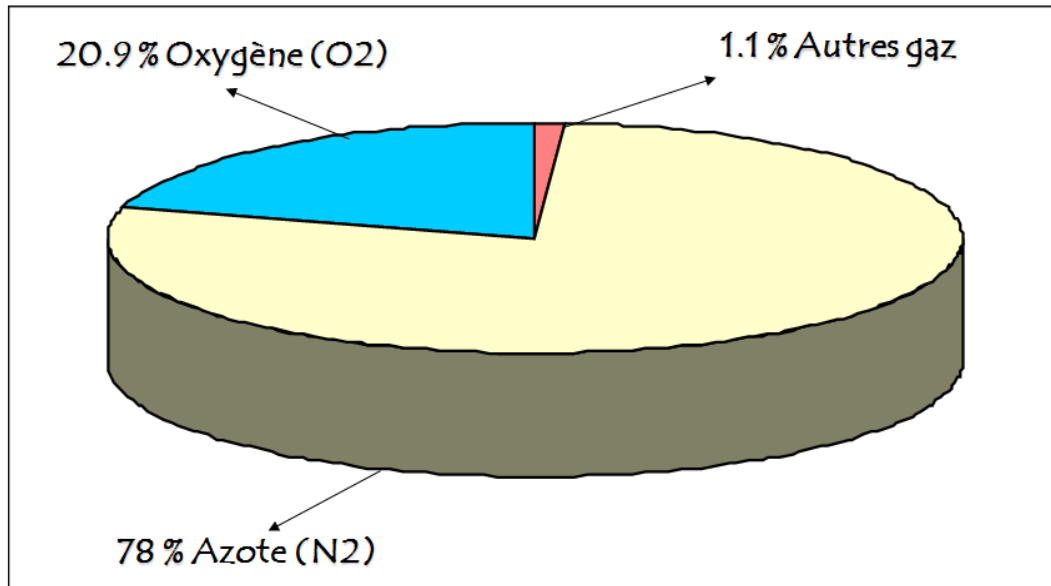
Précautions générales relatives au risque toxique

- Lire l'étiquette pour identifier correctement le gaz contenu dans la bouteille afin d'éviter les confusions.

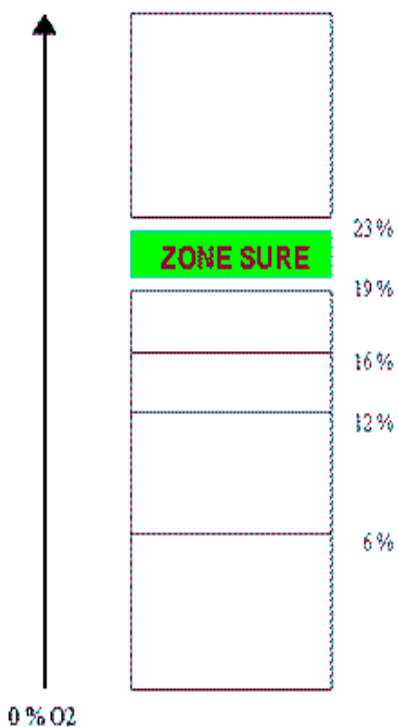
2.1. Les atouts environnementaux d'anoxie

L'air est composé principalement d'azote et d'oxygène dans des proportions très précises. La diminution du taux d'oxygène, due à une augmentation du taux d'un autre composé présent ou pas dans la composition de base de l'air, entraîne le RISQUE D'ANOXIE.

Composition de l'air



100 % Vol O₂ dans l'air



La zone sûre est comprise dans une fourchette allant de 19 à 23 % d'oxygène.

En delà de 19 % d'oxygène des troubles sont décelables, et en delà de 17 % d'oxygène des troubles graves apparaissent.

de 19 à 23 % d'O2	Niveau normal d'oxygène
de 16 à 19% d'O2	Difficultés respiratoires, vomissements, vertiges, nausées,
de 12 à 16% d'O2	Perte de connaissance
< à 12% d'O2	Perte de connaissance entraînant la mort immédiate

2.2. Les risques de toxicités et explosifs

Quelques définitions :

Unité de mesure ppm: Partie par million 10 000 ppm = 1 % VOL.

VLE Valeur limite d'exposition sur une durée maximum de 15 minutes.

VME Valeur moyenne d'exposition sur une durée de 8 heures.

VME, VLE Exemples:

Noms	Formule	VLE en ppm	VME en ppm
Acide chlorhydrique	HCl	5	
Acide cyanhydrique	HCN	10	2
Ammoniac	NH3	50	25
Chlore	Cl2	1	
Dioxyde d'azote	NO2	3	
Dioxyde de carbone	CO2	3%	0,5%
Dioxyde de soufre	SO2	5	2
Hydrogène sulfuré	H2S	10	5
Oxyde d'azote	NO		25
Monoxyde de carbone	CO	50	35
Ozone	O3	0,2	0,1

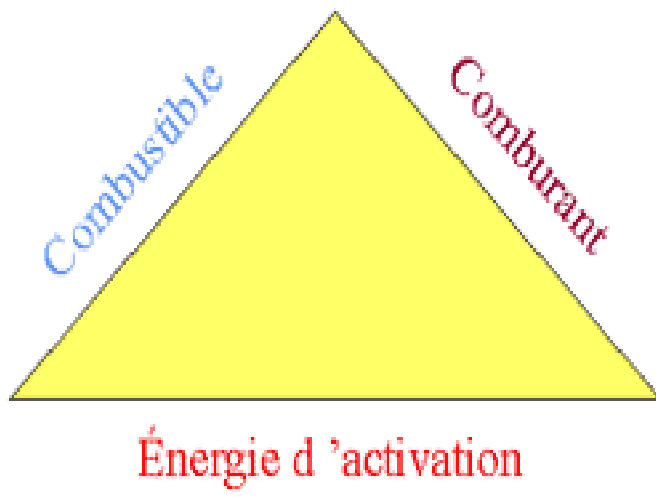
Risques toxiques Exemples :

Noms	Où le trouve-t-on?	Caractéristiques physico-chimiques	Toxicité
Ammoniac	Fabrication des engrais, installations frigorifiques, industrie des fibres textiles, du papier...	Incolore à odeur piquante, soluble dans l'eau, densité 0,6	Irritation des muqueuses oculaires et respiratoires, détresse respiratoire, brûlures cutanées...
Chlore Cl2	Affinage des métaux, papèterie, textile, traitement des eaux, matière première pour la synthèse de	Gaz jaune verdâtre, odeur piquante, densité 2,5	Irritation des muqueuses, brûlures, nausées, arrêt respiratoire...

	composés organiques et minéraux...		
Dioxyde de carbone CO ₂	Sources naturelles, fermentations, putréfaction,	Incolore, inodore, densité 1,5	Difficultés respiratoires, perte de connaissance...
Hydrogène sulfuré H ₂ S	Activité pétrolière, chimique, traitement des eaux	Incolore, odeur d'œuf pourri à très faible teneur (1ppm), densité 1,19	Irritation oculaire, vertiges, nausées, perte de connaissance
Monoxyde de carbone CO	Industrie métallurgique, synthèses chimiques, moteurs à explosion, chauffages domestique	Incolore, inodore, densité 0,97	Le CO se fixe sur l'hémoglobine à la place de l'oxygène. Chronique: Maux de tête, vertiges, asthénie Aiguë: Paralysie, coma, décès

❖ Le Risque explosif

Le processus de combustion est une réaction chimique d'oxydation d'un combustible par un comburant. Cette réaction nécessite une source d'énergie.



Combustible: Matière capable de se consumer.

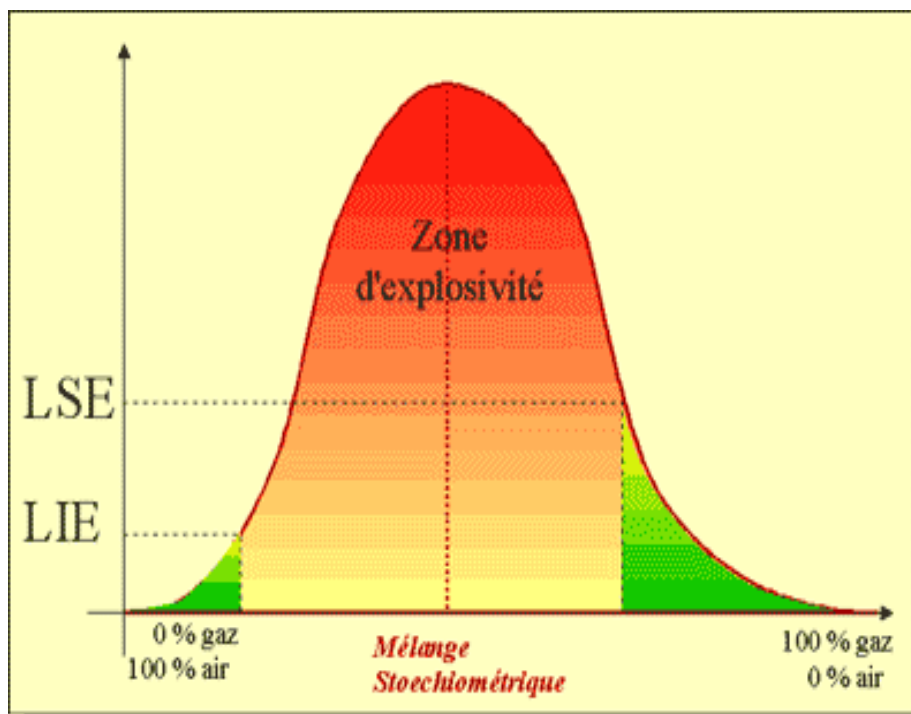
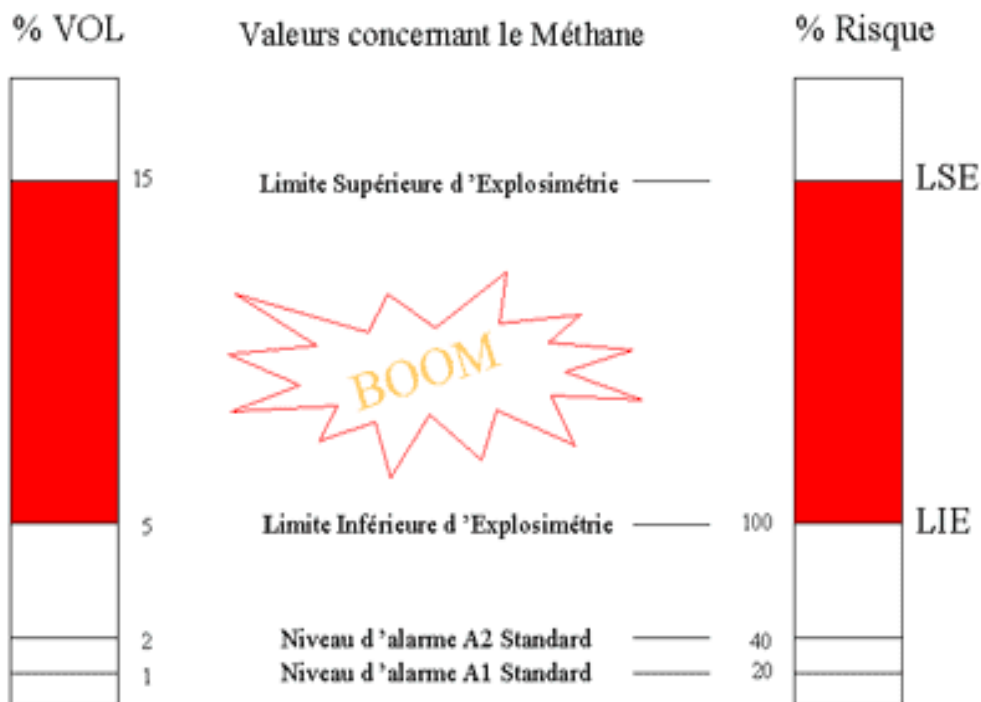
Comburant: Corps permettant la combustion en se combinant au combustible (Ex: O₂, peroxydes...).

Énergie d'activation: Énergie nécessaire au déclenchement de la réaction chimique de combustion.

Définitions:

LIE: C'est la concentration en volume d'un gaz, à partir de laquelle il peut être enflammé.

LSE: C'est la concentration maximale en volume d'un gaz, au dessus de laquelle il ne peut être enflammé.



CONCLUSION

Ce rapport présente les différentes technologies de détection des gaz dangereux pour l'homme et l'environnement actuellement sur le marché. Il identifie les avantages et les inconvénients de ces différentes technologies pour permettre à l'utilisateur de faire un choix en fonction de son contexte d'utilisation. Beaucoup d'applications utilisent ce genre de détecteur, mais leur développement nécessite l'amélioration de leurs performances. Côté industriel, le marché

global des capteurs chimiques connaît une très forte progression (+9,6%/an) depuis la fin des années 2000 avec un volume de 15 milliards de dollars en 2010. Concernant le marché pour les équipements de détection de gaz évalué dans un rapport récent de Global Industry Analysts Inc., il est estimé à 1,24 milliards de dollars US en 2008 et devrait atteindre 1,5 milliards de dollars en 2012. Ce marché, en constante évolution depuis le début des années 90 (Figure 2), est partagé en grande partie entre l'Amérique du Nord (USA et Canada) et l'Europe. Ceci étant, avec la rapide industrialisation de pays émergents asiatiques et sud-américains, ce marché promet un essor spectaculaire surtout avec la forte demande due aux préoccupations de notre temps en matière d'environnement, de sécurité et de contrôle des procédés. Ces dispositifs de détection offrent potentiellement des applications dans les principaux domaines qui sont le transport, l'environnement, la santé, l'industrie et l'agroalimentaire.

Il existe toutefois différentes voies de recherche comme la voie technologique pour chercher de nouveaux matériaux sensibles ou de nouvelles plateformes chauffantes plus stables et adaptées à de plus hautes températures.

BIBLIOGRAPHIE

- ☞ MENINI Philippe, 2011, *habilitation à diriger des recherches*, Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du C.N.R.S (de l'Université Paul Sabatier de Toulouse).
- ☞ DEBUY Véronique, KASPRZYCKI Sabine, LEPINE Nicolas, et BOUCHET Sébastien, 2009, *Formalisation du savoir et des outils dans le domaine des risques majeurs (DRA-76)*, Ministère de l'Écologie du Développement et de l'Aménagement Durables, INERIS.
- ☞ H.HALLIL, P.MENINI, 2009, *Nouveau détecteur de gaz à partir d'un résonateur hyperfréquence à modes de galerie*, Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (de l'Université Paul Sabatier de Toulouse).
- ☞ G. BLASQUEZ, P. PONS, P.MENINI, X.CHAUFFLEUR, P.DONDON, C.ZARDINI, 1995, *Capteur de pression et de température pour applications automobile*, Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (de l'Université Paul Sabatier de Toulouse).
- ☞ Science, Technologies & Services Ltd, Medical and Laboratories Equipment, http://www.romguide.co.il/020_Eng/Supplier_Eng.aspx?Supplier=872_S.T.S.+Science%2C+Technologies+%26+Services+Ltd, 28/09/2012.
- ☞ Arthur VALLERON, 2011, *Etude et optimisation de capteurs de gaz a base de dioxyde d'étain (sno2) en conditions d'une ligne d'échappement automobile*, Ecole Nationale Supérieure des Mines(Saint-Etienne).
- ☞ *Global Industry Analysts Inc.*, "Worldwide Market for Gas Detection Equipment Exceeds \$1.24 Billion", <http://community.newequipment.com/forums/permalink/30220/30220/ShowThread.aspx#30220>, 21/10/2012.