



HAL
open science

Outils numériques et technologiques pour l'analyse de la qualité de l'air intérieur

William César

► **To cite this version:**

William César. Outils numériques et technologiques pour l'analyse de la qualité de l'air intérieur. Autre. Université Paris-Est, 2014. Français. NNT : 2014PEST1010 . tel-01124219

HAL Id: tel-01124219

<https://theses.hal.science/tel-01124219v1>

Submitted on 6 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Outils numériques et technologiques pour l'analyse de la
qualité de l'air intérieur**

Micro-chromatographes et modèles inverses pour la reconstruction de paramètres
liés à la qualité de l'air

Thèse co-dirigée par Frédéric BOURQUIN et Dan ANGELESCU

préparée à l'IFSTTAR Marne-la-Vallée et à ESIEE-Paris

soutenue le 5 mars 2014

Jury :

| | | | |
|----------------------|------------------------|---|---|
| <i>Rapporteurs :</i> | Michel CABANE | - | Université Pierre et Marie Curie, LATMOS |
| | Christian INARD | - | Université de La Rochelle, LaSIE |
| <i>Examineurs :</i> | Tarik BOUROUINA | - | Université Paris-Est, ESIEE-Paris, ESYCOM |
| | Alain SEMPEY | - | Université de Bordeaux, I2M |
| <i>Directeurs :</i> | Frédéric BOURQUIN | - | Université Paris-Est, IFSTTAR |
| | Dan ANGELESCU | - | Université Paris-Est, ESIEE-Paris, ESYCOM |
| <i>Encadrant :</i> | Alexandre NASSIOPOULOS | - | Université Nantes Angers Le Mans, IFSTTAR |

Remerciements

Cette thèse a été effectuée en co-direction entre le Laboratoire d'Instrumentation, Simulation et Informatique Scientifique (Lisis) du département COSYS de l'IFSTTAR Marne-la-Vallée et le laboratoire d'Electronique, Système de Communications et Microsystèmes (ESYCOM), au département SEN d'ESIEE-Paris.

Mes premiers remerciements s'adressent à mes directeurs, M. Frédéric Bourquin pour son accueil, son optimisme et son encadrement scientifique rigoureux, ainsi que M. Dan Angelescu pour ses innombrables conseils et son suivi de qualité. Je vous remercie sincèrement pour l'opportunité que vous m'avez offerte.

Je souhaite particulièrement remercier mon conseiller d'études M. Alexandre Nassiopoulos pour avoir toujours su répondre à mes interrogations avec beaucoup de sérieux, pour sa modestie, son accueil à Nantes et pour les nombreuses discussions intéressantes que l'on a pu avoir.

Je remercie également M. Michel Cabane et M. Christian Inard pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de rapporter sur ma thèse, ainsi que M. Alain Sempey pour avoir accepté de faire partie du jury. Je souhaite également exprimer ma gratitude à M. Tarik Bourouina pour avoir bien voulu faire partie du jury ainsi que pour les nombreux conseils qu'il m'a donné.

Je garde un excellent souvenir de la collaboration avec l'équipe du LNE, et je souhaite en particulier remercier M. Christophe Sutour et Mme. Claire Kaiser pour leur expertise, leur gentillesse, leur disponibilité, pour m'avoir dépanné de multiples fois et pour m'avoir fait découvrir certaines vidéos très instructives. J'adresse également mes remerciements à M. Frédéric Flourens avec qui nous avons collaboré sur le projet.

Je ne peux pas ne pas remercier tous mes collègues des deux laboratoires avec qui j'ai eu le plaisir de collaborer ou d'échanger quelques discussions autour d'un café, d'un verre, sur le terrain ou au bord du bassin !

Je pense notamment à toute l'équipe des salles blanches de l'ESIEE (SMM) dirigée par chef M. Bruno Mercier, à savoir Sylvie, Lionel, Frédéric, Nicolas, Bruno, Serge, Pascal, ainsi que Dr Kamran en tant que guest star. Je pense également à Laurent, Farbod et Marie-Laure qui m'ont aidé maintes fois. Une pensée également pour les futurs docteurs Myline, Maïra, David, Marina, mais aussi pour les désormais heureux docteurs Julien, Jean-Roch, Kiran, Alexandre, Maurine et Sebastien avec qui, un jour où l'autre, nous avons pu nous lamenter et nous conforter sur notre condition de thésards dans le tourment. Remerciements spéciaux à Maximilien et Sébastien sans qui ces trois années n'auraient pas été ce qu'elles ont été. Ca n'est en effet pas sans un petit sourire en coin que je me remémore nos performances artistiques sur papy Chewbi, le chat qui feule, sittin' on... et autres facéties inavouables !

Côté IFSTTAR, je souhaite remercier M. François Derkx et Mme. Bérengère Lebental pour leurs encouragements, ainsi que Maddly, Dominique, Rachida, Julien, Cyril, Jean-Luc et tout le reste de l'équipe. J'espère que tout se passera bien pour les futurs docteurs Jordan, Antoine, Elias, Arnaud et Fulvio, qui ont tous été d'une très agréable et enrichissante compagnie.

Merci également à toute la Bande, qui se reconnaîtra, pour son soutien et pour avoir compris qu'il ne fallait pas trop me demander quand je devais rendre ma thèse :)

Enfin, je remercie chaleureusement ma famille pour son soutien, en particulier mes grands-parents, mes parents, Slü, Paul et ma soeur Dr. Flore qui a gagné la course à qui soutiendrait en premier !

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale | 3 |
| I Développement d'un micro-chromatographe | 11 |
| 1 Introduction à la micro-chromatographie | 13 |
| 1.1 Système de chromatographie en phase gazeuse | 13 |
| 1.2 Unités fonctionnelles | 14 |
| 1.2.1 Système d'injection | 14 |
| 1.2.2 Colonne de séparation | 15 |
| 1.2.3 Détecteur | 16 |
| 1.3 De la chromatographie classique à la micro-chromatographie | 17 |
| 1.4 Objectifs initiaux | 18 |
| 2 Etat de l'art en micro-chromatographie | 21 |
| 2.1 Colonnes de séparation | 21 |
| 2.2 Détecteurs | 22 |
| 2.2.1 Transducteurs exploitant un matériau adsorbant | 22 |
| 2.2.2 Détecteurs classiques intégrés | 24 |
| 2.3 Autres unités | 25 |
| 2.3.1 Injecteur | 25 |
| 2.3.2 Préconcentrateur | 25 |
| 2.3.3 Micro pompe | 26 |
| 2.4 Systèmes complets | 27 |
| 3 Conception d'éléments micro-usinés | 29 |
| 3.1 Les procédés de fabrication MEMS | 29 |
| 3.1.1 Photolithographie : utilisation de masques pour définir les géométries | 30 |
| 3.1.2 Dépôt et croissance de couches minces | 30 |
| 3.1.3 Gravure | 31 |
| 3.1.4 Lift-off | 32 |
| 3.1.5 Soudure | 32 |
| 3.1.6 Découpe | 33 |
| 3.2 Micro-colonnes de séparation | 33 |
| 3.2.1 Conception | 33 |
| 3.2.2 Fabrication | 35 |
| 3.2.3 Connectique micro-fluidique | 38 |
| 3.2.4 Remplissage | 38 |
| 3.2.5 Caractérisation | 41 |
| 3.3 Détecteur TCD | 51 |
| 3.3.1 Principe de fonctionnement : l'équilibre thermique | 51 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 3.3.2 | Conception | 53 |
| 3.3.3 | Connectique microfluidique | 55 |
| 3.3.4 | Fabrication | 56 |
| 3.3.5 | Conditionnement électronique | 59 |
| 3.3.6 | Linéarité du détecteur : réponse en concentration | 62 |
| 3.3.7 | Sensibilité au débit | 64 |
| 4 | Elaboration d'un système complet de micro-chromatographie | 69 |
| 4.1 | Éléments du système | 69 |
| 4.2 | Interface de contrôle | 71 |
| 4.3 | Calibration du débit | 72 |
| 4.4 | Caractérisation | 73 |
| 4.4.1 | Temps de rétention | 74 |
| 4.4.2 | Influence de la température du détecteur | 75 |
| 4.4.3 | Influence du temps d'injection | 76 |
| II | Injections stochastiques pour l'amélioration des performances d'un micro-chromatographe | 81 |
| 5 | Introduction et état de l'art | 83 |
| 6 | Les M-séquences | 87 |
| 6.1 | Définitions et propriétés | 87 |
| 6.2 | Génération d'une M-séquence | 88 |
| 6.3 | Corrélation croisée entre deux M-séquences | 89 |
| 7 | Utilisation en chromatographie : injections en M-séquences | 91 |
| 7.1 | Avant-propos : linéarité du chromatographe | 91 |
| 7.1.1 | Linéarité de la colonne de séparation | 91 |
| 7.1.2 | Linéarité du détecteur | 92 |
| 7.2 | Traitement du signal et chromatographie | 92 |
| 7.2.1 | Le chromatographe vu comme un système linéaire | 92 |
| 7.2.2 | Cas d'une injection multiple | 93 |
| 7.3 | Injection en M-séquence | 93 |
| 7.3.1 | Signal d'injection | 93 |
| 7.3.2 | Discrétisation du signal | 94 |
| 7.3.3 | Récupération du signal d'origine | 95 |
| 7.4 | Influence d'une ligne de base | 96 |
| 8 | Injections en M-séquences pour l'amélioration du seuil de détection | 97 |
| 8.1 | Système bruité | 97 |
| 8.1.1 | Propriétés du bruit | 97 |
| 8.1.2 | Corrélation avec un signal réel | 98 |
| 8.2 | Amélioration du rapport signal sur bruit | 99 |

| | | |
|---|---|------------|
| 8.3 | Contribution des non-linéarités | 100 |
| 8.4 | Validation expérimentale | 101 |
| 8.4.1 | Essais avec un chromatographe classique | 101 |
| 8.4.2 | Essais avec une micro-colonne | 106 |
| 8.4.3 | Essais avec le micro-chromatographe | 108 |
| 9 | Injections en M-séquences pour une analyse continue moyennée | 111 |
| 9.1 | Cas d'un échantillon de composition variable | 111 |
| 9.2 | Calcul rapide de corrélation en temps réel | 112 |
| 9.3 | Observation expérimentale | 114 |
| 9.3.1 | Interface graphique | 114 |
| 9.3.2 | Exemple d'un cas où l'échantillon est changé | 115 |
| 10 | Injections en M-séquences pour une analyse multiple et parallèle | 117 |
| 10.1 | Etude théorique | 117 |
| 10.1.1 | Analyse simultanée de deux échantillons | 117 |
| 10.1.2 | Analyse simultanée de deux échantillons ou plus | 122 |
| 10.2 | Validation expérimentale pour deux échantillons | 123 |
| 10.2.1 | Avec un chromatographe classique | 123 |
| 10.2.2 | Avec une micro-colonne | 125 |
| 10.2.3 | Avec le micro-chromatographe | 126 |
| III Outils numériques pour la reconstruction de champs de polluants et de vitesses | | 131 |
| 11 | Modélisation de la dispersion de polluants dans le bâtiment | 133 |
| 11.1 | Modélisation numérique des phénomènes thermo-aérauliques du bâtiment : différentes échelles de modélisation | 133 |
| 11.1.1 | Modèles monozones | 133 |
| 11.1.2 | Modèles multizones | 134 |
| 11.1.3 | Modèles zonaux | 134 |
| 11.1.4 | Modèles CFD | 135 |
| 11.1.5 | Approche choisie dans ces travaux | 136 |
| 11.2 | Modèle d'écoulement : équations de Navier-Stokes | 136 |
| 11.2.1 | Forme générale utilisée dans le bâtiment | 136 |
| 11.2.2 | Formulation faible | 137 |
| 11.2.3 | Forme semi-discrète | 138 |
| 11.2.4 | Discrétisation temporelle : méthode des caractéristiques | 139 |
| 11.2.5 | Résolution par méthode des éléments finis | 139 |
| 11.2.6 | Exemple de résolution | 140 |
| 11.3 | Modélisation de la dispersion de polluants : équation d'advection-diffusion | 143 |
| 11.3.1 | Forme générale | 143 |
| 11.3.2 | Formulation variationnelle | 144 |
| 11.3.3 | Forme semi-discrète | 145 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 11.3.4 | Résolution par la méthode des éléments finis | 145 |
| 11.3.5 | Discrétisation temporelle | 145 |
| 11.3.6 | Condition de stabilité, limitations | 146 |
| 11.3.7 | Exemple de résolution | 147 |
| 12 | Méthodes inverses pour la reconstruction de données | 153 |
| 12.1 | Problème général | 153 |
| 12.2 | Méthodes de détermination de sources de polluants | 154 |
| 12.3 | Inverse généralisée et contrôle optimal | 156 |
| 12.3.1 | Inverse généralisée | 156 |
| 12.3.2 | Décomposition en valeurs singulières | 157 |
| 12.3.3 | Régularisation de Tikhonov | 159 |
| 12.3.4 | Système adjoint et condition d'optimalité | 159 |
| 12.4 | Méthode de résolution | 160 |
| 12.4.1 | Méthodes de résolution existantes | 160 |
| 12.4.2 | Méthode du gradient | 161 |
| 12.4.3 | Méthode du gradient conjugué à pas optimal | 161 |
| 12.4.4 | Résumé de l'algorithme de résolution | 162 |
| 12.5 | Modélisation de la mesure des micro-chromatographes | 162 |
| 13 | Reconstruction de sources | 165 |
| 13.1 | Avant-propos : difficulté de reconstruction d'une source quelconque sans informa- tion <i>a priori</i> | 165 |
| 13.2 | Reconstruction de l'intensité d'une source | 165 |
| 13.2.1 | Problème et définitions | 165 |
| 13.2.2 | Equation de sensibilité | 166 |
| 13.2.3 | Détermination du gradient par le problème adjoint | 167 |
| 13.2.4 | Application numérique | 169 |
| 13.3 | Reconstruction d'une source réduite | 174 |
| 13.3.1 | Projection de la source dans une base spatiale orthonormée | 174 |
| 13.3.2 | Problème et définitions | 175 |
| 13.3.3 | Equation de sensibilité | 175 |
| 13.3.4 | Détermination du gradient par le problème adjoint | 175 |
| 13.3.5 | Choix d'une base orthonormée | 176 |
| 13.3.6 | Application numérique | 176 |
| 13.4 | Conclusion | 181 |
| 14 | Reconstruction d'un champ de vitesses | 183 |
| 14.1 | Techniques de gaz traceur | 183 |
| 14.2 | Problème inverse de reconstruction d'un écoulement | 184 |
| 14.3 | Algorithme de Levenberg-Marquardt | 185 |
| 14.3.1 | Equation de sensibilité | 186 |
| 14.3.2 | Détermination du gradient par le problème adjoint | 187 |
| 14.4 | Approximation modale du champ de vitesse | 187 |
| 14.4.1 | Expression de la vitesse dans une base orthonormée | 187 |

| | | |
|---|--|------------|
| 14.4.2 | Sous-problèmes direct et inverse associés pour l’algorithme de Levenberg-Marquardt | 188 |
| 14.4.3 | Choix de la base orthonormée : calcul par POD | 188 |
| 14.5 | Applications numériques | 190 |
| 14.5.1 | Calcul d’une base POD par méthode des snapshots | 190 |
| 14.5.2 | Reconstruction d’un champ de vitesse sur un seul mode | 192 |
| 14.5.3 | Reconstruction d’un champ de vitesse sur une base POD | 193 |
| Conclusion et perspectives | | 199 |
| Bibliographie | | 203 |
| Annexes | | 220 |
| A Convolution et corrélation : définitions et propriétés | | 223 |
| A.1 | Cas général | 223 |
| A.1.1 | Produit de convolution | 223 |
| A.1.2 | Corrélation croisée | 223 |
| A.2 | Convolution et corrélation circulaires discrètes | 224 |
| A.2.1 | Convolution circulaire discrète | 224 |
| A.2.2 | Corrélation croisée circulaire discrète | 224 |
| A.2.3 | Propriétés | 224 |
| B Origine des équations de Navier-Stokes | | 225 |
| B.1 | Equations de Navier-Stokes | 225 |
| B.1.1 | Conservation de la quantité de mouvement | 225 |
| B.1.2 | Equation d’état | 226 |
| B.1.3 | Conservation de la masse | 226 |
| B.1.4 | Conditions aux limites | 226 |

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Après une brève présentation du contexte de l'étude, nous détaillons dans cette partie les enjeux économiques, environnementaux et sanitaires liés à la qualité de l'air intérieur. Nous montrons qu'il existe un réel besoin d'outils et de solutions opérationnelles pour le suivi de la qualité de l'air dans les bâtiments. Nous présentons pour finir les axes de recherche abordés dans cette thèse, visant à fournir des éléments de réponse à ce besoin.

Contexte général

L'être humain respire quotidiennement une moyenne de 12000 litres d'air au cours de 24000 cycles de respiration [Feher 2012]. Si nous pouvons subsister sans eau ni nourriture pendant plusieurs jours voire plusieurs semaines, la ventilation pulmonaire constitue notre besoin physiologique le plus critique puisque nous ne pourrions survivre que quelques minutes sans respirer. Pourtant, il s'agit de l'acte que nous faisons le plus naturellement du monde, sans même y penser. Ainsi nous inspirons inconsciemment et continûment tout polluant moléculaire ou particulaire en suspension dans l'air. Ces polluants interagissent avec notre organisme ; notre métabolisme les transforme, les assimile, les élimine ou les laisse s'accumuler, et ces réactions sont souvent cause de pathologies aiguës ou chroniques. Notre santé est ainsi directement liée à la qualité de l'air que nous respirons, en relation avec sa teneur en polluants.

La qualité de l'air extérieur est devenue une réelle préoccupation avec le développement de l'utilisation massive du charbon durant la révolution industrielle du 19^{ème} siècle, responsable d'une pollution particulièrement intense et visible. Aujourd'hui, de nombreuses mesures ont été mises en place afin de limiter les effets nuisibles de la pollution atmosphérique liée aux activités humaines, non seulement sur la santé publique mais aussi sur l'environnement. On peut par exemple citer pour preuve les contraintes d'émissions toujours plus strictes imposées aux fabricants de véhicules automobiles (norme européenne CE 715/2007) ou bien la création des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), telle qu'Airparif, chargées du suivi et de la prévision de la qualité de l'air. La pollution atmosphérique affecte l'environnement et nuit à l'ensemble de la population. C'est cette atteinte directe de l'espace public qui peut expliquer la médiatisation particulière de la qualité de l'air extérieur en dépit de la qualité de l'air intérieur.

Pourtant, nous passons en moyenne plus de 70% de notre temps dans des espaces clos, et un quart de la population française reste même plus de 19h par jour [INVS 2010] dans son logement. On se rend donc bien compte que la qualité de l'air intérieur, bien que difficile à évaluer du fait du caractère individuel de l'habitat, doit être une préoccupation majeure au même titre que la qualité de l'air extérieur. Cependant, les réglementations relatives à l'habitat actuellement en vigueur ont eu tendance à favoriser l'isolation thermique des bâtiments en défaveur de la qualité de l'air intérieur. La prise de conscience récente de ce défaut de réglementation a justifié la mise en oeuvre d'études internationales [Gordon 1999] et nationales [OQAI 2006] qui ont révélé l'état préoccupant de la qualité de l'air dans le parc immobilier français puisqu'il a été montré que l'air intérieur est souvent plus pollué que l'air extérieur. Ainsi, ce n'est que très récemment que le ministère de l'environnement a proposé un plan d'action visant à informer le grand public des enjeux liés à la qualité de l'air, mais également à favoriser le développement d'outils permettant d'assurer un suivi temps réel de la qualité de l'air intérieur [MEDDE 2013].

Les travaux exposés dans cette thèse s'inscrivent dans cet objectif. Nous présenterons le développement d'outils permettant un suivi de la qualité de l'air intérieur, depuis la création d'un capteur de petite taille permettant la détection de multiples polluants, en passant par l'élaboration de techniques de traitement du signal permettant l'amélioration de ses performances, jusqu'à l'élaboration de modèles numériques visant la cartographie des polluants à partir d'un ensemble de capteurs placés dans une pièce.

Des mesures d'économies d'énergie dans le bâtiment responsable du confinement de l'air intérieur

Eviter le gaspillage énergétique est une nécessité économique, écologique et sociale.

Si la consommation énergétique globale est stable en France depuis les années 2000 avec une consommation annuelle moyenne de 150 à 160 Mtep (méga-tonne équivalent pétrole), la facture énergétique a presque triplé pour atteindre 61,4 milliards d'euros en 2011 du fait de la hausse du prix du pétrole et du gaz naturel [ADEME 2012].

Cette hausse pèse non seulement sur l'économie, mais également sur le budget des ménages les plus modestes. En octobre 2013, une enquête de l'association *60 millions de consommateurs* portant sur 1002 individus a révélé qu'un tiers des ménages français avait eu du mal à payer sa facture d'énergie au cours des trois dernières années [Mediaprism 2013].

Le gaspillage de l'énergie a également un coût écologique. Les réserves d'énergies fossiles sont limitées, et malgré la transition écologique actuellement débattue à la suite du Grenelle de l'Environnement ([MEDDTL 2010b]) visant à augmenter la part d'énergies renouvelables, il est important de limiter les rejets inutiles de CO₂ accusés de provoquer le réchauffement climatique.

Les questions d'économies d'énergie concernent en particulier le secteur du bâtiment. L'ADEME rapporte en effet que celui-ci représente 44% de la dépense énergétique totale en 2011, ce qui en fait le secteur le plus gros consommateur d'énergie en France. Parmi ces 44%, le chauffage est le poste le plus important de dépense énergétique puisqu'il correspond à 62,1% de la consommation du résidentiel (Figure 1).

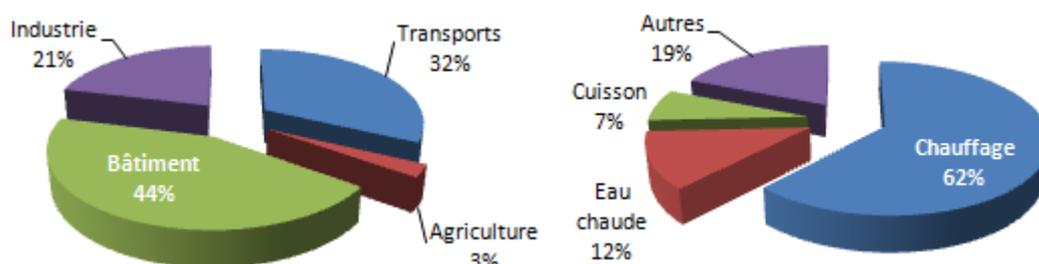


FIGURE 1 – Consommation d'énergie par secteurs d'activité (gauche) et part de ces consommations pour le secteur résidentiel, en France en 2011 (droite). [ADEME 2012].

La thermique du bâtiment représente alors un important gisement d'économies d'énergie. La rénovation, le renouvellement et l'expansion constante du parc immobilier (+41% en 30 ans) permettent une amélioration progressive des performances énergétiques du bâti grâce à l'amélioration des techniques d'isolation et de ventilation devant s'adapter à des normes de construction de plus en plus strictes. C'est ainsi que les "réglementations thermiques" qui se sont succédées depuis 1974, suite au premier choc pétrolier, ont visé à réduire toujours davantage la consommation énergétique du bâtiment.

Une nouveauté de la réglementation en vigueur (RT2012) est l'encadrement de la perméabilité à l'air du bâti nouveau [MEDDTL 2010a]. Tout bâtiment neuf doit en effet présenter un volume de fuite inférieur à 0,6m³ par heure et par mètre carré de surface au sol. Si l'étanchéification du bâti a ainsi été programmée, la question de la qualité de l'air intérieur n'a pas été suffisamment considérée car cela induit un confinement des polluants alors même que l'air intérieur est souvent plus pollué que l'air extérieur.

L'air intérieur souvent déjà pollué

Le ministère du logement a initié en 2001 la création de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) en vue de combler le manque d'information relative à la qualité de l'air intérieur du parc immobilier français. La France était alors en retard sur ce domaine puisque des enquêtes sur le sujet, telle que la campagne américaine NHEXAS [Gordon 1999], existaient déjà au niveau international depuis les années 90.

L'OQAI a publié en 2006 le rapport final d'une grande enquête nationale visant à faire état de la qualité de l'air dans les habitations françaises [OQAI 2006]. L'air de 567 résidences principales réparties dans toute la France a été analysé, ce qui a permis d'obtenir des informations détaillées tant sur les polluants présents que sur les conditions de confort (humidité, température, CO₂). La qualité du protocole expérimental (stratégie d'échantillonnage, pièces considérées, technologies de mesure) et la richesse des données ainsi extraites ont permis l'élaboration de statistiques précises, accompagnées notamment de mesures d'incertitudes et de reproductibilité, rendant les conclusions de l'enquête particulièrement fiables. Ainsi, à partir des quelques centaines de résidences sondées, c'est la qualité de l'air intérieur de tout le parc français, soit 24 672 135 logements, qui a pu être évaluée.

Cette enquête a en particulier permis la mise en évidence d'un phénomène alarmant : l'air intérieur est souvent plus pollué que l'air extérieur. Ce phénomène est représenté en Figure 2 où l'on voit que le benzène et le toluène, deux espèces chimiques cancérigènes, sont présents dans l'air intérieur à des concentrations bien plus élevées qu'à l'extérieur.

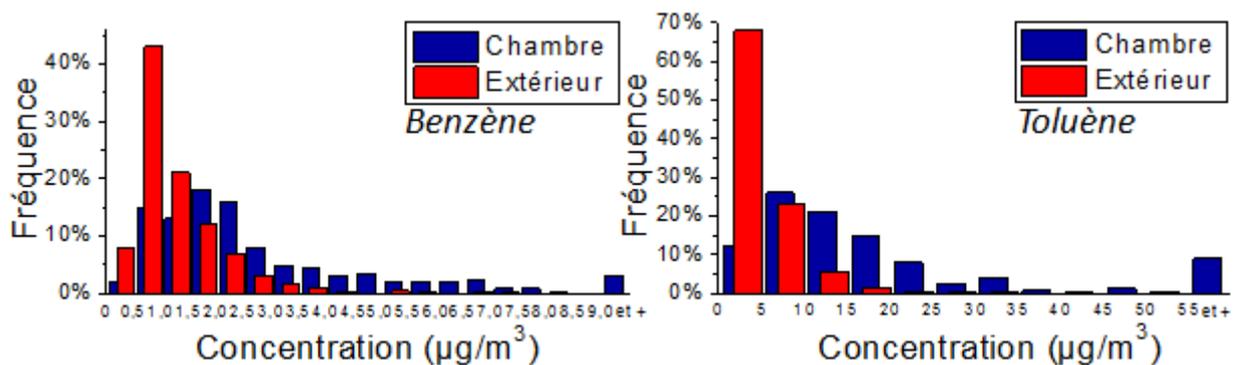


FIGURE 2 – Occurrence du benzène et du toluène à l'intérieur et à l'extérieur de l'habitat, pour différentes plages de concentrations. Données obtenues lors d'une campagne de mesure sur 567 habitations principales en 2006. Données de l'OQAI

Pourtant, alors même que le parc immobilier souffre d'une qualité d'air intérieur insatisfaisante, les mesures d'étanchéification de l'enveloppe imposées par la réglementation thermique semblent aggraver ce problème. En effet, le confinement de l'air est source d'inconfort pour l'utilisateur du fait de l'augmentation des teneurs en CO₂ et de l'humidité [Feng 2013]. Cela favorise également le développement de pathologies du bâtiment telles que le vieillissement des matériaux ou la prolifération biologique [Berger 2012]. Ces pathologies sont ensuite sources de rejets de polluants dans les espaces intérieurs, où ils ont tendance à s'accumuler.

Cela est réellement problématique car une exposition continue aux polluants peut s'avérer très grave, d'autant que les sources de polluants intérieurs peuvent être nombreuses.

Des polluants d'origine variée et cause d'affections diverses

Dans les années 70, l'apparition de pathologies inexplicables (irritations des yeux, de la gorge ou du nez, vertiges, fatigue, eczéma, maux de tête, etc.) affectant des personnes fréquentant les mêmes locaux ont donné lieu à l'invention d'un terme générique pour désigner les pathologies liées au bâtiment : le "syndrome des bâtiments malsains", ou SBS pour "Sick Building Syndrome" [EPA 1991]. Ces affections sont généralement bénignes, mais elles peuvent parfois être extrêmement gênantes comme dans le cas de l'asthme. Elles ont également tendance à diminuer les performances scolaires [Dor 2010] et faire baisser la productivité des employés. Une baisse de l'indice de productivité de 3% à 8% a ainsi été observée dans le cas où un individu présente de trois à cinq symptômes liés une mauvaise qualité d'air [Wyon 2004]. Dans le pire des cas, ces pathologies peuvent évoluer en tumeurs et provoquer la mort. Le cas de l'amiante est sans doute l'exemple le plus évocateur.

Dans ses études, l'OQAI a recensé des polluants intérieurs de nature diverse, tels que les composés organiques volatils (COVs), le monoxyde de carbone, des allergènes d'origine animale (protéines), des particules (fumée, pollen, poussière), des métaux lourds, des pesticides ainsi que des composés radioactifs. Ces différentes substances chimiques sont non seulement capables de provoquer un large éventail de réactions, mais leur mode d'action peut être extrêmement varié. Par exemple, si le tétrachloroéthylène peut provoquer des irritations des voies respiratoires et des vertiges, il peut également atteindre les reins, le cerveau, et provoquer des leucémies. Il est de plus capable de perturber le système endocrinien, et il est soupçonné de favoriser les troubles schizophréniques [Perrin 2007]. Les nanoparticules sont une autre classe de polluants émergents dont les effets sur la santé font débat. Celles-ci présentent des propriétés inhabituelles comme leur toxicité, qui s'avère inversement proportionnelle à leur concentration [IRSST 2008].

Afin de déterminer la criticité d'un polluant, l'OQAI a mis au point un indice *IH* appelé "indice de hiérarchisation sanitaire" prenant en compte les toxicités aiguës et chroniques du polluant, son niveau de cancérogénéité ainsi que sa fréquence d'apparition dans les logements [OQAI 2005]. Cela a permis d'établir un classement des espèces les plus à risque et il apparaît que les COV représentent la famille la plus vaste de polluants.

La classe des COV regroupe un très grand nombre de molécules très largement utilisées par l'industrie et que l'on retrouve systématiquement dans l'air intérieur car ils émanent de divers éléments : mobilier, peintures, colles, bois, produits d'entretien, parfums, présence humaine, plantes, produits de combustion, ordures, bactéries, etc. Les études ont constaté que les COV sont tous présents dans 80% à 100% des logements, et ont notamment reporté la prédominance de trois types de COV :

- Les aldéhydes, observés dans plus de 99% des cas. Tous les aldéhydes ne sont pas nécessairement dangereux, mais certains d'entre eux sont très nocifs et également présents en grande quantité. C'est notamment le cas du formaldéhyde, espèce cancérigène responsable de problèmes respiratoires aigus, dont la concentration intérieure est en moyenne 5,5 fois plus importante qu'à l'extérieur. Il est estimé que plus du quart des habitations présente des concentrations supérieures aux normes de sécurité recommandées.
- Les hydrocarbures et leurs dérivés (molécules aromatiques, organochlorés, etc), généralement produits par combustion (cuisine, chauffage, garage, cigarette, bougies, encens, etc.)

ou utilisés comme solvants dans de nombreux produits (parfums, produits ménagers, etc.). De même que pour les aldéhydes, il existe des hydrocarbures très présentes et dangereuses pour la santé. C'est le cas du benzène et de ses dérivés (toluène, xylène, etc.) réputés cancérigènes et capables d'atteintes neurologiques et immunologiques.

- Les éthers de glycol, utilisés comme solvants, plus rares. Ils sont cependant toujours présents en plus grande quantité dans l'intérieur comparé à l'extérieur. Bien qu'ils soient potentiellement dangereux (reprotoxiques), ce ne sont pas les espèces à plus grand facteur de risque.

Les principaux COV identifiés par l'OQAI comme étant prioritaires (plus l'indice *IH* est élevé, plus le polluant est prioritaire) sont présentés dans le tableau 1. Ce tableau présente également le seuil olfactif de chaque composé ainsi que la concentration maximale observée en intérieur dans l'enquête de l'OQAI de 2006.

| Composé | IH | Classe | Seuil olfactif | Obs. max. OQAI |
|---------------------|----|--------------|----------------|----------------|
| | | | <i>ppm</i> | <i>ppm</i> |
| Formaldéhyde | 19 | Aldéhyde | 1 | 0,07 |
| Benzène | 17 | Aromatique | 5 | 0,007 |
| Acétaldéhyde | 16 | Aldéhyde | 0,04 | 0,052 |
| Toluène | 12 | Aromatique | 2.14 | 0,11 |
| Trichloroéthylène | 12 | Organochloré | 100 | 0,076 |
| Tétrachloroéthylène | 11 | Organochloré | 1 | 0,1 |
| Xylènes | 9 | Aromatique | 0,23 | 0,05 |
| Ethylbenzène | 8 | Aromatique | 2,3 | 0,02 |

TABLE 1 – Caractéristiques des polluants organiques volatils les plus critiques

Non seulement ces polluants sont nombreux, mais dans la plupart des cas leur présence nous est indétectable. La quantification individuelle de ces molécules aux propriétés souvent proches est par ailleurs un défi technologique particulièrement difficile. Nous verrons par la suite les méthodes existantes utilisées pour leur quantification.

Plan d'actions sur la qualité de l'air intérieur

La prise de conscience de l'importance de la qualité de l'air intérieur s'illustre à travers les multiples mesures prises par les pouvoirs publics dans le domaine durant la dernière décennie.

Après la création de l'OQAI en 2001, l'amélioration de la qualité de l'air intérieur figurait parmi les actions prioritaires inscrites dans les plans nationaux santé environnement (PNSE) 1 (2004-2008) et 2 (2009-2013) [PNSE2 2013]. Parmi les actions réalisées dans le cadre de ces plans, on peut citer la mise en place d'une législation obligeant les fabricants à étiqueter les produits de construction ou de décoration en fonction de leur niveau d'émission en polluants volatils (décret n° 2011-321 du 23/03/2011). On peut également citer les campagnes de prévention destinées au grand public conseillant d'ouvrir chaque jour les fenêtres pendant 10 minutes afin de permettre le renouvellement de l'air [INPES 2010]. Aussi, l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) a proposé une série de valeurs guides de la

qualité de l'air intérieur (VGAI), correspondant aux concentrations de polluants "en dessous desquelles aucun effet sanitaire n'est attendu pour la population général en l'état des connaissances actuelles" [ANSES 2011].

Plus récemment, en octobre 2013, le ministère du développement durable a publié une liste de 26 actions à mener sur le plan de la qualité de l'air intérieur [MEDDE 2013] classées en plusieurs axes :

1. Informer le grand public et les acteurs relais
2. Développer l'étiquetage pour les produits susceptibles d'émettre des polluants dans l'air intérieur
3. Dans la filière du bâtiment, développer les actions incitatives et préparer les évolutions réglementaires
4. Progresser sur le terrain vis-à-vis des pollutions spécifiques
5. Améliorer les connaissances

Dans cette dernière catégorie est mentionnée la nécessité "d'inciter dès à présent l'installation d'indicateurs de confinement en temps réel". C'est dans cet axe que se situent les travaux présentés dans cette thèse. En ce qui concerne les COV, l'estimation en temps réel du confinement n'est actuellement pas possible avec les techniques de mesure existantes et à des coûts raisonnables.

Les techniques de mesure de COV existantes

Lors d'une enquête de terrain, on utilise habituellement pour la mesure de COV des tubes ou des badges type Radiello (voir figure 3) contenant un matériau poreux tel que le Carbograph ou le Tenax, qu'on laisse à l'air libre le temps de la mesure. Ces échantillonneurs passifs [Mabilia 2010] ou actifs [Gallego 2012] adsorbent les molécules présentes dans l'air, qu'il sera possible d'extraire au moment de l'analyse. L'analyse des composés recueillis peut ensuite se faire par différentes méthodes analytiques, dont la plus répandue est la chromatographie en phase gazeuse et qui permet une analyse quasi-exhaustive des composés. C'est une méthode qui a fait ses preuves et qui est utilisée dans la plupart des cas, mais celle-ci rend évidemment impossible l'évaluation du confinement en temps réel.



FIGURE 3 – a) Badge de prélèvement passif. b) Capteur de COVt (PID SLG-instruments). c) Matériau nanoporeux pour mesure optique de la société Ethera [Nguyen 2013]

Il existe des capteurs électroniques miniatures, peu chers et capables de détecter des composés volatils avec une bonne résolution temporelle (inférieure à la minute). Cependant, ces derniers ne sont généralement pas capables de distinguer deux composés chimiquement proches et sont

donc peu sélectifs. Cela se comprend car les COV regroupent un très grand nombre d'espèces dont certaines ont des propriétés très voisines. Ces capteurs sont appelés capteurs de COV totaux (COVt) car ils ne permettent pas de quantifier individuellement chaque composé. Le principe de fonctionnement de ces capteurs est variable. On trouve ainsi, entre autres, des capteurs fondés sur la photoionisation (PID, dont un exemple est représenté en figure 3) ou bien des capteurs utilisant un oxyde métallique chauffé (MOX) [Briand 2013]. Il existe également des capteurs colorimétriques spécifiques fondés sur le changement de couleur d'un matériau nanoporeux, tels les capteurs de la société Ethera [Nguyen 2013].

Du fait de leur mauvaise sélectivité, l'évaluation totale du spectre des polluants présent dans une pièce n'est donc pas réalisable avec ce type de capteurs.

Enfin, il existe des outils permettant la mesure et la cartographie planaire de concentrations de polluants au sein d'une pièce. Ces outils appelés "tomographes" consistent à balayer la pièce à l'aide de faisceaux lasers réfléchis par des miroirs et dont le chemin optique est affecté par la concentration en polluants [Fischer 2001]. Ces techniques sont toutefois lourdes à mettre en place et peuvent donc difficilement être utilisées pour des applications autres que du diagnostic occasionnel.

Travaux développés dans cette thèse

L'objectif de cette thèse est de proposer un ensemble d'outils technologiques et numériques nécessaires au diagnostic de la qualité de l'air intérieur et à l'indication du confinement des polluants par une méthode de cartographie et d'identification de sources.

Une *première partie* présentera le développement d'un prototype de capteur appelé *micro-chromatographe*, particulièrement adapté à l'application visée. En effet, cette version miniature des appareils de chromatographie utilisés en laboratoire est capable de détecter de manière sélective un grand nombre de polluants, et en particulier les COV. Cela lui confère un avantage important par rapport aux capteurs disponibles dans le commerce qui sont généralement peu voire pas sélectifs et souvent peu sensibles.

Le fonctionnement classique d'un chromatographe requiert l'injection d'un unique échantillon dans l'appareil d'analyse. Une *seconde partie* présentera des techniques d'injections multiples appelées *injections stochastiques* ou "injections en M-séquence" permettant l'amélioration des performances d'un chromatographe. Nous montrerons que ces techniques consistant à injecter des échantillons gazeux selon une séquence pseudo-aléatoire permettent une amélioration du seuil de détection, mais également semblent pouvoir être exploitées pour suivre l'évolution des concentrations en continu. Enfin, nous montrerons qu'il est possible d'utiliser de telles injections afin d'analyser simultanément plusieurs échantillons à partir d'un unique chromatographe, ce qui permettrait de se limiter à l'utilisation d'un unique capteur afin de traiter l'analyse de polluants provenant de différents emplacements dans une pièce.

Enfin, une *troisième partie* présentera le développement de modèles numériques, dit *modèles inverses*, permettant la reconstruction en deux dimensions de champs de polluants à partir de mesures effectuées par des capteurs tels que des micro-chromatographes. La compréhension et la caractérisation des écoulements d'air dans un bâtiment étant primordiale par rapport au confort et aux performances énergétiques, nous présenterons également une méthode permettant de reconstruire l'écoulement à partir de ces capteurs grâce à l'utilisation d'un gaz traceur.

Première partie

DÉVELOPPEMENT D'UN MICRO-CHROMATOGRAPHE

Cette partie présente le développement d'un micro-chromatographe, version miniaturisée des chromatographes de laboratoire. Ces capteurs sont capables de séparer les composés organiques volatils puis de les détecter indépendamment.

Dans un premier chapitre, nous expliquons le principe de fonctionnement d'un chromatographe. Puis, après avoir fait un point sur l'état de l'art en micro-chromatographie, nous décrivons les procédés de fabrication utilisés pour la fabrication des micro-colonnes de séparation et des détecteurs, éléments fondamentaux d'un micro-chromatographe. Le développement et la caractérisation de ces deux éléments sont traités dans leurs sections respectives. Enfin, nous exposons le système de micro-chromatographie complet élaboré dans ces travaux.

Introduction à la micro-chromatographie

1.1 Système de chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est une technique de chimie analytique permettant la détection et la quantification de composés présents dans un échantillon gazeux (figure 1.1). Cette technique s'appuie sur le principe de la séparation des composés, qui sont alors détectés indépendamment les uns des autres puis quantifiés par une analyse des signaux. Elle a été inventée en 1952 par les chimistes britanniques A.J.P. Martin et R.L.M Syngé qui reçurent le prix Nobel de chimie en récompense de leur contribution majeure aux techniques de chimie analytique.

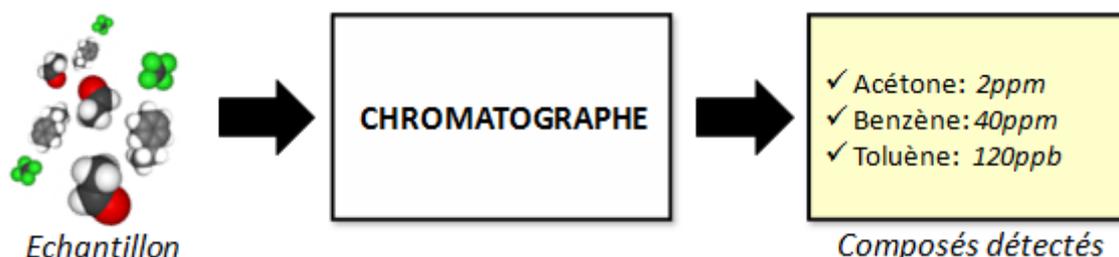


FIGURE 1.1 – Chromatographe : détection et quantification à partir d'un échantillon gazeux

Un chromatographe peut être décrit de manière simple comme étant constitué de trois unités fonctionnelles de base interconnectées par des capillaires assurant le transport du gaz le long du système (figure 1.2). Ces unités permettent :

- l'**injection** d'une quantité déterminée d'échantillon
- la **séparation** des espèces chimiques présentes
- leur **détection** en aval du système

On obtient ainsi un **chromatogramme** représentant l'évolution d'un signal de détection au cours du temps. Un chromatogramme est typiquement constitué d'une série de **pics de séparation** qui témoignent de la présence d'un ou de plusieurs gaz.

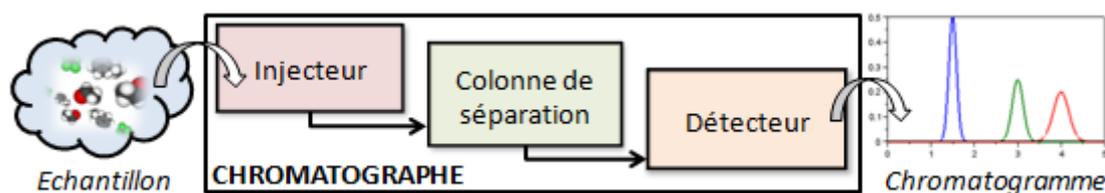


FIGURE 1.2 – Principe fonctionnel du chromatographe

Une espèce est identifiable grâce à la position temporelle du pic lui correspondant, et son aire permet de déduire la concentration de l'espèce en présence. Un gaz neutre (hélium, azote, air)

appelé **gaz vecteur** (GV) est continuellement injecté dans le système. Il sert à entraîner l'échantillon injecté à travers le système avant d'être évacué. Ce gaz vecteur peut être injecté soit par surpression en amont du système, soit par pompage. Dans ce cas, une pompe à vide doit être utilisée en aval. Il est possible d'utiliser d'autres blocs fonctionnels en supplément afin d'améliorer les performances du système. L'une des unités additionnelles la plus couramment utilisée est un préconcentrateur, qui, placé entre l'injecteur et le détecteur, permet d'amplifier la concentration dans l'échantillon au prix d'un temps de collecte qui rallonge la durée d'analyse. L'utilisation d'un spectromètre de masse placé à la suite du détecteur est également très courante pour une analyse poussée des composés en présence.

1.2 Unités fonctionnelles

Cette section a pour but d'introduire les différentes unités fonctionnelles d'un chromatographe, et en particulier celles utilisées dans ces travaux. Le lecteur intéressé peut se référer à l'ouvrage de référence [Grob 2004] pour davantage de précision.

1.2.1 Système d'injection

L'injecteur d'un chromatographe est l'élément permettant de contrôler la quantité de gaz échantillon injectée dans le système. Il existe de nombreuses techniques d'injection directes ou indirectes, manuelles ou automatiques. Dans ces travaux, deux types d'injecteurs ont été utilisés : une **vanne rotative 6-ports à boucle d'injection** (figure 1.3) ainsi qu'une **vanne tout-ou-rien 2-voies** (figure 1.4).

La technique classique d'injection à boucle utilise une vanne 6-ports (de type Valco) dont chaque port est connecté de manière interne à l'un de ses voisins. Il est possible d'inverser, par rotation, les connexions entre les ports en passant de la position A à la position B (figure 1.3). En position A, le gaz vecteur est directement injecté dans la colonne tandis que l'échantillon circule dans la boucle. En position B, le gaz vecteur balaie la boucle et entraîne ainsi l'échantillon qu'elle contient dans la colonne. Ce système permet d'injecter un volume d'échantillon connu correspondant au volume de la boucle.

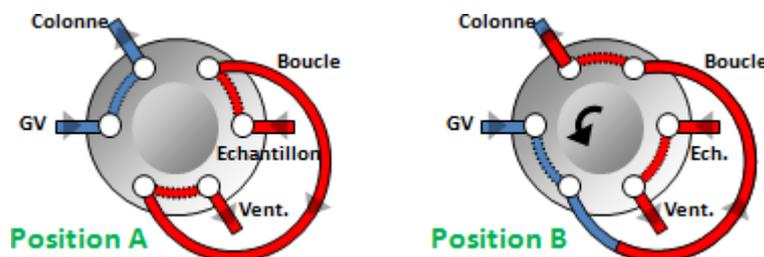


FIGURE 1.3 – Les deux positions du système d'injection à boucle

L'injection par vanne tout-ou-rien (2 voies) consiste à introduire le gaz échantillon en contrôlant le temps d'ouverture d'une vanne raccordée à l'entrée de gaz vecteur et à la colonne par un connecteur en T pouvant être externe ou interne (figure 1.4). Une autre vanne contrôlée en opposition coupe le gaz vecteur pendant l'injection. Ce système a l'avantage d'être très simple mais il ne permet pas un contrôle précis du volume injecté à cause des volumes morts qu'il introduit et

du fait de l'influence de paramètres potentiellement fluctuants comme le débit de gaz vecteur ou la durée d'ouverture de la vanne. Il nécessite également la gestion des différences de pression au niveau des entrées de gaz.

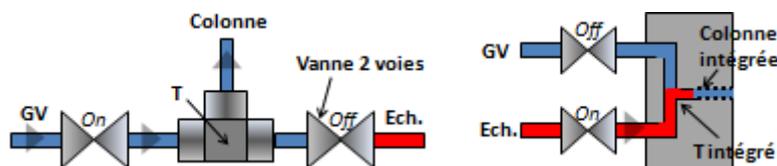


FIGURE 1.4 – L'échantillon est injecté via une vanne tout-ou-rien et un T externe (gauche) ou interne (droite)

1.2.2 Colonne de séparation

La colonne de séparation est l'élément qui permet aux gaz présents dans l'échantillon d'être séparés les uns des autres. Il s'agit d'un capillaire généralement long de plusieurs mètres et dans lequel est présent un matériau appelé *phase stationnaire*, par opposition à la *phase mobile* qui représente le gaz qui circule dans la colonne. Les molécules de gaz interagissent avec ce matériau avec plus ou moins d'*affinité* (phénomène d'adsorption), ce qui les fait traverser la colonne à des vitesses différentes. Ce phénomène est illustré par la figure 1.5 où sont représentées les trajectoires types de trois molécules de gaz dont les affinités avec la phase stationnaire sont différentes. Les forces d'interaction des espèces avec la phase stationnaire sont des forces de faible énergie (liaison hydrogène ou Van Der Waals par exemple) ce qui permet aux molécules d'être facilement désorbées et emportées par le flux de gaz vecteur.

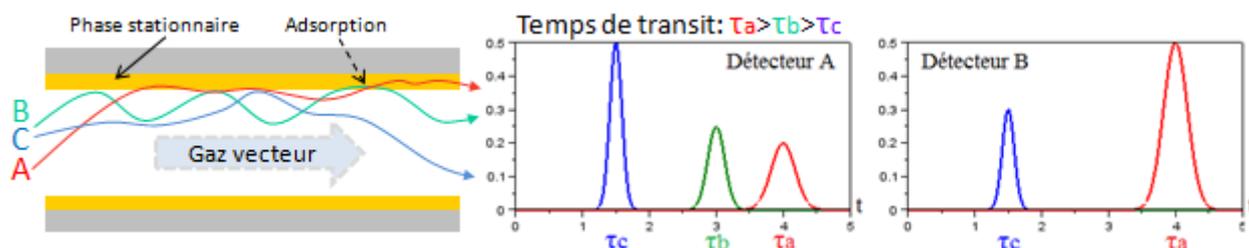


FIGURE 1.5 – Coupe longitudinale d'une colonne couverte de phase stationnaire dans laquelle transitent trois espèces de différentes affinités, et chromatogramme correspondant pour deux détecteurs différents

La phase stationnaire peut remplir la majeure partie de la colonne sous forme de granulat ou de poudre, ou bien celle-ci peut être uniquement déposée sur les parois, comme c'est le cas dans ces travaux. De plus, on distingue généralement les phases stationnaires non polaires des phases stationnaires polaires, dont les propriétés d'interaction sont différentes. La phase stationnaire doit donc être choisie en fonction du type de molécules que l'on souhaite analyser. En outre, la colonne est généralement munie d'un système de chauffage. En effet, il est possible d'optimiser la séparation en modulant la température [Cramers 1999, McNair 2000]. Enfin, il est possible d'utiliser plusieurs colonnes en association. Ces techniques sont appelées techniques de chromatographie 2D [Lui 2012].

1.2.3 Détecteur

Le détecteur est l'élément qui fournit le chromatogramme. Il s'agit donc d'un transducteur qui doit être capable d'indiquer quand un gaz différent du gaz vecteur le traverse. De nombreux types de détecteurs ont été mis au point, mais chacun a ses spécificités notamment en termes de *sensibilité* et de *sélectivité*. La sélectivité détermine la capacité du détecteur à détecter certaines espèces. Sur la figure 1.5, le détecteur B est sélectif dans la mesure où il ne détecte pas l'espèce B, contrairement au détecteur A qui n'exclut aucun des trois gaz. A noter que la sélectivité du chromatographe est également liée à la capacité de la colonne de séparer les espèces.

La sensibilité est la capacité du détecteur à différencier un gaz donné par rapport au gaz vecteur. Le détecteur A de la figure 1.5 est par exemple moyennement sensible aux espèces A, B et C en comparaison au détecteur B qui est davantage sensible à l'espèce A et assez peu à l'espèce C.

Le niveau de bruit est en outre un élément important caractérisant un détecteur, mais celui-ci dépend également de l'électronique utilisée pour l'acquisition des données. Il s'agit cependant d'une caractéristique critique puisqu'il fixe la limite de détection du système (*seuil de détection*). En effet, un gaz présent en très faible concentration produit un pic de faible intensité que l'on ne pourra distinguer si le niveau de bruit est trop élevé. Nous présentons les sources de bruit de détection en seconde partie.

Dans ces travaux, deux types de détecteurs ont été utilisés : le *FID* (Flame Ionization Detector) et le *TCD* (Thermal Conductivity Detector) ou *catharomètre* présentés schématiquement à gauche et à droite de la figure 1.6 respectivement.

Un FID est un détecteur nécessitant l'emploi d'un carburant (hydrogène) et d'un comburant (oxygène de l'air) afin de créer une flamme. Cette dernière permet l'ionisation de certains gaz issus de la colonne, et les ions ainsi créés sont accélérés vers une électrode, ce qui crée un signal électrique proportionnel à la quantité d'ions collectés. Ce système est apprécié pour sa grande sensibilité, en particulier pour la détection de molécules organiques. Il n'est cependant pas capable de détecter les molécules que la flamme ne peut ioniser comme un grand nombre de molécules inorganiques.

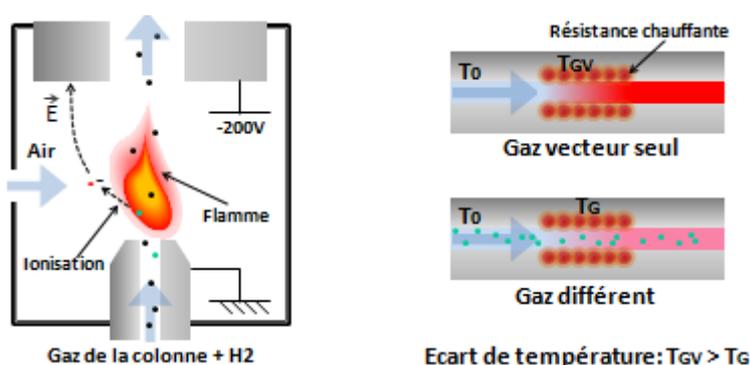


FIGURE 1.6 – Schéma de principe d'un FID (gauche) et d'un TCD (droite), les deux types de détecteurs utilisés dans ces travaux

Un TCD consiste en un élément chauffant en contact avec les gaz issus de la colonne (la figure 1.6 représente par exemple une bobine vue en coupe enroulée autour du canal). Un gaz différent du gaz vecteur est détecté lorsque, en injectant un courant constant dans la résistance (mode courant constant), la température et la résistance électrique de l'élément chauffant varient, témoignant d'un

changement de l'équilibre thermique dû à une variation de la conductivité thermique du gaz et de sa chaleur spécifique. Il est également possible de maintenir la température constante et détecter un changement du courant nécessaire pour assurer le maintien de cette température (mode température constante). Ces modes de fonctionnement seront expliqués plus loin.

Les détecteurs TCD sont réputés moins sensibles que les FID mais ils ont l'avantage d'être plus simples d'utilisation et ils permettent la détection d'une gamme de gaz plus large.

1.3 De la chromatographie classique à la micro-chromatographie

Il existe de nombreuses variantes de chromatographes en phase gazeuse de laboratoire (*GC*). Si leur sophistication est un avantage pour la qualité et la diversité des mesures, deux facteurs jouent en leur défaveur, d'une part leur encombrement a une incidence sur leur coût et leur portabilité et d'autre part, l'introduction d'importants volumes parasites, dits *volumes morts*, diminuent la résolution des pics de séparation.

La figure 1.7 représente un chromatographe tout à fait classique (type Agilent 6890) dont le four, servant à régler la température de la colonne, est ouvert. La colonne est l'élément circulaire se situant à l'intérieur du four et représentée à droite de la figure. Elle est généralement longue de plusieurs mètres voire dizaines de mètres.



FIGURE 1.7 – Un chromatographe classique de taille moyenne (gauche) et une colonne de séparation standard Varian CP-SIL (droite)

La micro-chromatographie n'est rien d'autre que la chromatographie fondée sur des unités fonctionnelles de taille réduite. Le terme « micro » vient du fait que ces unités sont généralement usinées à l'aide de techniques de micro-fabrication qui permettent de définir des structures à l'échelle micrométrique.

L'avantage majeur d'un micro-chromatographe (μGC) est la possible réduction des volumes morts du fait de la petite taille des unités fonctionnelles qui le composent, ce qui permet un gain potentiel de sensibilité. La réduction d'échelle rend également possible l'exploitation de certains phénomènes physiques avantageux à petite échelle notamment au niveau du détecteur. Ainsi, de nombreux micro-transducteurs ont pu être développés pour une application à la micro-chromatographie

(se référer à la section suivante sur l'état de l'art).

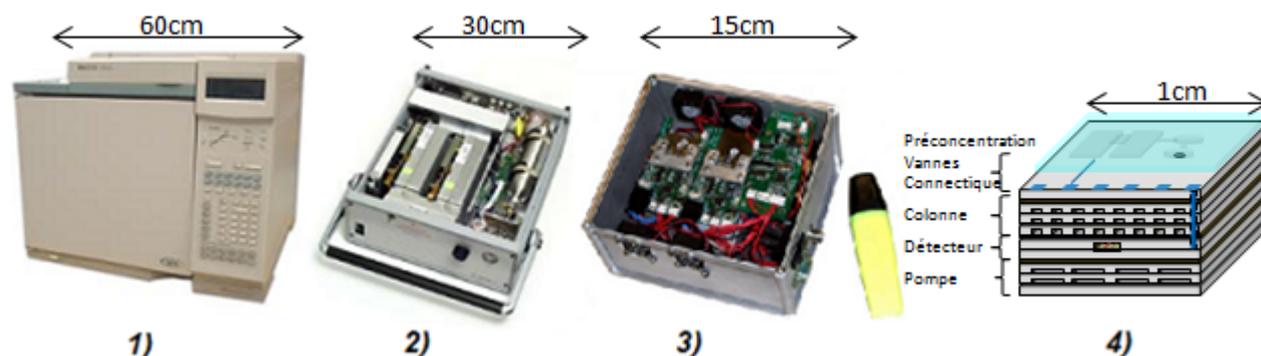


FIGURE 1.8 – Différentes générations de chromatographes : 1) GC standard (Agilent 6890+), 2) Micro-GC commercial (Agilent 3000A), 3) μ GC hybride expérimental [Zampolli 2009], 4) Vue de l'esprit d'un μ GC monolithique

Un avantage indéniable est également la petite taille des appareils de micro-chromatographie, ce qui leur permet d'être transportés aisément. C'est ce qui a poussé le développement des premiers micro-GC commerciaux (type Agilent 3000A, voir figure 1.8) permettant des mesures sur le terrain. Depuis, de nombreux efforts ont été et sont consacrés au développement d'unités permettant une miniaturisation poussée de tels systèmes hybrides tout en améliorant leurs performances.

A terme, le micro-chromatographe idéal serait un instrument entièrement intégré, dit chromatographe *monolithique*. Ce dernier comporterait toutes les unités fonctionnelles d'un chromatographe sur une unique puce, et il pourrait tenir dans le creux de la main. Il bénéficierait par exemple, pour sa fabrication, des récents progrès en matière d'intégration 3D répondants aux problématiques de connectique [Sun 2011] et de gestion thermique [Brunschwiler 2009]. Ce type de capteurs bas coût permettrait *in fine* leur usage intensif pour un grand nombre d'applications.

1.4 Objectifs initiaux

Le système développé dans cette thèse devait répondre à certaines contraintes liées au rattachement de ces travaux au projet IMMANENT (regroupant les partenaires ESIEE, IFSTTAR, IGN, CERIA, LNE, CSTB), et qui spécifiait notamment les critères suivants :

- Le système doit être fabriqué à partir de techniques de fabrication MEMS standard disponibles dans les salles blanches de l'ESIEE (SMM).
- Le système doit pouvoir tenir dans une boîte de 10cm de côté (initialement prévu pour tenir dans un Géocube de l'IGN [Martin 2011]).
- Le système doit être capable de séparer et de détecter un mélange de COV de référence représentatif de la pollution de l'air extérieur, tel que le *BTEX* (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, m-Xylène, p-Xylène) ou un mélange d'alcane. Un exemple de chromatogramme obtenu après séparation d'un mélange de BTEX est présenté en figure 1.9.

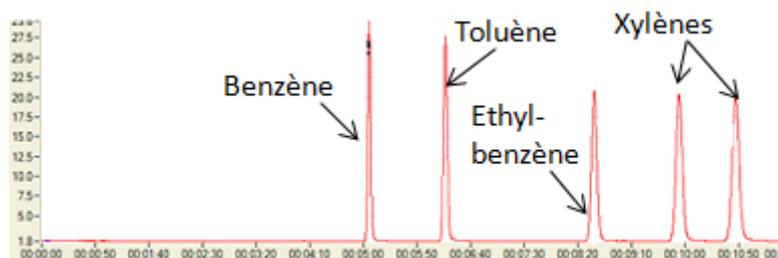


FIGURE 1.9 – Un chromatogramme d'un mélange BTEX obtenu par chromatographie standard

- Le système doit être capable d'utiliser l'air ambiant comme gaz vecteur. Deux configurations sont possibles : placer plusieurs pompes en surpression en amont du système ou une unique pompe à vide en aval. Il est préférable d'utiliser une pompe à vide car cela est plus simple et empêche l'échantillon à analyser d'être en contact direct avec les matériaux constituant la pompe. Cependant, cela limite le différentiel de pression disponible à quelques centaines de millibars pour une mini-pompe standard.

A partir de ces contraintes, le choix du détecteur s'est porté sur un TCD du fait de sa capacité à détecter un grand nombre de composés, de sa simplicité opérationnelle et de sa relative facilité de fabrication à partir de procédés MEMS standard.

Le choix du procédé de fabrication des colonnes de séparation n'a quant à lui pas posé de problème : une gravure verticale de canaux dans le silicium et un scellement par soudure d'une plaque de verre est particulièrement adapté à la fabrication de colonnes et classique en fabrication MEMS.

Le choix de la pompe s'est quant à lui porté sur une mini-pompe Xavitech V200 permettant une dépression allant jusqu'à -400mbar. Cette valeur limite a été un facteur déterminant sur le choix de dimension des colonnes de séparation utilisées dans le système final.

Etat de l'art en micro-chromatographie

Les débuts de la micro-chromatographie en phase gazeuse ont eu lieu au milieu des années 1970 à l'Université de Stanford où S.C. Terry a été le premier à proposer un système intégré sur une plaquette de silicium de deux pouces de diamètre comportant une colonne [Terry 1975]. Les contraintes technologiques ont dès lors favorisé l'amélioration individuelle des unités fonctionnelles (colonnes, détecteurs, etc.) en vue de leur intégration dans des systèmes de chromatographie hybrides. Plus récemment et grâce à l'amélioration des techniques de fabrication, des efforts ont été menés afin d'intégrer au maximum ces systèmes afin de réduire les volumes morts, réduire la taille et le coût des systèmes et accélérer leur temps d'analyse.

Les sections suivantes proposent une revue des travaux effectués en micro-chromatographie tant sur les unités individuelles que sur les systèmes complets de chromatographie, qu'ils soient intégrés de manière hybride ou monolithique.

2.1 Colonnes de séparation

En dehors des micro-colonnes classiques fabriquées par gravure DRIE, RIE ou KOH, certains groupes ont proposé des méthodes de fabrication originales comme les microcanaux enterrés "BCT" [de Boer 2000] ou les colonnes suspendues en parylène [Noh 2002] ou en oxynitride [M. Agah 2007], ces dernières ayant l'avantage de posséder une masse thermique très faible permettant des cycles de chauffage rapides à basse puissance. D'autres techniques de fabrication ont été proposées mais celles-ci sont *a priori* difficiles à mettre en oeuvre dans des systèmes intégrés, pour exemples : la gravure liquide associée à la micro-perforation par ultrason qui est une technique lourde [Hannoe 1997], le micro-usinage laser qui n'a pas montré une bonne efficacité [Ngan 1998] ou la technique LiGA qui permet la formation de canaux à haut facteur de forme en métal mais dont la technique est difficile d'accès et onéreuse [Bhushan 2007].

D'autres groupes se sont concentrés sur l'étude des phases stationnaires à employer, qu'elle soit classique comme le PDMS ou le PTFPMS [Serrano 2009], ou bien moins ordinaire comme les nanoparticules d'or [Gross 2004, Qu 2008], les nanotubes de carbone [Stadermann 2006], ou la silice pulvérisée [Vial 2011].

Puisque le chauffage de la colonne peut s'avérer nécessaire, l'aspect thermique a également largement été abordé notamment à travers la modélisation thermique, l'ajout d'éléments chauffants et de capteurs intégrés de température et de pression [Agah 2005, Reidy 2007]. L'amélioration de l'analyse par l'utilisation d'une rampe de température a également été évaluée [Reidy 2006]. Le même groupe de l'université du Michigan, très actif dans le domaine, a également proposé une colonne dont la connectique est chauffée afin d'éviter les "points froids" [Beach 2011].

Enfin, différentes études ont été menées sur l'influence de la géométrie de la colonne sur la séparation. Un groupe a notamment démontré que l'usage d'une colonne "multicapillaire", c'est-à-dire comportant plusieurs capillaires parallèles, est plus performante qu'une colonne simple de

surface équivalente [Zarejan-Jahromi 2009]. Une autre équipe a comparé des résultats pour différentes longueurs de colonne [Reidy 2006] (figure 2.1). D'autres ont voulu vérifier l'influence de la forme de la colonne et ont démontré que les colonnes en serpentín sont plus efficaces que les colonnes de forme ronde ou carrée, bien qu'en réalité la différence ne soit pas significative [Radadia 2010].

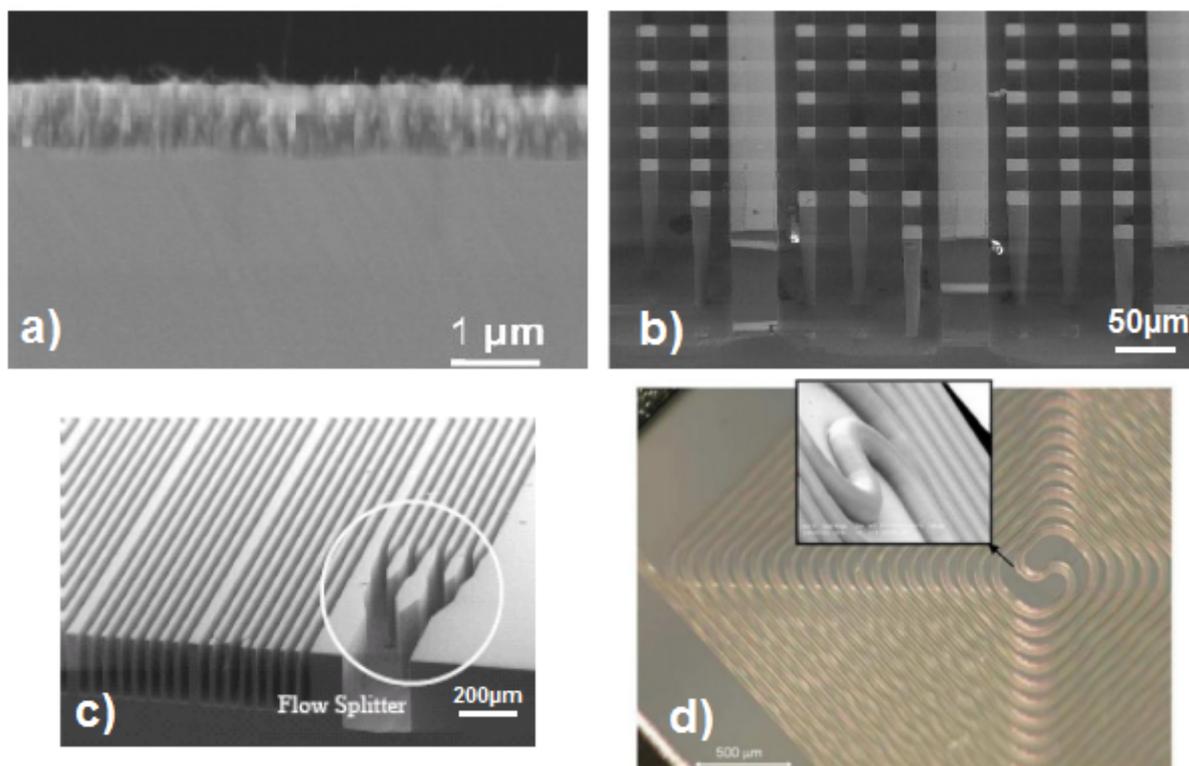


FIGURE 2.1 – Exemples de micro-colonnes. a) Nanotubes de carbone utilisés comme phase stationnaire [Reid 2009]. b) Colonne semi-remplie de micro-piliers micro-usinés [Ali 2009]. c) Micro-colonne subdivisée en canaux parallèles [Zarejan-Jahromi 2009]. d) Colonne suspendue en parylène [Noh 2002]

2.2 Détecteurs

2.2.1 Transducteurs exploitant un matériau adsorbant

Si en chromatographie classique il existe un certain nombre de détecteurs classiques, les micro et nanotechnologies apportent de nombreuses possibilités concernant la détection de gaz. En effet, la plupart des transducteurs utilisant des phénomènes de petite échelle peuvent être adaptés à la détection de gaz par le biais de l'utilisation de matériaux adsorbants. Un gaz interagissant avec ce matériau est détecté car sa présence modifie les propriétés physiques de son environnement. L'utilisation d'un matériau adsorbant spécifique peut rendre un tel capteur hautement sélectif, ce qui peut s'avérer problématique lorsque l'on veut détecter une large gamme de composés. Cependant, la petite taille de ces transducteurs permet leur utilisation possible sous forme de matrice dont chaque élément utilise un matériau adsorbant différent. Bien que la fabrication de telles matrices soit délicate, ces capteurs ont un certain nombre d'avantages [Kin 2009]. Cependant, ce type de

capteur voit toutefois sa sensibilité diminuer à haut débit du fait du temps minimal requis pour la désorption [Cai 2000].

Un premier type de capteurs appelé "chemiresistor" consiste en un résistor recouvert d'un matériau adsorbant dont la résistance électrique change en fonction de la quantité de molécules de gaz adsorbées à sa surface où en son sein. Ce type de capteurs a notamment été étudié à l'université de Michigan [Cai 2002, Steinecker 2003]. Ces capteurs, basés sur des nanoclusters de thiolate d'or vaporisé (*gold-thiolate monolayer-protected nanoparticles*), ont montré une limite de détection de l'ordre de quelques ppt. L'utilisation de nanotube a également été rapportée, avec une limite de détection de l'ordre du ppb [Slehi-Khokin 2011].

Un second type courant de capteurs exploite les ondes acoustiques de surface (SAW). Un résonateur piézoélectrique crée une onde de surface qui se propage et est détectée par une seconde électrode piézorésistive. Le matériau adsorbant est placé entre les deux électrodes de sorte qu'un gaz adsorbé modifie la propagation des ondes de surface. Ce type de capteur ne semble pas avoir été utilisé en micro-chromatographie (sauf au début du développement du micro-Chemlab de Sandia [Brocato 2004], voir figure 2.2) mais a été testé avec un chromatographe classique pour la détection de molécules aromatiques [Hofmann 1997, Oh 2008].

Similaires aux capteurs SAW, les FPW pour "Flexural Plate Wave" utilisent une membrane plutôt que le substrat pour propager les ondes acoustiques. Encore une fois, l'université de Michigan a étudié ces capteurs, qui ont montré une limite de détection de 300ppb [Cai 2000].

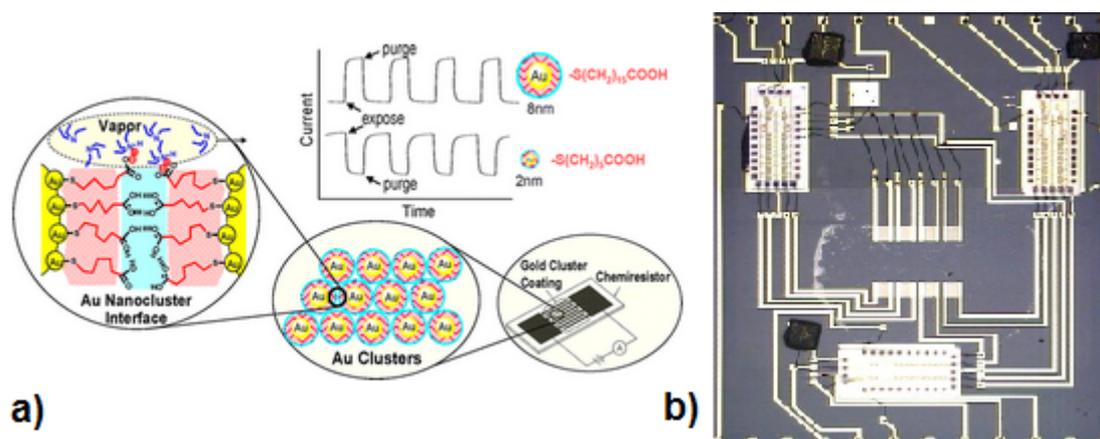


FIGURE 2.2 – Exemples de détecteurs intégrés utilisant un matériau adsorbant. a) Chemiresistor en nanoparticules d'or fonctionnalisées [Snow 2012] b) Utilisant des ondes acoustiques de surface (matrice de SAW entourée d'un circuit électronique) [Brocato 2004].

Il existe également des capteurs utilisant un résonateur recouvert d'un matériau adsorbant. La masse supplémentaire apportée par les molécules adsorbées entraîne un glissement de la fréquence de résonance de la structure. Ce type de détecteur a été utilisé par Caltech et Sandia [Whiting 2009] et a été récemment développé au CEA Leti [Bargatin 2012] (voir figure 2.3).

Enfin, on trouve également différents capteurs optiques. Un premier type de capteurs permet de détecter un changement d'indice de réfraction dû à l'adsorption de gaz par le biais d'un interféromètre de Fabry-Perot intégré [Reddy 2011]. D'autres capteurs utilisent des résonateurs optiques annulaires [Sun 2010, Scholten 2012]. Ceux-ci permettent cependant la détection de concentrations de l'ordre de seulement quelques dizaines de ppm et nécessitent en outre, dans leur version actuelle, l'emploi d'un faisceau laser externe.

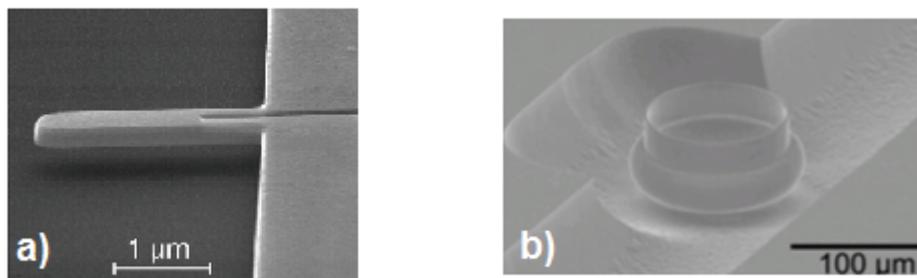


FIGURE 2.3 – Exemples de détecteurs intégrés utilisant un matériau adsorbant. a) Nano-résonateur sensible à la masse des molécules adsorbées [Bargatin 2012] b) Anneau résonnant optique traversé par un canal microfluidique [Scholten 2012].

D'autres capteurs de gaz micro-fabriqués existent également sans que leur utilisation en micro-chromatographie ait pour autant été rapportée. On trouve notamment les détecteur à semi-conducteur qui utilisent le principe du transistor à effet de champ (FET) [Bangar 2010] : une couche de matériau adsorbant est placée sur l'électrode de grille, et l'adsorption des molécules entraîne une variation de potentiel de grille ce qui permet de moduler le courant traversant le transistor.

2.2.2 Détecteurs classiques intégrés

Certains groupes se sont intéressés à l'intégration de détecteurs FID malgré la complexité de ces derniers. Le premier FID intégré a été reporté en 2000 mais ce dernier utilisait une flamme verticale de 2.5mm de haut, difficile à implémenter dans un système portable [Zimmermann 2000]. En 2010, un FID planaire a finalement été réalisé par l'utilisation de techniques MEMS conventionnelles [Kuipers 2010] (voir figure 2.4). Entre temps Sandia a créé son propre FID utilisant un catalyseur et une micro plaque-chauffante, nécessitant un conditionnement volumineux [Washburn 2005].

Plusieurs versions de TCD ont été élaborées. En 1997, l'Université de Cincinnati a proposé un TCD comportant un résistor en or [Sorge 1997]. En 2006, Sandia a ensuite inventé un micro-TCD à 4-pointes intégré dans un circuit à pont de Wheatstone pouvant détecter en dessous du ppm [Cruz 2007]. Plus récemment, l'Université de Michigan a conçu un TCD [Kaanta 2009a] dont l'élément chauffant repose sur une membrane suspendue. Ce même groupe a étudié l'usage combiné de plusieurs de ces éléments placés en série dans le canal de manière à réduire l'influence des variations de débit sur la réponse [Kaanta 2011]. Les détecteurs développés dans cette thèse sont inspirés de ces travaux.

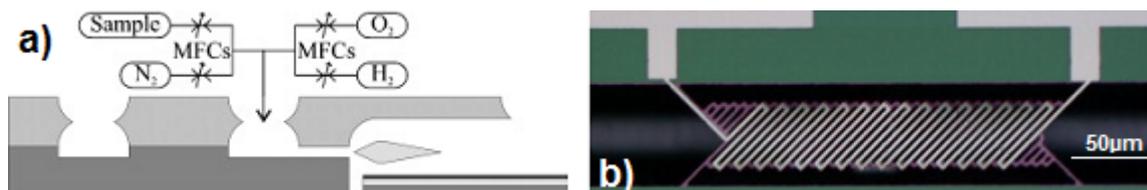


FIGURE 2.4 – Exemples de détecteurs classiques intégrés. a) Schéma d'un FID planaire intégré [Kuipers 2010]. b) Photographie au microscope d'un micro-TCD suspendu 2-pointes [Kaanta 2011]

On trouve également des spectromètres de masse intégrés en technologie MEMS, tels que des micro-spectromètres à temps de vol qui permettent de mesurer le rapport masse/charge d'un ion accéléré par un champ électrique grâce au temps que met celui-ci pour parcourir une distance connue [Waperlhorst 2007]. Des spectromètres de masse quadripolaires miniaturisés ont également été développés [Wright 2009]. Ce type de spectromètre utilise 4 électrodes (le quadripôle) pour filtrer de manière accordable les ions ayant un rapport masse/charge donné. Le développement de sources d'ionisation à électrons miniaturisées pour une utilisation en micro-spectrométrie de masse est également un sujet étudié [Sheridan 2012, Tasseti 2012].

Enfin, il existe des détecteurs à photoionisation (PID) miniatures [Sun 2013]. Le fonctionnement d'un PID est similaire à celui d'un FID, mais ici les molécules sont ionisées grâce à des photons de haute énergie.

2.3 Autres unités

2.3.1 Injecteur

L'intégration d'injecteurs micro-usinés a suscité assez peu d'intérêt mais on trouve cependant quelques références à ce sujet. Une entreprise américaine a notamment développé des injecteurs MEMS permettant des injections allant de $1\mu\text{L}$ à $10\mu\text{L}$ [Xensor 2002]. Ces injecteurs dont la technologie est peu documentée sont notamment utilisés dans les micro-GC Agilent. Un groupe de recherche a également rapporté l'invention d'un injecteur fondé sur l'utilisation d'un matériau adsorbant [Nishiyama 2007]. Enfin, le développement d'injecteurs pneumatiques à membranes en PEEK capables de résister à un environnement corrosif a été l'objet d'une thèse à l'ESIEE et Schlumberger [Nachef 2013, Nachef 2010] (voir figure 2.5). A noter également que le développement d'injecteurs électrostatiques a été à l'étude à l'ESIEE avec des résultats prometteurs malgré des difficultés au niveau de leur conditionnement.

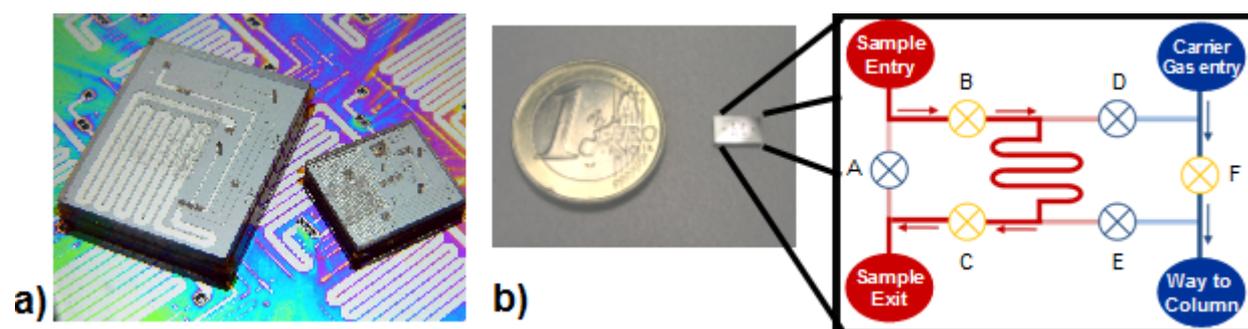


FIGURE 2.5 – Exemples d'injecteurs intégrés. a) Injecteur Xensor commercialisé par Agilent [Xensor 2002]. b) Injecteur pneumatique à membranes en PEEK [Nachef 2013].

2.3.2 Préconcentrateur

Largement étudiés à partir des années 2000, les micro-préconcentrateurs sont des modules placés en amont du chromatographe. Ils permettent l'accumulation des espèces pendant un certain temps d'échantillonnage en vue de leur soudaine désorption thermique, ceci afin d'amplifier le signal de détection. Une revue bibliographique est parue en 2008 [Voiculescu 2008] dans le but de

recenser les nombreux micro-préconcentrateurs déjà existants. Leur utilisation est en effet très appréciée car ils permettent de diminuer le seuil de détection de plusieurs ordres de grandeur au prix d'un temps de préconcentration venant s'ajouter au temps d'analyse.

Les études ont principalement été menées sur le type d'adsorbant utilisé (particules de charbon actif Carbopack [Tian 2005], mélanges [Tian 2003a, Tian 2003b], nano-poudre [Pijolat 2007] (voir figure 2.6), résine Tenax [Alfeeli 2008], composé metallo-organique [Yeom 2008]), le packaging particulier de la chambre contenant l'adsorbant (membrane suspendue [Manginell 2000], micro-grille [Ruiz 2006], spirale [Gracia 2008], parois poreuses [Camara 2010], géométrie fractale [Dow 2010]), l'intégration d'autres éléments (capteur de masse [Manginell 2008], vannes [Bae 2007]) et la simulation thermique [Manginell 2007].

Les enjeux du développement de préconcentrateurs se situent essentiellement au niveau de son facteur de préconcentration mais aussi de sa masse thermique qui doit être la plus faible possible. En effet, cela permet une désorption rapide, ce qui a une influence directe sur la largeur du pic désorbé et donc sur l'efficacité du système de chromatographie placé en aval.

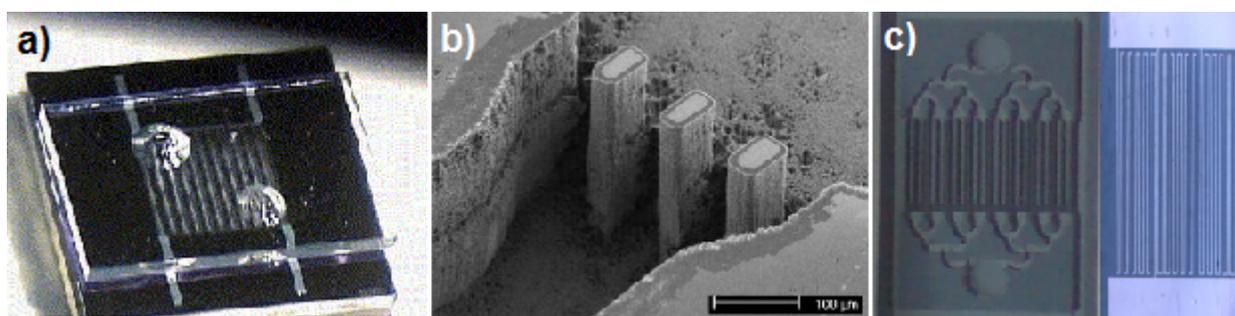


FIGURE 2.6 – Exemples de préconcentrateurs intégrés : a) Grille suspendue permettant une rampe de température rapide [Ruiz 2006] b) Cavité en silicium poreux pour augmenter le facteur de préconcentration [Pijolat 2007]. c) Géométrie fractale pour uniformiser le flux de gaz [Dow 2010].

2.3.3 Micro pompe

La première étude sur des pompes MEMS appliquées à l'analyse de gaz a vu le jour en 1979 au MIT [Vikas 1979] et consistait en une pompe à membrane fonctionnant à basse fréquence (0.75Hz). Les faibles performances de ce système n'ont cependant pas empêché son auteur d'établir des règles pour la conception et la fabrication de micro-pompes. Sandia s'est également intéressé à ce type de module pour son Micro-ChemLab et a publié un inventaire des technologies existantes sans avoir trouvé de micro-pompe qui convenait à leurs besoins [Wong 2002]. Un groupe du Michigan a plus tard reporté la fabrication d'une pompe Knudsen sans partie mécanique (actionnement thermique) [McNamara 2005], contrairement à cette pompe péristaltique à actuation électrostatique [Kim 2007] contenant 18 étages mais tenant sur moins de 5mm² et permettant une pression de -175mbar pour un débit d'air de 4mL/min. Il existe aussi des pompes commerciales de taille très réduites, étanches aux gaz et aux liquides, fabriquées via d'autres technologies [Michalow 2011] (voir figure 2.7). On trouve également des micro-compresseurs intégrés à actuation piézoélectrique compatibles avec des micro-systèmes d'analyse [Lewis 2013]. Enfin, la société ThinXXS propose des pompes externes à actuation piézoélectrique en plastique adaptées à la microfluidique [ThinXXS 2010].

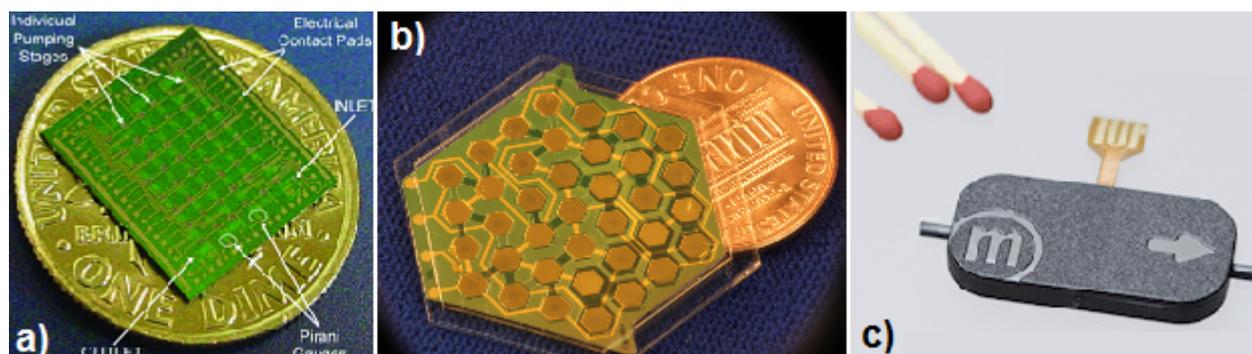


FIGURE 2.7 – Exemples de pompes intégrées : a) Pompe de Knudsen à 48-étages [Gupta 2012]. b) Pompe péristaltique modulaire multi-étages à actuation électrostatique [Besharatian 2012]. c) Mini pompe du commerce externe à double membranes excitées par un matériaux piézoélectrique [Michalow 2011].

2.4 Systèmes complets

Le premier système de micro-chromatographie [Terry 1979] (voir figure 2.8), bien que peu performant, peut être considéré comme un système hybride puisqu'il comportait une colonne et un injecteur intégré sur lequel était collé un catharomètre. Sandia s'est ensuite intéressé au développement d'un système portable appelé le Micro-ChemLab [Frye-Mason 1999]. Ce groupe a activement participé au développement des micro-chromatographes. Le groupe le plus actif sur le sujet est cependant situé à l'université du Michigan où de nombreux travaux sur des systèmes hybrides ont été rapportés : [Lu 2005, Agah 2006]. Cela n'a pas empêché d'autres groupes de travailler sur leur propre système [Sanchez 2006, Bhushan 2010, Jian 2013], et notamment le groupe de l'université de Bologne qui a développé un système hybride complet [Zampolli 2009].

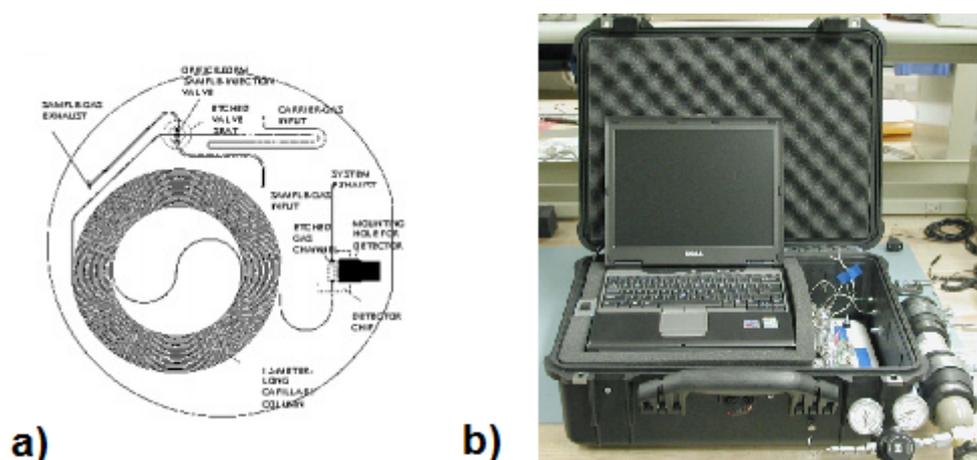


FIGURE 2.8 – Exemples de pompes intégrées : a) Premier système de microchromatographie directement emplanté sur une plaquette de silicium 2" [Terry 1979]. b) Système transportable de détection pour le milieu pétrolier de Sandia [Robinson 2005]. c) Système hybride du WIMS (Université de Michigan) optimisé pour la détection d'explosifs [Serrano 2012]. d) Premier système monolithique [Manginell 2011].

Au-delà du développement d'un système hybride classique, un autre groupe s'est intéressé

à l'implémentation de la chromatographie 2D dans un micro-chromatographe [Lui 2012]. Cela consiste à détecter un gaz après une première séparation, puis à le réinjecter dans une seconde colonne appropriée pour séparer selon un autre critère. Enfin, une première version d'un système monolithique a été reportée [Manginell 2011]. Ce système comprend un préconcentrateur, une colonne, ainsi que des détecteurs résonnants. Pour finir, il existe des chromatographes miniaturisés hybrides commerciaux, tels que le C2V-200 de Thermo-Fisher ou le système Max-One d'APIX technologies.

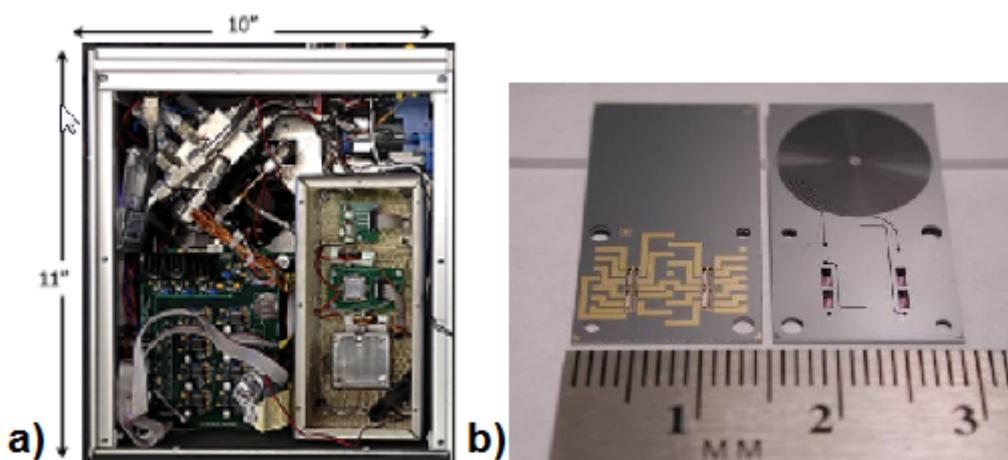


FIGURE 2.9 – Exemples de pompes intégrées : a) Premier système de microchromatographie directement emplanté sur une plaquette de silicium 2" [Terry 1979]. b) Système transportable de détection pour le milieu pétrolier de Sandia [Robinson 2005]. c) Système hybride du WIMS (Université de Michigan) optimisé pour la détection d'explosifs [Serrano 2012]. d) Premier système monolithique [Manginell 2011].

Conception d'éléments micro-usinés

3.1 Les procédés de fabrication MEMS

Les *MEMS* pour "Micro Electro-Mechanical Systems" sont des systèmes micro-usinés dont la définition initiale implique la présence d'éléments mécaniques actionnés par énergie électrique. Par extension, le terme MEMS désigne une très large gamme de micro-systèmes réalisés par gravure du silicium ou des procédés équivalents, pouvant par exemple être de simples actionneurs (relais radio-fréquence, vannes micro-fluidiques,...), des capteurs (capteurs de pression, accéléromètres,...) ou des systèmes plus complexes (lab-on-chip pour une analyse biologique poussée, matrice de micro-miroirs pour projecteurs numériques,...), etc. Ces systèmes peuvent notamment utiliser les énergies thermique, optique, électrique, magnétique ou pneumatique et tirent leur avantage de leur petite taille pour des raisons de compacité ou parce qu'ils exploitent des phénomènes intéressants à petite échelle. Ces objets sont dorénavant utilisés dans la vie quotidienne : par exemple, les accéléromètres MEMS équipent les systèmes de déclenchement des airbags et nos téléphones portables, nos imprimantes à jet d'encre ont des têtes d'impression micro-usinées et nos systèmes de télécommunication utilisent des relais haute-fréquence à grande échelle.

Diverses technologies permettant la fabrication de MEMS ont vu le jour au cours des dernières décennies. On voit notamment apparaître le développement de systèmes jetables en papier [Fraiwan 2013], verre, ou en divers polymères (PDMS, SU8,...)[Ezkerra 2011]. Cependant, la fabrication des MEMS est toujours majoritairement basée sur l'utilisation d'un substrat de silicium, héritage des technologies utilisées pour la fabrication de circuits microélectroniques.

Par opposition à l'approche "bottom-up" qui consiste à construire un objet en assemblant des éléments de petite taille (pouvant aller jusqu'aux atomes en nanotechnologie), la technologie de fabrication silicium fait appel à l'approche "top-down" consistant à créer un objet en "taillant" dans la matière comme le ferait un sculpteur dans un bloc de marbre et dont on contrôle *a priori* toutes les dimensions. Ainsi, les MEMS sont généralement fabriqués par l'utilisation successive d'étapes de dépôt de matériaux (métaux, oxydes, polymères, etc.), photolithographie, gravure physique ou chimique, soudures, etc., sur un substrat de silicium en forme de disque appelé *plaquette* ou *wafer* (figure 3.1). L'utilisation d'autres substrats est également fréquente, notamment celle de wafers en verre fréquemment utilisés pour leur inertie chimique et leur transparence.



FIGURE 3.1 – Un wafer avant (gauche), pendant (milieu) et après process et découpe (droite)

Les parties ci-dessous ont pour but de brièvement décrire les principales techniques utilisées pour la fabrication des éléments MEMS du micro-chromatographe développé dans cette thèse. Plus de détails peuvent être trouvés dans des manuels : [GadElHak 2006, Ghodssi 2011].

Les schémas proposés présentent une *vue en coupe* des wafers, vue la plus utilisée pour décrire les étapes de micro-fabrication.

3.1.1 Photolithographie : utilisation de masques pour définir les géométries

La photolithographie (PL) est une technique permettant le transfert de géométries prédéfinies à l'aide de *masques* dont le dessin est conçu par un logiciel de DAO (Dessin Assisté par Ordinateur) spécialisé comme Coventor, Virtuoso ou L-Edit. Cette technique consiste à étaler une couche de résine photosensible (*photoresist*) sur le substrat, puis de l'exposer à un rayonnement UV à travers un masque qui empêche l'exposition de certaines zones. La résine ainsi exposée subit une transformation chimique qui lui permet, dans le cas d'une résine positive, d'être retirée par l'utilisation d'un solvant spécifique (*développeur*). Ce procédé implique également des étapes importantes de recuit et de nettoyage.

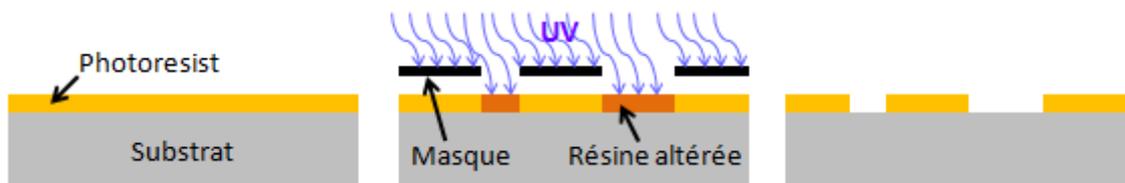


FIGURE 3.2 – Photolithographie : étalement (gauche), exposition (milieu), développement (droite)

Comme le montre la figure 3.2, le substrat se retrouve à nu uniquement aux endroits où la résine a été exposée. Il est ensuite possible d'effectuer divers procédés comme un dépôt ou une gravure. Il existe de nombreuses variantes de cette technique en fonction de la résine utilisée (positive, négative), de la méthode d'étalement (spin-coating, spray-coating, ...), de la méthode d'exposition (lumière UV, canon à électrons,...), etc. Le procédé standard utilisé dans cette thèse utilise une résine positive PFR 7790G étalée par rotation (spin-coating), exposée à une lampe UV à 7mW/cm^2 et développée par du PRD 238.

3.1.2 Dépôt et croissance de couches minces

Afin de déposer une couche de matériau sur le substrat de nombreuses méthodes peuvent être utilisées notamment en fonction du matériau, de l'épaisseur de couche, de la conformité ou des contraintes internes désirées. Ces dépôts peuvent être de nature physique (dépôt direct d'un matériau) ou chimique (dépôt faisant intervenir une réaction chimique). Les techniques utilisées dans cette thèse sont la *croissance* d'oxyde, la *pulvérisation*, l'*évaporation* et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (*PECVD*).

La croissance d'oxyde (SiO_2) humide consiste à oxyder directement le substrat de silicium dans des étuves à atmosphère contrôlée. L'épaisseur de la couche est déterminée par la température, le degré d'humidité, ainsi que par la durée du procédé. Ce procédé réactif génère un dégazage de dihydrogène (voir figure 3.3). L'évaporation est une technique qui consiste à condenser sur le substrat un métal évaporé par chauffage Ohmique ou par utilisation d'un canon à électrons.

Cette technique est parfois préférée car le dépôt est directionnel dans la direction du flux de métal évaporé. La pulvérisation consiste à déposer une couche d'un matériau issu d'une cible bombardée par des ions accélérés (généralement un gaz noble) issus d'un plasma. Les atomes ainsi arrachés de la cible se déposent ensuite aléatoirement sur le substrat, ce qui forme un dépôt plus conforme que les dépôts obtenus par évaporation. Enfin, la PECVD consiste à déposer un film par contact d'un plasma de gaz réactifs contenant les atomes que l'on souhaite déposer, tels que le silane (contient du silicium) ou l'ammoniac (contient de l'azote).

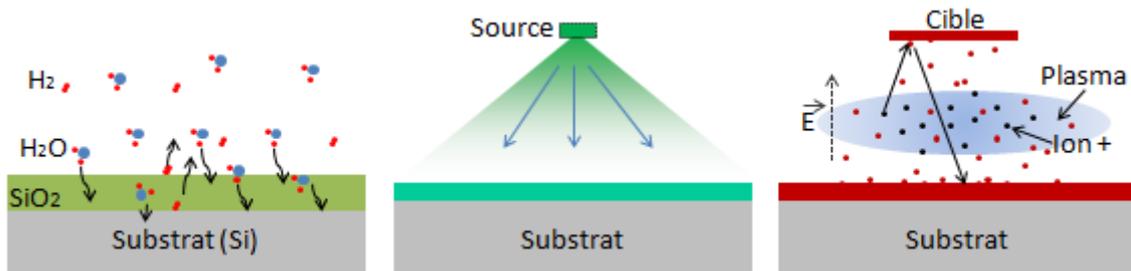


FIGURE 3.3 – Croissance d'oxyde (gauche), évaporation (milieu), pulvérisation (droite)

3.1.3 Gravure

Les procédés de gravure permettent l'attaque d'un matériau sur une certaine profondeur ou bien sa suppression totale. Un paramètre important à prendre en compte est la sélectivité du procédé, c'est-à-dire sa capacité à attaquer uniquement le matériau ciblé. On choisit alors la couche de masquage de telle sorte qu'elle ne puisse pas être altérée lors de l'étape de gravure. Cette couche est alors appelée couche protectrice puisqu'elle empêche le matériau qu'elle recouvre d'être attaqué.

3.1.3.1 Gravure humide

Le procédé de gravure le plus simple est appelée *gravure humide* et consiste à directement plonger le wafer dans un bain d'attaque (acide, solvant, etc.). Il est important de connaître par expérience la vitesse de gravure, car un bain trop long entraîne une surgravure latérale qui modifie la géométrie souhaitée (voir figure 3.4).



FIGURE 3.4 – Gravure humide d'un wafer (gauche) et résultat après surgravure (droite)

Ces gravures peuvent être isotropes (sans direction de gravure privilégiée) ou anisotrope comme la gravure KOH du silicium qui entraîne une surgravure privilégiée selon l'orientation du réseau cristallin du substrat.

3.1.3.2 Gravure sèche

Les techniques de gravure sèche consistent à placer le wafer dans une enceinte contenant un plasma dans lequel des ions bombardent et attaquent ainsi physiquement le wafer, ou bien réagissent avec ce dernier (procédé Reactive Ion Etching (RIE)). La plupart de ces techniques sont des procédés isotropes, c'est à dire qu'ils ne favorisent pas une direction de gravure. Le procédé **DRIE** pour "Deep RIE" est une technique avancée permettant une gravure fortement anisotrope du silicium. Cette technique consiste à alterner des étapes de RIE anisotrope et de passivation (dépôt conforme d'une fine couche de fluorocarbone) afin de petit à petit graver verticalement le silicium. Cela entraîne la formation de petites tranchées le long de la direction de gravure (figure 3.5).

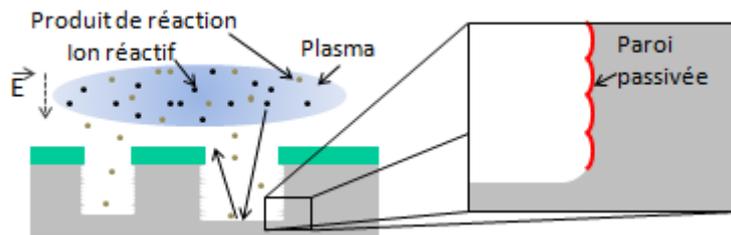


FIGURE 3.5 – Procédé de DRIE pendant un cycle de gravure

3.1.4 Lift-off

Le lift-off est un procédé qui permet de structurer une couche d'un matériau donné sans étape de gravure. Cela consiste à déposer une couche de matériau directement sur une couche structurée de photoresist, puis à dissoudre cette couche sacrificielle. Le matériau précédemment déposé ne se retrouve alors qu'aux endroits où le photoresist était absent, formant ainsi la structure désirée (figure 3.6).



FIGURE 3.6 – Procédé lift-off avant et après retrait de la résine

Un dépôt par évaporation est généralement préféré car cela limite les dépôts sur les parois du photoresist, ce qui facilite le retrait de la couche sacrificielle par la suite. Une technique plus poussée consiste à utiliser une double couche de résine pour éviter la continuité de film là où il n'y a pas de photoresist.

3.1.5 Soudure

Il est enfin possible de souder des substrats de natures identiques ou différentes à des fins d'encapsulation. La méthode la plus simple est la soudure adhésive qui consiste à utiliser un polymère adhésif (SU8 ou polyimide par exemple) qui est ensuite recuit par voie thermique ou ultraviolette.

Une autre méthode dite "soudure eutectique" consiste à fusionner deux couches de métaux mous pour qu'ils forment un alliage (or/étain par exemple). Cette méthode peut poser

des problèmes de compatibilité chimique ou la formation d'une barrière thermique non désirée et peut être difficile à maîtriser dans certains cas, en particulier quand il est nécessaire d'éviter tout débordement ou retrait de l'adhésif (figure 3.7).

Une méthode également très utilisée est la soudure anodique qui permet de souder deux substrats par application d'une pression et d'un fort champ électrique à température relativement basse (300°C). Les charges migrent alors vers l'interface, ce qui crée une force électrostatique qui maintient la cohésion des substrats. Si les deux substrats sont conducteurs, il faut utiliser une fine couche diélectrique pour empêcher une fuite de courant. Cette méthode est efficace si les deux interfaces sont suffisamment lisses : toute aspérité est entourée d'une zone de décohésion pouvant rendre la puce inutilisable.

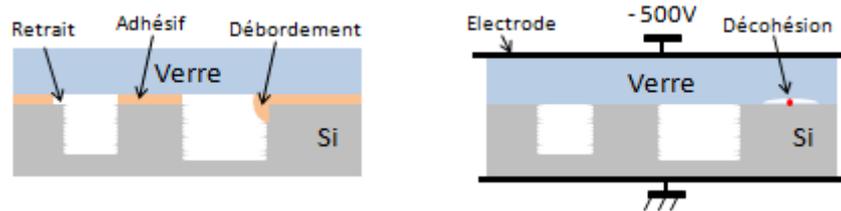


FIGURE 3.7 – Soudure adhésive et ses défauts (gauche) et soudure anodique et son principal défaut dû à la présence d'une aspérité ou particule (droite)

3.1.6 Découpe

La dernière étape consiste à séparer les puces individuellement grâce à une étape de découpe. La lame utilisée est une lame souple circulaire de 0.1mm de largeur et refroidie par eau. Il existe d'autres méthodes de découpe telle la découpe laser, très utilisée par ailleurs.

3.2 Micro-colonnes de séparation

3.2.1 Conception

3.2.1.1 Familles de colonnes

Les micro-colonnes utilisées sont réalisées sur des puces en silicium et verre larges de 3.5cm, longues de 3cm et épaisses de 1mm (figure 3.8). Un long canal étroit en forme de serpent est formé grâce à une étape de gravure verticale du silicium (DRIE) et ce dernier est scellé par soudure anodique d'une plaque en verre. Le canal est accessible par des trous gravés en face arrière où l'on peut éventuellement placer une résistance chauffante et un capteur thermique pour le contrôle de la température.

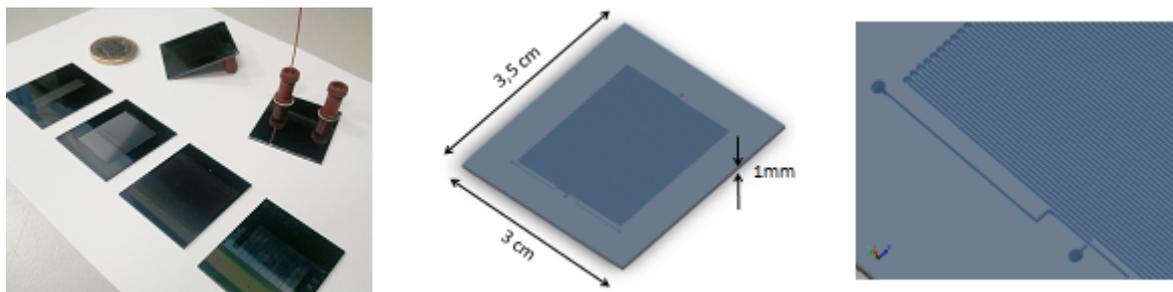


FIGURE 3.8 – Différentes colonnes et modèle 3D

Dans le cadre de cette thèse, deux "familles" de colonnes ont été conçues. Les premières colonnes à avoir été fabriquées (notées C1) sont longues de 5m, larges de $50\mu\text{m}$, de profondeur variable ($100\mu\text{m}$ ou $300\mu\text{m}$), et ne comportent qu'une entrée et une sortie. Le dessin du masque d'une colonne C1 est présenté en figure 3.9 (un masque représente la structure vue de dessus).

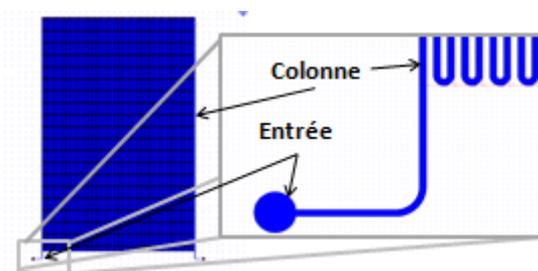


FIGURE 3.9 – Masque d'une colonne C1 : un capillaire en serpentin de 5 mètres et deux ouvertures

Ces colonnes ont permis la validation de la méthode de remplissage (expliquée ci-après), la validation de principe des injections en M-séquences (voir partie 2) ainsi que l'élaboration de la seconde famille de colonnes, plus adaptée à l'application visée.

Cette seconde famille (notée C2 et présentée en figure 3.10 et tableau 3.1), développée par la suite après caractérisation des colonnes C1, comporte des colonnes de longueur variable (1m, 3m, 5m), dont la profondeur a été fixée à $300\mu\text{m}$ et la largeur portée à $120\mu\text{m}$ de manière à diminuer les pertes de charge. En effet, la pression de gaz vecteur requise pour assurer un débit convenable (de l'ordre de $1\text{mL}/\text{min}$) dans une colonne C1 est de l'ordre plusieurs bars, pression indisponible via l'usage d'une pompe à vide. De plus, deux entrées supplémentaires se rejoignant en début de colonne (T intégré) ont été ajoutées sur cette famille de colonne de manière à pouvoir par exemple directement injecter le gaz vecteur et l'échantillon indépendamment. Les colonnes C2 ont été caractérisées et ont été utilisées par la suite dans le système de micro-GC proposé.

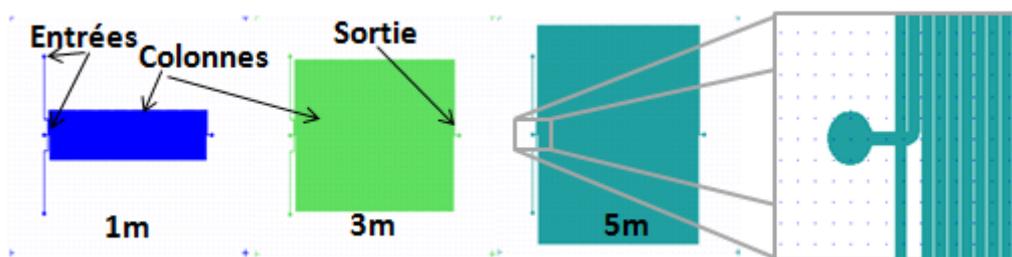


FIGURE 3.10 – Masques des trois types de colonnes C2 et vue détaillée sur une entrée

| Référence | Longueur | Profondeur | Largeur | Espacement | Entrées | Sorties | Connectique |
|-----------|----------|-------------|-------------|------------|---------|---------|-------------|
| C1-1 | 5m | 100 μ m | 50 μ m | 50 μ m | 1 | 1 | Nanoport |
| C1-3 | 5m | 300 μ m | 50 μ m | 50 μ m | 1 | 1 | Nanoport |
| C2-1 | 1m | 300 μ m | 120 μ m | 50 μ m | 3 | 1 | Manifold |
| C2-3 | 3m | 300 μ m | 120 μ m | 50 μ m | 3 | 1 | Manifold |
| C2-5 | 5m | 300 μ m | 120 μ m | 50 μ m | 3 | 1 | Manifold |

TABLE 3.1 – Tableau récapitulatif des différentes familles de colonnes

3.2.1.2 Niveaux de masques

La fabrication de micro-colonnes requiert au minimum deux masques. Un premier masque est nécessaire pour définir les canaux en face avant et un deuxième niveau permet de définir les ouvertures gravées en face arrière. Il est également possible d'utiliser un troisième masque pour l'ajout d'un élément chauffant en face arrière par un procédé de lift-off. Ces masques sont décrits et présentés en tableau 3.2 et figure 3.11.

| Réf. | Description | Obligatoire |
|------|---------------------------------|-------------|
| 1 | Canaux et ouvertures face avant | Oui |
| 2 | Ouvertures face arrière | Oui |
| 3 | Eléments chauffant face arrière | Non |

TABLE 3.2 – Niveaux de masque

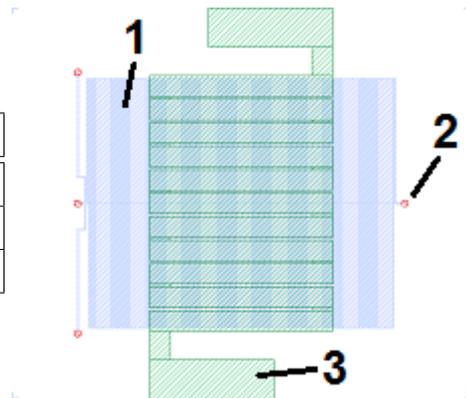


FIGURE 3.11 – Exemple sur une C2-3

3.2.2 Fabrication

Remarque: Le développement des étapes de fabrication a été l'objet de travaux annexes à cette thèse. Ces étapes sont cependant expliquées ci-dessous pour aider à la compréhension du document.

Le procédé de fabrication des micro-colonnes de séparation a été amélioré par étapes successives jusqu'à obtention d'une technologie fiable et de rendement acceptable. En effet, malgré l'apparente simplicité des étapes, le rendement peut facilement être nul du fait de la grande taille des puces (4 colonnes par plaque de silicium de 10cm de diamètre) et de la non-utilisabilité des colonnes en cas de court-circuit ou de bouchage causé par le moindre défaut. Les principales étapes sont représentées dans le *process flow* (représentation des étapes technologiques par vue en coupe) de la figure 3.12 et décrites dans le tableau 3.3. Les étapes mineures (rinçage, séchage, retrait de résine, etc.) ainsi que le détail des procédés (produits, pressions, puissances, programmes utilisés, etc.) ne sont pas explicités par souci de concision.

| Etape | Procédé | Description |
|-------|---------------------------|--|
| 0 | Plaquette initiale | Plaquette de silicium <100> dopé P, 390 μ m d'épaisseur, polissage double face. |
| 1 | Oxydation thermique | Croissance de SiO ₂ 1 μ m en double face. |
| 2 | Dépôt Al | Pulvérisation d'aluminium 500nm en face avant. Couche servant de masque lors de la gravure silicium des canaux. |
| 3 | PL1 et gravure | Gravure humide de l'aluminium à 30°C 5m30s après PL du masque structurant les canaux de la colonne. |
| 4 | Idem 2+3 | Ces étapes sont itérées deux fois pour garantir statistiquement l'absence de défauts sur la couche de masquage en aluminium. |
| 5-7 | PL2 et DRIE | Après protection de la face avant par une couche de résine, les structures des trous d'accès sont gravées dans le SiO ₂ par DRIE en face arrière après une étape de photolithographie. |
| 8-9 | DRIE | Après retrait des couches de résine (acétone), gravure SiO ₂ par DRIE en face avant. |
| 10-12 | Dépôt, PL2, et gravure Al | Une couche de masquage en aluminium est déposée face arrière et les trous d'accès sont libérés par photolithographie puis gravure liquide. |
| 13-15 | Gravure DRIE | Gravure profonde du silicium en face avant pour former les canaux de la colonne. Profondeur variable |
| 16 | Gravure DRIE | Gravure face arrière pour faire communiquer les trous d'accès et les canaux de la colonne. |
| 17-21 | Lift-off Ti/Pt | PL3 face arrière et dépôt de platine (250nm) sur couche d'accroche en titane (100nm), puis lift-off. Cette étape facultative permet de former un élément chauffant et/ou un capteur de température. L'utilisation d'un bain à ultrason pour le lift-off est délicat car il peut causer la destruction des structure en face avant. |
| 22 | Soudure anodique | Soudure anodique d'une plaquette en verre afin de sceller les colonnes. |
| 23 | Découpe | Les puces sont finalement individuellement séparées après une étape de découpe. |

TABLE 3.3 – Description des étapes de fabrication d'une série de micro-colonnes. Ce tableau est à lire en parallèle avec la figure 3.12

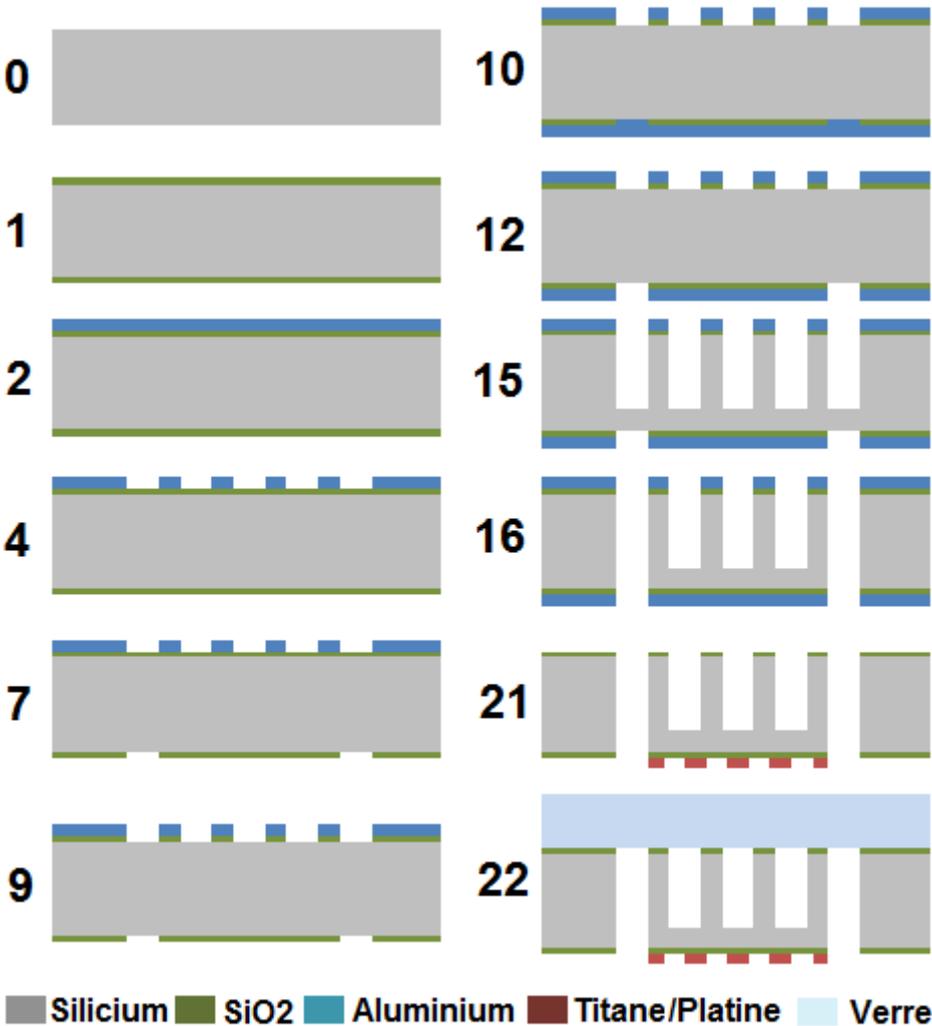


FIGURE 3.12 – Principales étapes du "process flow" de la colonne

3.2.3 Connectique micro-fluidique

Des *nanoports* en PEEK (Upchurch N-126S) ont été utilisés dans un premier temps pour assurer la connectique microfluidique des colonnes de la famille C1. Ce système, illustré en figure 3.13, s'est cependant avéré peu fiable dans le temps (fuites et décollement) et relativement onéreux.

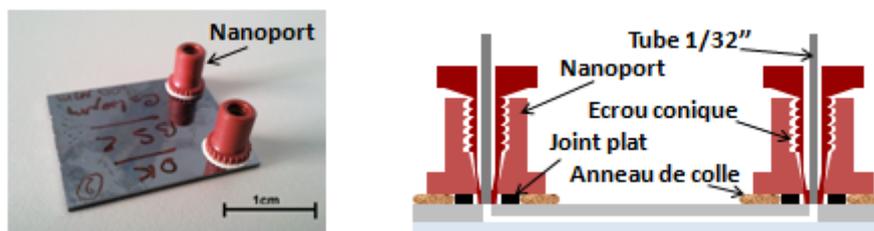


FIGURE 3.13 – Connectique microfluidique des colonnes C1 : nanoport, et vue en coupe

Ainsi, un support (*manifold*) en aluminium a été usiné afin d'assurer la connectivité microfluidique de la famille C2 par plaquage des puces sur des joints toriques en Viton (voir figure 3.14). Le plaquage est effectuée par des languettes en plastique vissées au manifold. De la mousse a été ajoutée en interfaçage afin d'absorber et de répartir les contraintes de la languette suite à la casse de plusieurs colonnes. L'étanchéité entre le manifold et les capillaires est également assurée par des ferrules à anneau "super flangeless" en Tefzel (Upchurch P-248X) compressées grâce à un écrou à pas de vis M6 (Upchurch P-317).

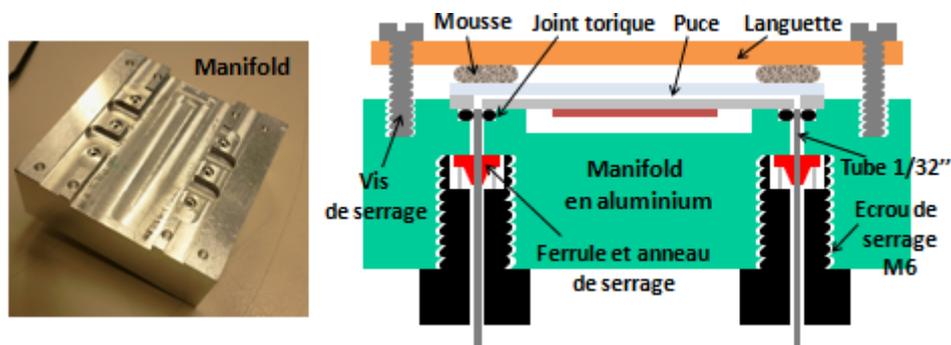


FIGURE 3.14 – Connectique microfluidique des colonnes C2 : manifold, et vue en coupe

Ce système a l'avantage de permettre le changement rapide et fiable des colonnes. Il est cependant nécessaire de serrer précautionneusement les languettes afin d'éviter l'endommagement des colonnes et de bien équilibrer les forces pour éviter toute fuite au niveau des joints toriques. Une fuite peut être détectée en vérifiant qu'il n'y a pas de différentiel de pression entre l'entrée et la sortie lorsque l'on bouche les entrées et que l'on aspire en sortie.

3.2.4 Remplissage

3.2.4.1 Principe et définitions

Les colonnes de chromatographie capillaires doivent être imprégnées, au niveau de leur paroi, d'une fine couche mince (la phase stationnaire). Le matériau de cette couche doit présenter une

affinité importante avec les gaz à analyser car c'est ce qui permet leur séparation et leur détection successive *in fine*. Il doit de plus être chimiquement et thermiquement stable.

On compte un grand nombre de matériaux susceptibles d'être utilisés pour la séparation de COVs. Le poly-diméthylsiloxane (*PDMS*) fait partie des matériaux apolaires les plus courants et est de plus fréquemment utilisé en micro-fabrication (notamment en micro-fluidique) ; c'est pour ces raisons que ce matériau a été choisi comme phase stationnaire.

On désigne par *remplissage* ou *fonctionnalisation* des colonnes l'opération de dépôt de la phase stationnaire. Il existe deux principales méthodes de remplissage : la méthode dynamique et la méthode statique [Xu 1988]. La méthode dynamique consiste à injecter, à vitesse constante et par pression d'un gaz inerte, un volume donné d'une solution de PDMS dilué, ce qui dépose un film de PDMS le long de la colonne. La méthode statique, explicité ci-dessous, a été choisie dans ces travaux pour le remplissage des micro-colonnes car elle permet un dépôt uniforme, contrairement à la méthode dynamique.

La procédure de dépôt statique est la suivante :

1. Une solution de PDMS fortement dilué dans de l'hexane est préparée. Sa concentration détermine l'épaisseur de la phase stationnaire après dépôt.
2. La colonne est entièrement remplie de cette solution par injection avec une seringue (voir figure 3.15).
3. L'entrée est bouchée et l'hexane est évaporé et évacué par chauffage à 50°C et pompage à -500mbar. Le PDMS se dépose alors sur les parois.
4. Le PDMS est recuit par chauffage à 80°C pendant 1h en injectant continûment de l'azote à 1bar pour éviter un bouchage.

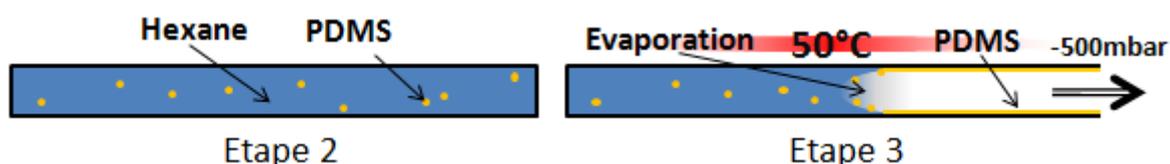


FIGURE 3.15 – Illustration des étapes 2 et 3 de la méthode statique : dépôt du PDMS par évaporation de l'hexane (vue en coupe longitudinale de la colonne)

Pour s'assurer que la colonne peut être remplie sans problème (pas de bouchage ni de court-circuit), on procède dans un premier temps aux étapes 1 à 3 avec de l'hexane pur ; les défauts se remarquent alors visuellement. A noter que le choix du solvant s'est porté sur l'hexane car celui-ci est inerte vis-à-vis du PDMS et il a de plus l'avantage de posséder une température d'ébullition faible, ce qui facilite le dépôt lors de la phase d'évaporation.

3.2.4.2 Epaisseur de phase et taux de dilution

L'épaisseur de phase résultante du remplissage peut être déterminée par la concentration en PDMS de la solution injectée. Pour calculer la concentration nécessaire à une épaisseur de phase donnée, on compare le volume occupé par la phase stationnaire au volume total de la colonne (équation 3.1 et figure 3.16).

$$\frac{V_{PDMS}}{V_{colonne}} = \frac{2e(h + w - 2e)}{hw} \quad (3.1)$$

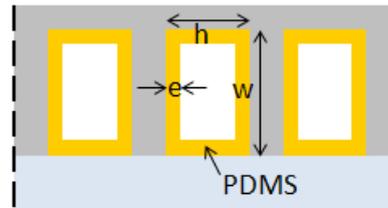
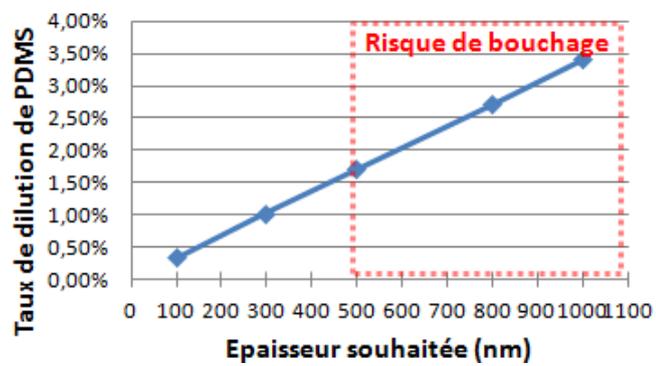


FIGURE 3.16 – Vue en coupe d'une colonne

Connaissant les masses volumiques du PDMS ($\rho_{PDMS} = 9.65 \cdot 10^2 \text{kg.m}^{-3}$) et de l'hexane ($\rho_{hexane} = 6.60 \cdot 10^2 \text{kg.m}^{-3}$), on en déduit le rapport massique d'hexane et de PDMS à utiliser pour obtenir la dilution souhaitée. Puisque l'on considère de très faibles épaisseurs de phase (de 100nm à 1 μm) comparées aux dimensions de la colonne, la masse de PDMS est négligeable face à la masse d'hexane. Dans ces conditions, le rapport massique à utiliser est alors une fonction linéaire de l'épaisseur souhaitée :

$$\frac{m_{PDMS}}{m_{hexane}} \simeq \frac{2(h + w)}{hw} \frac{\rho_{PDMS}}{\rho_{hexane}} e \quad (3.2)$$

FIGURE 3.17 – Taux de dilution massique de PDMS en fonction de l'épaisseur souhaitée pour une colonne de 120 μm par 300 μm

Le taux de dilution massique (équation 3.2 et figure 3.17) dépend des dimensions des colonnes mais celui-ci est de l'ordre de 0.1% à 1%. En pratique, il a été constaté qu'un taux de dilution trop important peut entraîner la formation d'un bouchon dû à la réticulation précoce du PDMS au niveau du ménisque. Pour de grandes épaisseurs de phase (>500nm), le remplissage est alors effectué par dépôts successifs de solutions peu concentrées.

3.2.4.3 Préparation de la solution

Dans un premier temps, le PDMS (Dow Corning Sylgard 184) doit être préparé en mélangeant une base et un réticulant en proportion massique 10 :1. Cette solution peut alors rester à l'état liquide quelques dizaines de minutes à température ambiante. Étant donné le faible taux de dilution, un volume important d'hexane doit être utilisé pour obtenir une dilution précise. De plus, une meilleure précision est obtenue en pesant en premier lieu une petite quantité de PDMS que l'on dilue ensuite par ajout d'hexane.

3.2.4.4 Observation des dépôts

Une observation de dépôt a été effectuée sur une colonne C1 remplie d'une couche de PDMS de 100nm et cassée après refroidissement à l'azote liquide afin de rendre le PDMS cassant. Étant

donnée la faible épaisseur de couche et le caractère diélectrique du PDMS, la mesure directe de l'épaisseur du dépôt n'a pas été possible. On devine cependant son existence par la présence d'un effet de charge indiquant un matériau diélectrique, ainsi que des tâches sombres témoignant de l'irrégularité du dépôt à certains endroits (figure 3.18). On observe que malgré ces petites tâches, le dépôt est bien conforme. Ces irrégularités sont *a priori* de nature topographique et non chimique car celles-ci apparaissent plus clairement sur le signal du détecteur SE2 (électrons secondaires) que sur le détecteur In-lens (électrons rétrodiffusés).

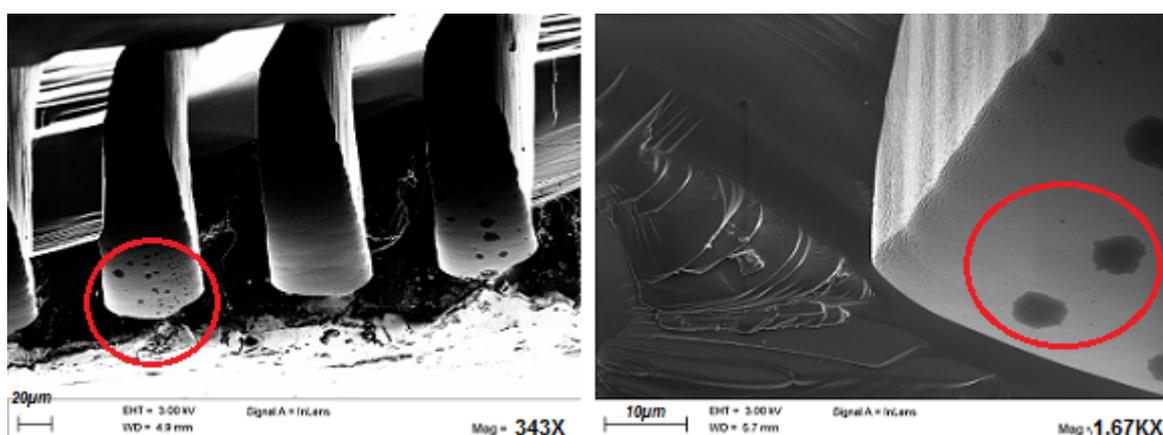


FIGURE 3.18 – Observation du dépôt de PDMS au microscope électronique à balayage laissant apparaître une non uniformité du dépôt sous forme de tâches

3.2.5 Caractérisation

Les opérations de caractérisation ont consisté à remplacer directement la colonne capillaire d'un chromatographe standard par une micro-colonne, en utilisant comme système d'injection soit une vanne rotative pneumatique multi-ports Valco, soit un système à vannes tout-ou-rien tels que décrits en section 1.2.1.

Ces essais ont été effectués dans les locaux du LNE (Laboratoire National de métrologie et d'Essais), partenaire du projet IMMANENT. Dans cette section, nous présentons dans un premier temps les concepts utiles à la caractérisation des colonnes, puis nous exposerons les résultats obtenus.

Les mesures ont été effectuées en utilisant du BTEX concentré à 50ppm comme gaz de référence (5 pics) et un détecteur FID, et le gaz vecteur (azote) a été injecté par surpression plutôt que par pompage.

3.2.5.1 Concepts utiles à la caractérisation des colonnes

Relation entre débit et pression L'écoulement d'air dans un canal de dimension caractéristique $L_c[m]$ a une vitesse linéaire $u[m \cdot s^{-1}]$ présente un **nombre de Reynolds** Re :

$$Re = \frac{\rho u L_c}{\mu_{air}} \quad (3.3)$$

où $\mu_{air}[Pa \cdot s]$ est la viscosité dynamique de l'air et $\rho[kg \cdot m^{-3}]$ sa densité. Ce nombre sans dimension permet d'évaluer l'importance des contraintes inertielles par rapport aux contraintes

visqueuses. En micro-fluidique, ce nombre est généralement inférieur à 2000, ce qui indique un régime d'écoulement *laminaire*, par opposition à un écoulement turbulent dans lequel les forces inertielles dominent. En chromatographie, on peut considérer $u_{max} = 10m.s^{-1}$ comme étant un large majorant de la vitesse linéaire. La longueur caractéristique des micro-colonne est typiquement inférieure au côté le plus grand de sa section $L_{c,max} = 300\mu m$, et la viscosité dynamique de l'air est $\mu_{air} = 1.810^{-5}Pa.s$ à $25^{\circ}C$. Le nombre de Reynolds maximal correspondant est alors de $Re_{max} = 192$, ce qui confirme que l'écoulement dans une micro-colonne est un écoulement laminaire.

Le **débit volumique** $Q[m^3 \cdot s^{-1}]$ d'un fluide newtonien compressible s'écoulant de façon laminaire dans un canal microfluidique soumis aux pressions P et P_0 à ses extrémités ($P > P_0$) peut s'exprimer, au premier ordre, par la relation [Prud'homme 1986, Stoffel 2012] :

$$Q = \frac{1}{R_H} \frac{(P - P_0)(P + P_0)}{2P} \quad (3.4)$$

où $R_H[kg.m^{-4} \cdot s^{-1}]$ est appelée **résistance hydrodynamique**. La résistance hydrodynamique peut être estimée à partir de la géométrie du canal considéré (L : longueur, h : profondeur, w : largeur [m]) ainsi que la viscosité dynamique $\mu[Pa \cdot s]$ du fluide [Stone 2004]. Ainsi pour un canal rectangulaire, on a :

$$R_H \simeq \frac{12\mu L}{wh^3(1 - 0.63(h/w))} \quad (3.5)$$

Pour de faibles différences de pression, on peut considérer que le débit est linéairement dépendant de la pression puisque $P + P_0 \simeq 2P$. La figure 3.19 représente le débit volumique, déduit de l'expression 3.4, correspondant à une pression donnée pour chaque type de colonne lorsque l'une des entrée est soumise à la pression atmosphérique. Cela permet d'estimer la pression nécessaire à appliquer afin d'obtenir un débit donné, pour chaque type de colonne. Ces données ne sont cependant qu'indicatives, car d'autres paramètres sont à prendre en compte : température et géométrie exactes, pertes de charges ajoutées par la connectique, etc.

| Ref. | $R_H(kg.m^{-4}.s^{-1})$ |
|------|-------------------------|
| C1-1 | $1,32 \cdot 10^{14}$ |
| C1-2 | $3,32 \cdot 10^{13}$ |
| C2-1 | $5,79 \cdot 10^{11}$ |
| C2-3 | $1,74 \cdot 10^{12}$ |
| C2-5 | $2,89 \cdot 10^{12}$ |

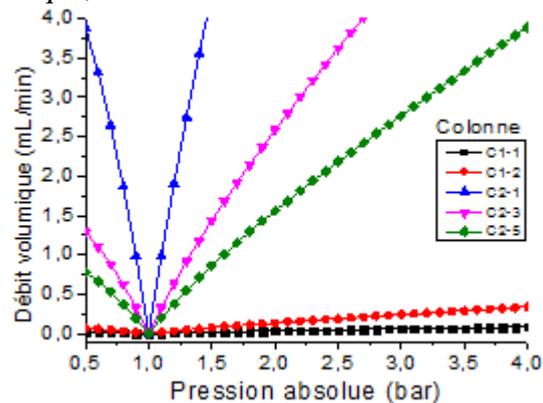


FIGURE 3.19 – Résistance hydrodynamique théorique de chaque type de colonne et débit volumique correspondant à une pression d'entrée, pour chaque colonne dont une entrée est soumise à la pression atmosphérique, pour un écoulement laminaire d'air à 300K

Evaluation des performances : théorie des plateaux Afin d'évaluer de manière quantitative les performances de la seconde génération de colonnes (C2) fabriquées suite aux premiers essais sur les colonnes C1, la théorie des plateaux a été utilisée. Les considérations ci-dessous peuvent être retrouvées de manière détaillée dans l'ouvrage de référence [Grob 2004].

La *théorie des plateaux* est la théorie la plus usitée permettant d'expliquer la forme gaussienne des pics de séparation. Cette théorie se base sur le modèle simplificateur admettant que la colonne se comporte comme une colonne de distillation, et est ainsi constituée d'un certain *nombre de plateaux théoriques* N associés en série. On suppose alors qu'à tout instant, chaque plateau est à l'*état d'équilibre*. L'équilibre est atteint lorsque le rapport des concentrations de soluté présent dans les phases stationnaire et mobile est un nombre K appelé *coefficient de distribution* ou *coefficient de partage* (figure 3.20). K est, à une température donnée, un paramètre spécifique à chaque gaz, résultant des différentes interactions que celui-ci présente avec la phase stationnaire. Il s'agit d'un facteur clé dont la variété de valeurs en fonction de l'espèce a pour conséquence la séparation des composés.

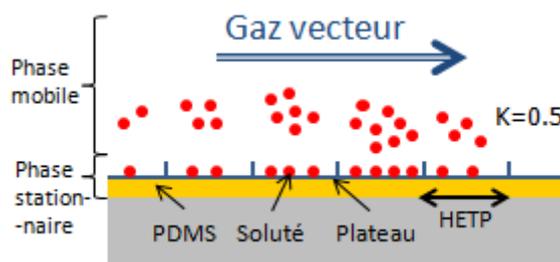


FIGURE 3.20 – Illustration sur une coupe longitudinale de la colonne de l'équilibrage des concentrations à un temps donné selon la théorie des plateaux (avec K invariant)

Comme la phase mobile se déplace en continu, il y a rééquilibrage des concentrations au niveau de chaque plateau à chaque instant. Plus le nombre de plateaux est élevé, moins grossière sera la séparation. Ainsi, bien que les plateaux théoriques soient une vision de l'esprit, leur nombre N permet de quantifier l'*efficacité* d'une colonne donnée. On utilise également la *hauteur des plateaux théoriques équivalents HETP* [m] pour « Height of Equivalent Theoretical Plates » que l'on obtient en divisant la longueur de la colonne L par le nombre de plateaux. Ainsi, plus cette taille est faible, meilleures sont les performances de la colonne.

$$\text{HETP} = \frac{L}{N} \quad (3.6)$$

Sur le chromatogramme de la figure 3.21, on observe un pic présentant une largeur à mi-hauteur $w_{1/2}$ [s] et un temps de rétention t_R [s]. Le premier pic est le pic d'air créé par le gaz vecteur.

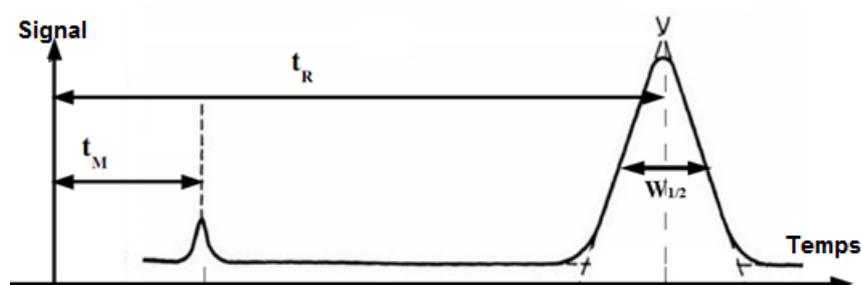


FIGURE 3.21 – Chromatogramme faisant apparaître le pic de l'air et un autre pic

On montre que l'on peut exprimer le nombre de plateaux à partir d'un chromatogramme en

relevant le temps de rétention d'un pic et sa largeur à mi-hauteur [Grob 2004] :

$$N = 8 \ln(2) \left(\frac{t_R}{w_{1/2}} \right)^2 \quad (3.7)$$

Une colonne est donc d'autant plus efficace que le temps de rétention d'un pic est grand devant sa largeur. De plus, l'efficacité sera la même si un même pic met deux fois plus de temps à sortir mais est deux fois plus large.

Il a également été démontré que l'efficacité d'une colonne dépend d'un certain nombre de paramètres, et notamment du débit du gaz vecteur. On appelle *graphe d'efficacité* le graphe représentant la taille des plateaux HETP en fonction de la *vitesse linéaire* u , où :

$$u = \frac{t_M}{L} = QS \quad (3.8)$$

où t_M est le temps de parcours d'un gaz sans affinité avec la colonne, $Q[m^3 \cdot s^{-1}]$ est le débit de gaz vecteur et $S[m^2]$ est la section de la colonne.

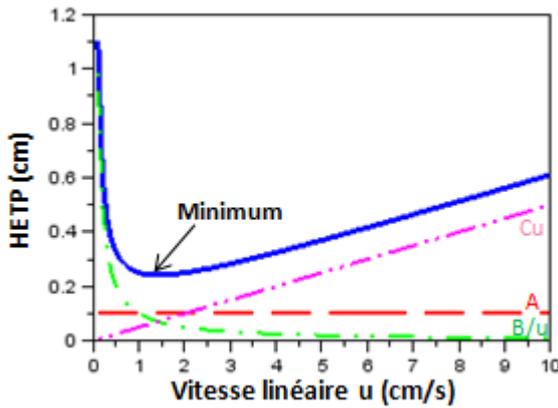


FIGURE 3.22 – Exemple de graphe d'efficacité et ses composantes

Cette relation est donnée par l'équation de Van Deemter [Deemter 1956] ou équation de Golay [Golay 1981] (équation 3.9), où $A[m]$, $B[m^2 \cdot s^{-1}]$ et $C[s \cdot m^{-1}]$ sont des coefficients caractéristiques de la colonne étudiée témoignant respectivement de la diffusion turbulente, de la diffusion longitudinale et du transport :

$$\text{HETP} = A + \frac{B}{u} + Cu \quad (3.9)$$

Il existe ainsi un débit idéal pour lequel l'efficacité est maximale (voir figure 3.22).

Temps de rétention Dans le cadre de la théorie des plateaux, on démontre que le temps de rétention $t_R[s]$ d'une espèce présentant un coefficient de distribution K peut s'exprimer en fonction de la longueur de la colonne $L[m]$, de la vitesse linéaire moyenne $u[m \cdot s^{-1}]$, du coefficient de distribution K ainsi que des volumes des phases stationnaires et mobile V_s et $V_m[m^3]$.

$$t_R = \frac{L}{u} \left(K \frac{V_s}{V_m} + 1 \right) \quad (3.10)$$

d'après l'équation 3.1, comme l'on peut négliger le volume de la phase stationnaire devant le volume de la colonne (si bien que $V_m \simeq V_{\text{colonne}}$), l'expression précédente peut s'écrire :

$$t_R = \frac{L}{u} \left(2K \frac{w+l}{wl} e + 1 \right) \quad (3.11)$$

Le temps de rétention est alors inversement proportionnel à la vitesse linéaire, et proportionnel à la longueur de la colonne et à l'épaisseur de phase.

3.2.5.2 Caractérisation des micro-colonnes du lot C1

L'objectif des premiers essais a été de valider la capacité de séparation des micro-colonnes et ainsi de valider la méthode de remplissage, de vérifier certaines méthodes d'injection ainsi que d'aider à déterminer quel serait le design des colonnes de la génération suivante compte tenu des restrictions technologiques du système final (on rappelle que l'utilisation d'une pompe à vide limite le différentiel de pression à moins de 400 mbar, voir partie 1.4). Pour cette raison, une étude quantitative poussée à partir des chromatogrammes obtenus n'a pas été effectuée dans un premier temps. Il s'agit avant tout d'une **étude qualitative**.

Remarque: On rappelle que les mesures suivantes ont été effectuées en utilisant du BTEX concentré à 50ppm comme gaz de référence (5 pics) et un détecteur FID, et le gaz vecteur (azote) a été injecté par surpression plutôt que par pompage.

Injection par micro-vanne et jonction en T Le montage utilisé pour ce type d'injection est décrit en 1.2.1. La pression P_{sample} est la pression en entrée de la vanne d'injection de l'échantillon, et la pression $P(N_2)$ est la pression en entrée de la vanne d'injection du gaz vecteur (azote). On maintient l'échantillon à une pression supérieure d'au moins 200mbar par rapport au gaz vecteur pour éviter un reflux de gaz vecteur dans la ligne d'échantillon.

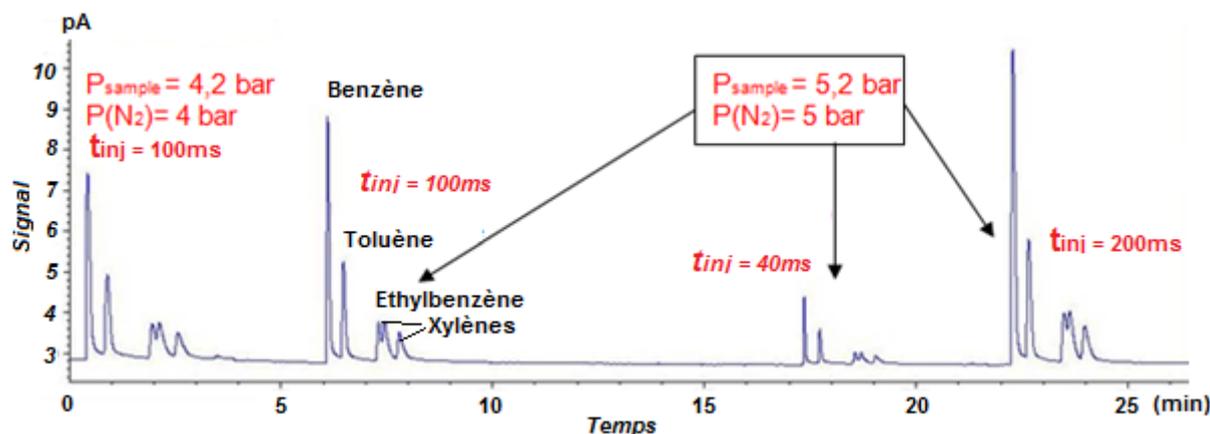


FIGURE 3.23 – Injection par micro-vanne pour différents temps d'injection et une colonne C1-1 ($100\mu\text{m}$ de profondeur)

On observe sur la figure 3.23 une dépendance de la taille des pics par rapport au temps d'ouverture t_{inj} de la vanne, ce qui est en accord avec le fait que la quantité de matière injectée est proportionnelle au temps d'injection à débit et concentration constants. La taille des trois derniers pics décroît de manière inattendue pour toutes les durées d'injection comparé au chromatogramme obtenu avec une colonne standard (voir figure 1.9 page 19). Une hypothèse est que la vanne d'injection utilisée pour l'expérience (The Lee Company INKA avec joint en EPDM) contient des matériaux non neutres vis-à-vis des gaz utilisés, entraînant un phénomène d'adsorption ou de réaction modifiant ainsi l'allure des pics sur le chromatogramme.

Utilisation d'une colonne plus profonde (C1-3) Puisque la profondeur de gravure permet de diminuer les pertes de charge d'une colonne sans nécessiter un changement de masque pour sa fabrication, un lot de colonnes de $300\mu\text{m}$ de profondeur (C1-3) a été ensuite fabriqué et testé.

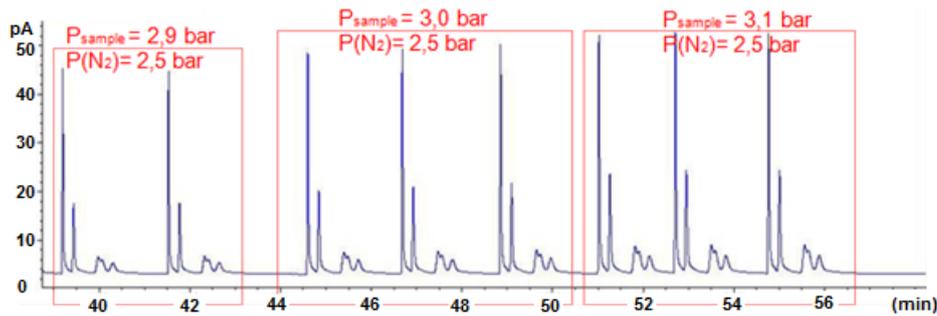


FIGURE 3.24 – Test de répétabilité d'injections dans une colonne C1-3 pour différentes pressions d'échantillon et de gaz vecteur et une durée d'injection de 100ms

Des essais avec le système d'injection par microvanne ont montré une bonne répétabilité (figure 3.24) et un gain de signal de l'ordre de 5 pour une pression deux fois moins élevée dans des conditions identiques (temps d'injection de 100ms) par rapport à une colonne de $100\mu\text{m}$ de profondeur. Les pertes de charges restent toutefois assez importantes d'où la nécessité d'utiliser des colonnes plus larges ou moins longues.

Influence de la température Enfin, des essais de séparation à diverses températures ont été effectués et ont montré une assez forte sensibilité à la température puisque le temps de transition du premier pic de benzène est pratiquement diminué d'un facteur 2 pour une augmentation de température de seulement 10°C (figure 3.25).

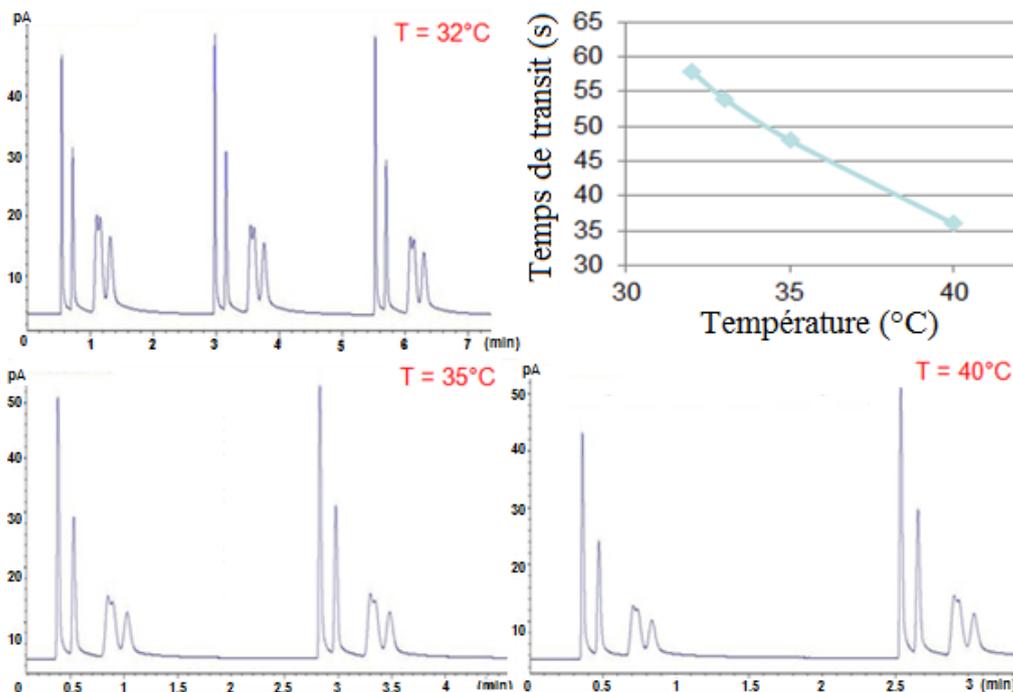


FIGURE 3.25 – Chromatogrammes obtenus à différentes températures pour une pression d'échantillon de $P_{\text{sample}} = 2,9\text{bar}$, une pression de gaz vecteur $P_{\text{N}_2} = 2,5\text{bar}$ et un temps d'injection de 100ms. Temps de rétention du benzène en fonction de la température pour une pression de gaz vecteur de 2,5bar

Conclusion sur les tests du lot C1 Ces premiers essais ont permis de séparer correctement un échantillon de BTEX, validant ainsi la méthode de dépôt de PDMS. Cela a également permis de vérifier la possibilité d'utiliser des micro-vannes tout-ou-rien pour effectuer une injection, en prenant garde à bien régler le système électronique de commande qui a posé quelques problèmes lors des tests (une alimentation insuffisante ne permet pas d'obtenir des volumes d'injection répétables). Aussi, la séparation est sensible à la température. Enfin, ces essais ont permis de déterminer la géométrie du lot de colonne C2 de manière à ce que celles-ci entraînent moins de perte de charge.

3.2.5.3 Caractérisation des colonnes du lot C2 (second design)

Le lot de colonne C2 a été cette fois caractérisé de manière quantitative par la mesure de la taille des plateaux théoriques (HETP), la taille des pics et le temps correspondant en fonction du débit, de la température et de l'épaisseur de phase, pour les pics de benzène et de toluène d'un mélange BTEX injecté par vanne rotative dotée une boucle de $2\mu\text{L}$. Les mesures ont été uniquement effectuées sur des colonnes de 1m (type C2-1), la longueur de la colonne n'influant pas sur l'efficacité (en termes de hauteur de plateaux HETP). On rappelle également que les mesures suivantes ont été effectuées en utilisant du BTEX concentré à 50ppm comme gaz de référence (5 pics) et un détecteur FID, et le gaz vecteur (azote) a été injecté par surpression.

Influence du débit : graphe d'efficacité Des injections à différents débits (de 2mL/min à 8mL/min par pas de 1mL/min) ont dans un premier temps permis le traçage du graphe d'efficacité de Van Deemter (voir paragraphe 3.2.5.1) en figure 3.27. Ces débits sont des débits théoriques déduits par le logiciel du chromatographe à partir de la mesure de la pression du gaz vecteur ainsi que des caractéristiques de la colonne. Il est probable que le débit réel soit moindre du fait de la connectique fluide. Les mesures ont été faites à 25°C avec une épaisseur de phase de 400nm.

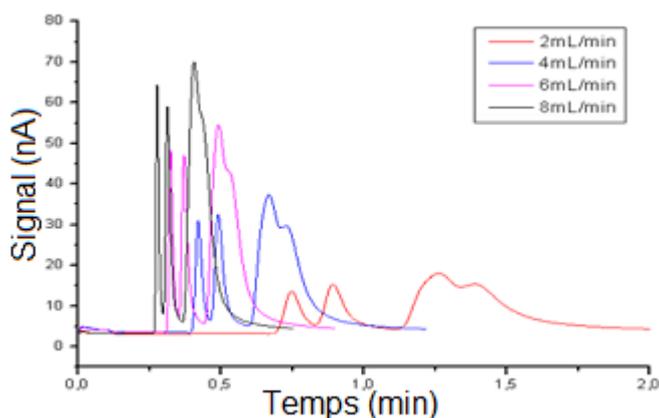


FIGURE 3.26 – Chromatogrammes obtenus à différents débits

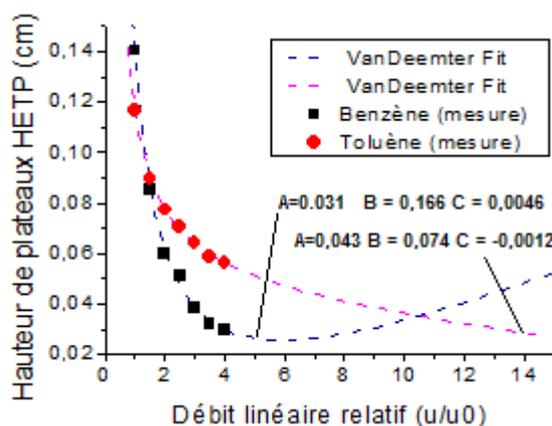


FIGURE 3.27 – Graphe d'efficacité correspondant et courbes de fitting de Van Deemter (voir équation 3.9)

Les graphiques de cette section font apparaître la vitesse linéaire plutôt que le débit. Ici, la vitesse linéaire de référence est $u_0 = 9,2\text{cm/s}$ correspondant à un débit de 2mL/min .

Le chromatographe n'autorisant pas des débits trop importants, seules des mesures allant jusqu'à 8mL/min ont été effectuées. On observe que pour le benzène et le toluène, les graphes d'efficacité correspondants sont proches de la partie descendante des courbes de Van Deemter, indiquant

que le débit idéal n'a pas été atteint. La plus petite hauteur de plateau mesurée pour le benzène est toutefois de l'ordre de $300\mu\text{m}$ voire de $250\mu\text{m}$ par extrapolation d'une courbe de Van Deemter, ce qui est à la hauteur des performances des micro-colonnes reportées dans l'état de l'art malgré la pluralité des dimensions ou des matériaux utilisés (tableau 3.4). L'extrapolation du pic de toluène semble quant à elle anormale puisque son coefficient C (voir équation 3.9) est négatif malgré un coefficient de corrélation R^2 supérieur à 0,99. Cela peut s'expliquer par des erreurs de mesure de la largeur à mi-hauteur $w_{1/2}$ du pic de toluène du fait de la superposition au pic de benzène.

| Référence | HETP | N max | Gaz | Dimensions | Phase | Méthode |
|---|------------------|-------|---------|---|--------|-----------|
| Ces travaux | $250\mu\text{m}$ | 4000 | Benzène | $1\text{m} \times 300 \times 120\mu\text{m}^2$ | PDMS | Statique |
| [Lambertus 2004] | $352\mu\text{m}$ | 8500 | Nonane | $3\text{m} \times 240 \times 150\mu\text{m}^2$ | PDMS | Dynamique |
| [Lambertus 2004] | $545\mu\text{m}$ | 5500 | Nonane | $3\text{m} \times 240 \times 150\mu\text{m}^2$ | PTFPMS | Dynamique |
| [Ali 2009] | $210\mu\text{m}$ | 4750 | Nonane | $1\text{m} \times 150 \times 180\mu\text{m}^2$ | PDMS | Statique |
| [Ali 2009] Semi-remplie | $100\mu\text{m}$ | 10000 | Nonane | $1\text{m} \times 150 \times 180\mu\text{m}^2$ | PDMS | Statique |
| [Zarejan-Jahromi 2009] Multi-capillaire | $90\mu\text{m}$ | 2777 | Nonane | $25\text{cm} \times 250 \times 25\mu\text{m}^2$ | PDMS | Statique |
| [Zarejan-Jahromi 2009] Multi-capillaire | $380\mu\text{m}$ | 657 | Nonane | $25\text{cm} \times 75 \times 125\mu\text{m}^2$ | PDMS | Statique |
| [Vial 2011] | $500\mu\text{m}$ | 4400 | Ethane | $2,2\text{m} \times 75 \times 100\mu\text{m}^2$ | Silice | Pulvé. |
| [Vial 2011] Semi-remplie | $250\mu\text{m}$ | 8800 | Ethane | $2,2\text{m} \times 75 \times 100\mu\text{m}^2$ | Silice | Pulvé. |

TABLE 3.4 – Tableau comparatif de l'efficacité à l'état de l'art

De plus, on observe en figures 3.28 et 3.29 que, alors que la hauteur des pics tend à croître linéairement avec le débit, leur temps de rétention tend à être inversement proportionnel (à une constante additive près) au débit (erreur de régression inférieure à 1,2%) comme le prévoit la théorie (équation 3.11).

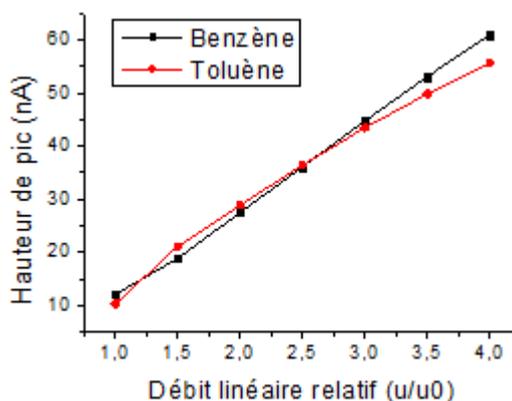


FIGURE 3.28 – Taille des pics obtenue pour différents débits

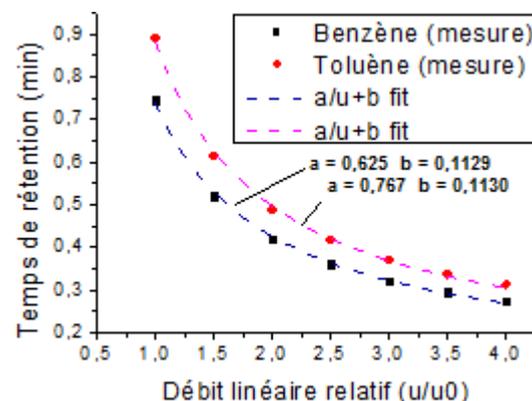


FIGURE 3.29 – Temps de rétention pour différents débits

Influence de l'épaisseur de phase L'influence de l'épaisseur de phase sur la séparation a également été explorée pour deux valeurs de débit (5mL/min et 7mL/min). Puisqu'aucune méthode de mesure directe et non destructive d'épaisseur n'était disponible, ces tests ont permis de vérifier que l'épaisseur de couche était bien de l'ordre attendu.

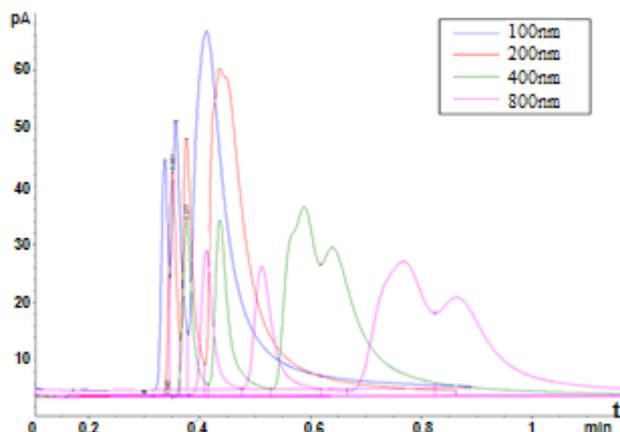


FIGURE 3.30 – Chromatogrammes obtenus pour différentes épaisseurs de phase et un débit de 7mL/min

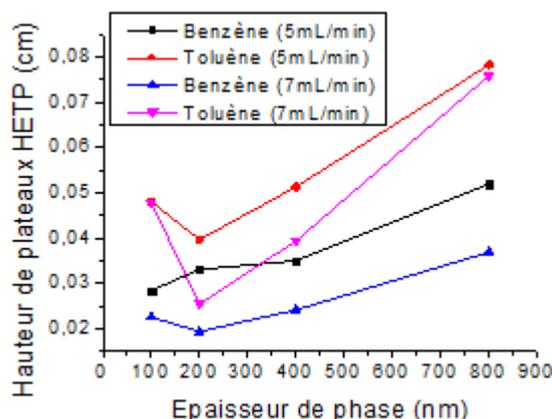


FIGURE 3.31 – Hauteur de plateau en fonction de l'épaisseur de phase (issu des graphes de la figure 3.30)

L'analyse de l'efficacité en fonction de la phase stationnaire n'est pas chose courante dans la littérature. On observe en figure 3.31 une tendance à l'augmentation de la taille des plateaux avec l'épaisseur de phase, bien qu'un minimum soit observé dans la plupart des cas pour une épaisseur de phase de 200nm. Selon l'équation 3.11, le temps de rétention doit varier linéairement avec l'épaisseur de phase. Cette tendance est vérifiée en figure 3.33 où les régressions linéaires concordent avec une erreur maximale de 0.7%. On vérifie également que la pente des droites de régression de la figure 3.33 diminue avec le débit puisque le temps de rétention est inversement proportionnel à la vitesse linéaire. En outre, on observe que l'épaisseur de phase de la troisième colonne (400nm) doit être en réalité plus épaisse qu'attendue car le temps de rétention est supérieur à la valeur attendue par régression. Cela vient certainement du fait d'une imprécision dans le dosage de la solution de PDMS préparée pour le remplissage.

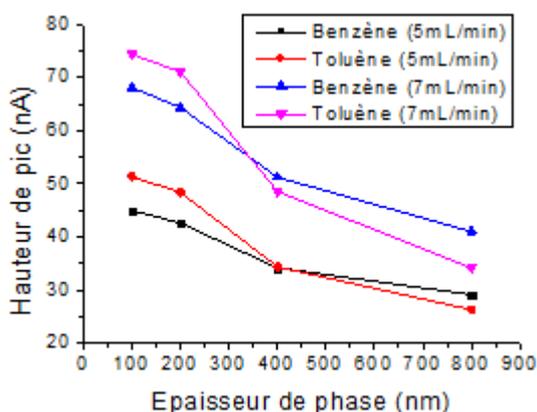


FIGURE 3.32 – Taille des pics obtenue pour différentes épaisseurs de phase

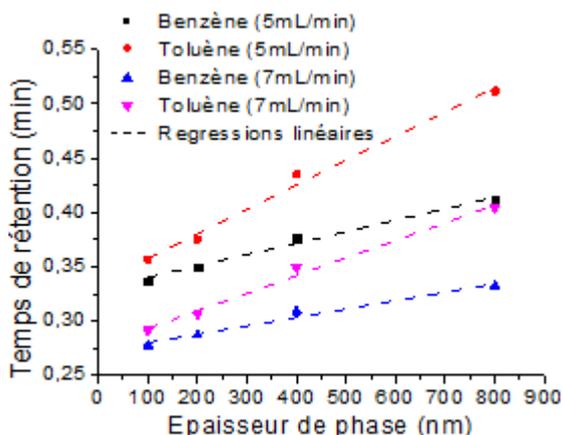


FIGURE 3.33 – Temps de rétention pour différentes épaisseurs de phase

Influence de la température Enfin, des essais de séparation ont été effectués à différentes températures avec la colonne ayant une phase de 400nm à un débit de 3mL/min.

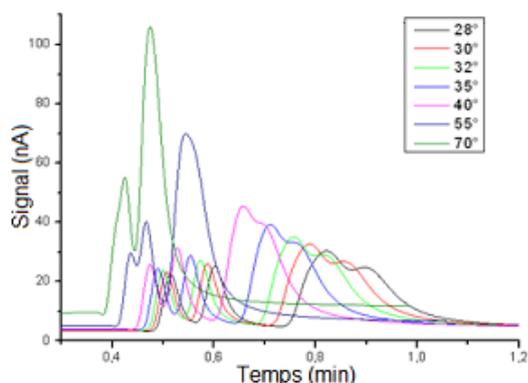


FIGURE 3.34 – Chromatogrammes obtenus à différentes températures

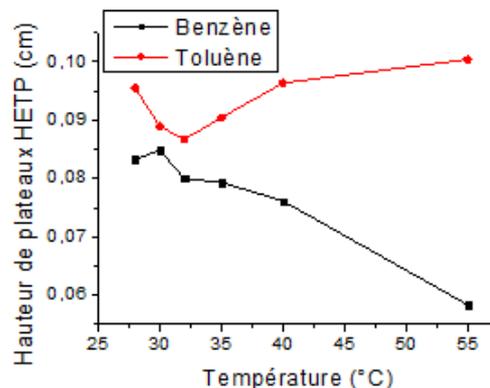


FIGURE 3.35 – Hauteur de plateau en fonction de la température

La mesure de la hauteur des plateaux théoriques fait ressortir des tendances contradictoires pour le benzène et le toluène (figure 3.35). De plus, il devient difficile de mesurer avec précision la hauteur de plateaux théoriques du fait de la tendance des pics à se superposer avec une température croissante. Il est donc difficile de conclure à partir de ces mesures sur l'influence de la température sur ce paramètre.

On observe également en figure 3.37 une diminution du temps de rétention avec la température. Cela est dû à deux facteurs : la viscosité μ du gaz vecteur est une fonction décroissante de la température si bien que la vitesse linéaire croît avec la température (équation 3.5). De plus, l'énergie thermique favorise la désorption des molécules, ce qui entraîne une diminution du coefficient de partage K .

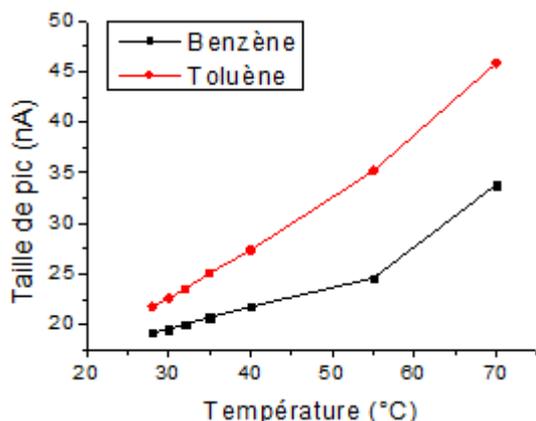


FIGURE 3.36 – Taille des pics obtenue pour différentes températures

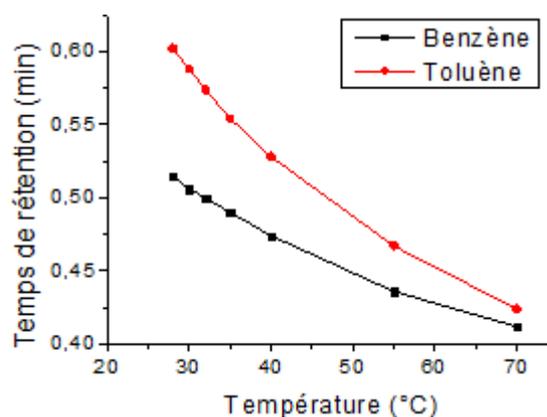


FIGURE 3.37 – Temps de rétention pour différentes températures

Conclusion Les colonnes développées dans ces travaux ont été caractérisées en terme d'efficacité, de temps de rétention et de taille de pics en fonction de la vitesse linéaire, de l'épaisseur de phase et de la température. Les mesures ont montré une bonne corrélation avec la théorie, et l'efficacité s'est avérée être tout à fait cohérente avec les valeurs trouvées dans la littérature, même si celles-ci sont difficilement comparables du fait de la diversité des géométries et des matériaux employés.

3.3 Détecteur TCD

Le choix du détecteur s'est porté sur un TCD car celui-ci permet en particulier de détecter une large gamme de gaz, pour sa simplicité et sa compatibilité avec les technologies MEMS, comme expliqué en section 1.4 (p.18). Cette section a pour but de présenter les détecteurs, depuis leur principe de fonctionnement jusqu'à leur mise en oeuvre finale.

3.3.1 Principe de fonctionnement : l'équilibre thermique

3.3.1.1 Analyse phénoménologique

Un TCD consiste en un élément chauffé électriquement et en contact avec le gaz issu de la colonne. Son fonctionnement est fondé sur la détection d'un déséquilibre thermique témoignant du passage d'un gaz différent du gaz vecteur, ou bien de fluctuations du débit.

Il s'agit d'un système complexe où de nombreux paramètres sont interdépendants. On peut en effet exprimer l'évolution spatio-temporelle de grandeurs physiques comme la température, la pression ou la vitesse d'écoulement à l'aide des équations de conservation de l'énergie, de la masse ou du moment cinétique (nous exposerons par la suite des exemples de telles équations dérivées comme l'équation de Navier-Stokes ou l'équation de diffusion-advection). Ces équations sont couplées et leur résolution est particulièrement complexe. Il est alors difficile d'appréhender simplement les phénomènes physiques en jeu dans le TCD par ce biais. Pourtant, on peut expliquer les mécanismes en jeu de manière intuitive.

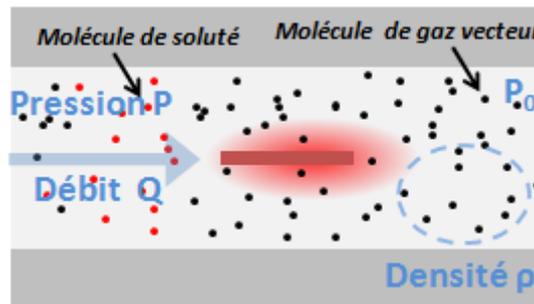


FIGURE 3.38 – Vue en coupe d'un TCD où figure l'élément chauffant suspendu et différents paramètres physiques

Comme le montre la figure 3.38, les molécules de gaz se déplacent autour de l'élément chauffant. Ces molécules permettent alors le transfert de l'énergie thermique apportée par l'élément chauffant vers l'extérieur du système par deux mécanismes (en sus du rayonnement thermique) : la conduction thermique, résultant de la collision entre les molécules, et l'advection, résultant de l'évacuation des molécules du fait du débit volumique Q imposé. La température est alors liée aux caractéristiques physiques du gaz considéré : sa conductivité thermique $\lambda [W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$ caractérisant sa capacité à conduire la chaleur, sa chaleur spécifique $C_v [J \cdot K^{-1} \cdot m^{-3}]$ correspondant à l'énergie nécessaire à l'augmentation d'un degré pour un volume d'un mètre cube de gaz, et sa densité $\rho [kg \cdot m^{-3}]$. La densité dépend elle-même de la pression p et de la température T à travers l'équation des gaz parfaits $\rho = \frac{pM}{RT}$ où $R [J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$ est la constante des gaz parfaits et $M [kg \cdot mol^{-1}]$ est la masse molaire de l'espèce considérée.

3.3.1.2 Modèle thermique simplifié

Malgré sa complexité, le transfert thermique dans les micro-canaux est un domaine très étudié notamment du fait de ses nombreuses applications dans les systèmes de refroidissement ([Liu 2011] chapitre 5). Un modèle thermique simplifié de type loi d'Ohm [Brunschwiler 2009, Kaanta 2011] est particulièrement utilisé dans le but de modéliser les phénomènes en jeu, même si celui-ci peut paraître simpliste car éloigné des équations standard de transport de chaleur. Dans ce modèle, une structure ayant une résistance thermique $R_{th}[K.W^{-1}.m^2]$ et soumise à une densité de flux thermique Φ présente une différence de température entre ses deux extrémités $\Delta T[K]$ telle que :

$$\Delta T = R_{th}\Phi \quad (3.12)$$

avec $S\Phi = R(T)i(t)^2$ où $R[\Omega]$ est la résistance électrique de l'élément chauffant, $i[A]$ le courant le traversant et S la surface totale de la résistance. La résistance thermique peut être calculée en fonction des propriétés de la structure mais également des divers phénomènes de transfert thermique auxquels elle est soumise : conduction, convection et/ou radiation. Le cas d'un élément chauffant placé dans un écoulement est illustré en figure 3.39.

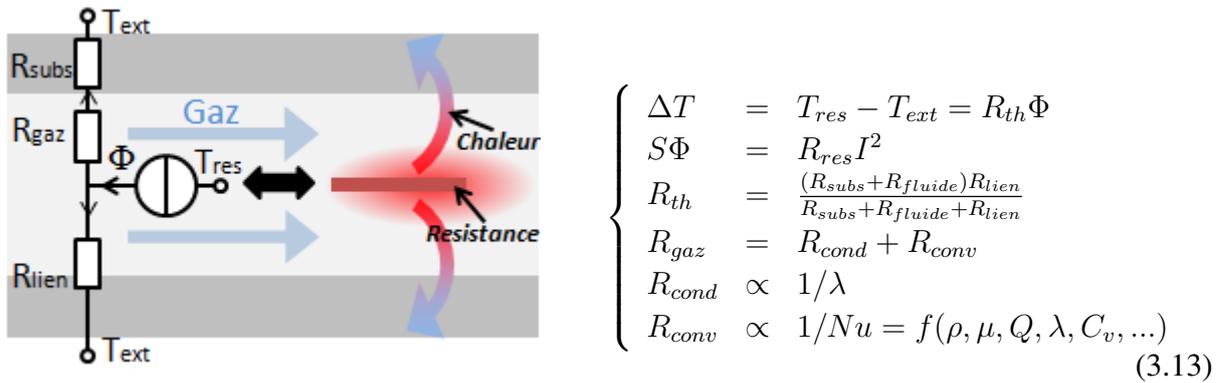


FIGURE 3.39 – Circuit thermique équivalent

L'élément émet un flux de chaleur dont une partie est transportée par conduction dans le support de l'élément, l'autre partie est emportée par le gaz avant d'atteindre le substrat. La résistance thermique du substrat R_{subs} est un paramètre invariant propre à la géométrie et aux matériaux du système, à l'instar de la résistance de lien R_{lien} qui modélise les pertes de chaleur à travers le support de l'élément chauffant. En outre, la résistance thermique du gaz dépend de plusieurs phénomènes : la conduction et la convection.

La résistance de conduction R_{conv} est inversement proportionnelle à la conductivité thermique du gaz. La résistance de convection dépend quant à elle du nombre de Nusselt Nu , nombre sans dimension permettant de comparer les échanges par conduction aux échanges par convection au niveau d'une paroi. Ce nombre est souvent difficile à déterminer en pratique, mais il peut être empiriquement évalué comme une fonction des nombres de Reynolds Re et de Prandtl Pr , eux même étant des fonctions de paramètres du gaz tels que de la viscosité μ , de la masse volumique ρ , de la chaleur spécifique C_p , la conductivité λ ou le débit Q ([Hassan 2004] p.188).

En conclusion, ce modèle simplificateur permet d'appréhender simplement l'influence des paramètres sur le transfert thermique. Toutefois, il peut être difficile d'évaluer les expressions des résistances thermiques, et quand cela est possible, cela est fait empiriquement. Nous nous servirons cependant de ce concept par la suite.

3.3.2 Conception

Les détecteurs développés dans ces travaux consistent en une puce de 1cm par 2cm de côté contenant un canal microfluidique dans lequel un élément chauffant est placé en contact direct avec les gaz issus de la colonne (illustration en figure 3.40).

Comme expliqué dans la revue bibliographique, plusieurs approches pour réaliser une telle structure en technologie MEMS standard, mais le choix s'est porté sur un procédé inspiré des travaux récents de l'université du Michigan [Kaanta 2009a], notamment du fait de la portabilité de leur procédé de fabrication aux infrastructures de l'ESIEE. Il s'agit d'un *résistance chauffante* en platine soutenue par une *membrane* en oxyde/nitride, cette dernière étant suspendue au milieu d'un canal microfluidique. Un deuxième élément chauffant est placé en aval en remplacement du premier élément en cas de casse de celui-ci, mais également car il est possible d'utiliser ces deux résistances de manière combinée afin de réduire l'influence du débit de gaz sur la réponse, comme démontré dans [Kaanta 2011] (non étudié dans ces travaux).

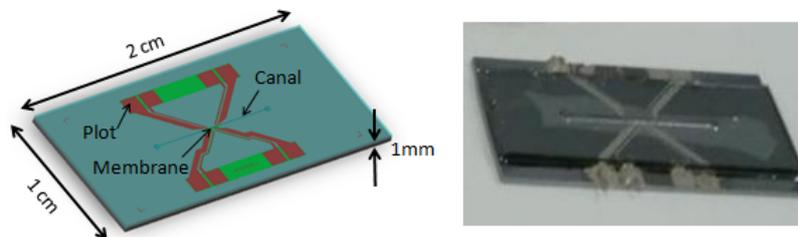


FIGURE 3.40 – Modèle 3D et photographie d'un μ TCD

Tout comme les colonnes, une première version de détecteurs a été conçue et a permis le développement ultérieur d'une seconde génération de détecteurs améliorés.

3.3.2.1 Niveaux de masques

La fabrication des détecteurs requiert au minimum quatre masques (voir figure 3.41). Le premier masque ((1) magenta) permet de définir la forme des membranes en oxyde/nitride supportant les résistances en platine. Un deuxième masque ((2) rouge) est nécessaire pour définir les trous d'accès au canal en face arrière. Le troisième masque ((3) bleu) permet de définir par lift-off les résistances et plots en platine. Un quatrième masque ((4) gris) permet de définir le canal microfluidique et sert à la fois pour la gravure du silicium (gravure dite "undercut" car le silicium est gravé en dessous de la membrane) et pour la gravure du verre. Enfin, un masque optionnel (vert) qui n'a servi que pour la première génération de détecteurs permet de définir la zone d'accès aux plots de contact.

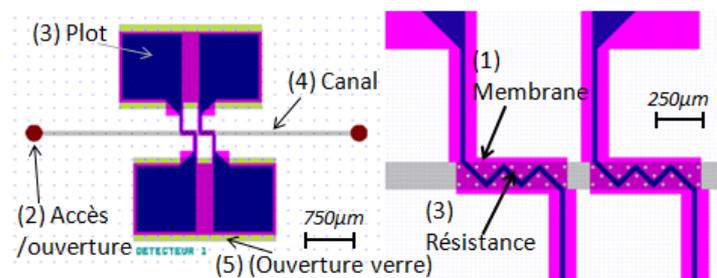


FIGURE 3.41 – Exemple de masques d'un détecteur de première génération (gauche) et gros plan sur les membranes suspendues supportant les résistances (droite)

3.3.2.2 Première génération de détecteurs

La première série de détecteurs comprend, sur un même masque, six couples de membranes/résistances de géométrie différente afin de déterminer la géométrie la plus adaptée au procédé de fabrication. Ces différentes géométries sont présentées en tableau 3.5.

| Ref. | Membranes | | Trous | Résistances | | Structures |
|------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|---|
| | L_m (μm) | l_m (μm) | Diamètre (μm) | L_r (μm) | l_r (μm) | |
| 1 | 500 | 120 | 10 | 600 | 20 |  |
| 2 | 500 | 120 | 10 | 1000 | 20 |  |
| 3 | 1000 | 120 | 10 | 2000 | 20 |  |
| 4 | 500 | 120 | 30 | 750 | 20 |  |
| 5 | 1000 | 120 | 30 | 1500 | 20 |  |
| 6 | 700 | 120 | >70 | 2000 | 20 |  |

TABLE 3.5 – Structures figurant dans la première série de détecteurs, où L_m et l_m sont la longueur et la largeur des membranes, et L_r et l_r sont la longueur (sur la membrane) et la largeur des résistances, respectivement.

Cette première série de détecteurs n'a pas été exploitée mais cela a permis la mise au point du procédé de fabrication et l'amélioration des géométries de la seconde génération de détecteurs à partir des observations suivantes :

- Des fuites sont apparues sur les côtés du canal microfluidique du fait de la proximité des plots de contact électrique avec le canal microfluidique (3.42 gauche). Les plots de contact ont dû être repoussés sur les bords de la puce.
- La fabrication du capôt en verre dont certaines parties étaient intégralement gravées s'est avérée lourde et non nécessaire. De plus, les irrégularités de surface étaient responsables de zones de décohésion du verre. En conséquence, un collage adhésif plutôt qu'anodique a été adopté et la gravure entière du substrat en verre pour accéder aux plots de contact a été remplacée par une simple découpe à la scie (cela enlève de plus un niveau de masque).
- Des trous de membranes trop petits ont rendu difficile la libération de certaines structures. Par exemple, sur la figure 3.42 milieu où la zone sombre est une zone gravée sous la membrane, on constate une gravure insuffisante. *A contrario*, des trous trop larges et une zone d'ancrage trop étroite ont mené à une libération trop importante de la structure (3.42 droite). En conséquence, des trous de taille moyenne ont été choisis et la zone d'ancrage de la membrane a été élargie.

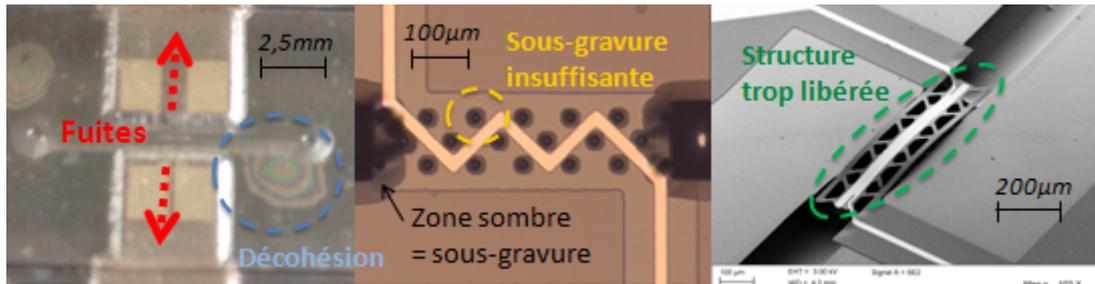


FIGURE 3.42 – Défauts constatés sur la première série de détecteurs

De plus, afin d'améliorer la précision de la mesure, deux électrodes par résistance ont été rajoutées afin de permettre une mesure 4-pointes.

3.3.2.3 Seconde génération de détecteurs

Une seconde génération de détecteurs a ensuite été mise au point. De nouveaux masques ont été édités sous Coventor par utilisation d'un script en langage TCL-Tk (CAO paramétrique) de manière à pouvoir facilement modifier certains paramètres comme la longueur des résistances ou divers espacements sans devoir modifier les dessins de masques manuellement.

Ces détecteurs de seconde génération ont bénéficié des améliorations mentionnées dans la section précédente, et ils présentent uniquement des structures à trous de membrane moyens et des résistances en forme de "W" similaires aux structures 4 et 5 de la figure 3.5.

3.3.3 Connectique microfluidique

La connectique microfluidique des détecteurs est assurée par un manifold dont le principe est analogue à celui utilisé pour les colonnes. La puce est câblée à un circuit imprimé (*PCB*) enserrant celle-ci, ce qui permet un accès aisé aux contacts électriques par des câbles électriques standard (figure 3.43).

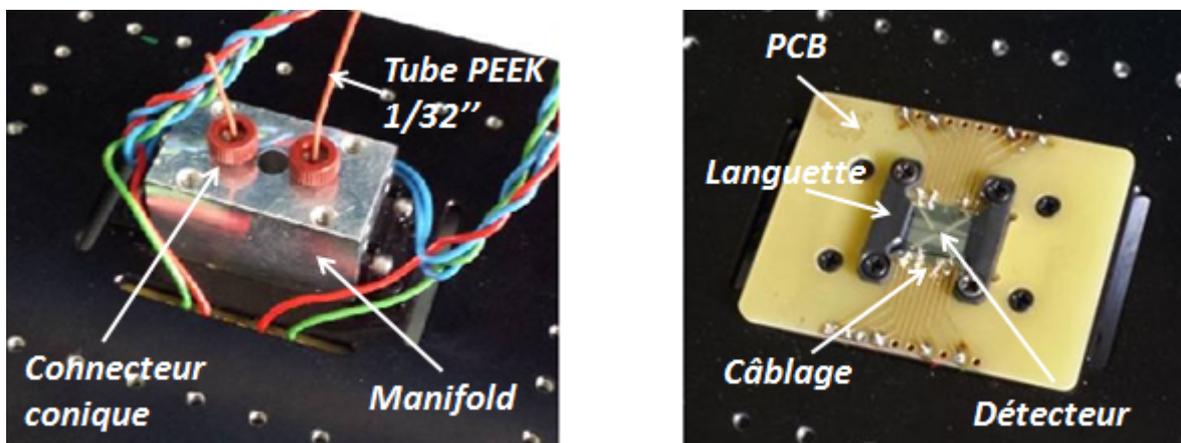


FIGURE 3.43 – Système de connectique fluide et électrique du détecteur

3.3.4 Fabrication

Le procédé de fabrication final des détecteurs est résumé dans le tableau 3.6 et en figure 3.44. A noter que plusieurs tests préliminaires ont été effectués de manière à déterminer les épaisseurs d'oxyde et de nitrure à déposer afin d'obtenir une membrane sans contraintes en compression ou en extension. Cette opération a été nécessaire afin d'empêcher la structure de plier ou de casser une fois celle-ci libérée par gravure "undercut". En outre, l'épaisseur de dépôt de titane/platine a été calculée de manière à ce que la résistance d'un élément chauffant soit de l'ordre de 50Ω à température ambiante.

| SILICIUM | | |
|------------|----------------------------|--|
| Etape | Procédé | Description |
| 0 | Plaquette initiale | Plaquette de silicium <100> dopé P, 390 μ m d'épaisseur, polissage double face. |
| 1 | Oxydation | Croissance thermique de SiO ₂ 300nm en double face. |
| 2 | Dépôt Nitrure | Dépôt de nitrure Si ₃ N ₄ par PECVD 400nm. |
| 3 | Dépôt Oxyde | Dépôt d'oxyde SiO ₂ par PECVD 300nm. |
| 4 | Dépôt Al | Pulvérisation d'aluminium 500nm en face avant. Couche servant de masque lors de la gravure de l'oxyde/nitrure. |
| 5-6 | PL1 et gravure Al | Photolithographie et gravure liquide de l'aluminium pour définir la géométrie des membranes. |
| 7-9 | Gravures oxydes et nitrure | Gravures de la couche SiO ₂ /Si ₃ N ₄ /SiO ₂ (plasma CHF ₃ et SF ₆ pour l'oxyde), RIE SF ₆ pour le nitrure. |
| 10-12 | PL2 et DRIE | Photolithographie face arrière pour l'ouverture des trous et gravure de l'oxyde par DRIE. |
| 8-9 | DRIE | Après retrait des couches de résine (acétone et plasma oxygène), gravure SiO ₂ par DRIE en face avant. |
| 13-16 | Dépôt Al, PL2 et gravure | Pulvérisation d'aluminium 500nm face arrière, photolithographie et gravure liquide de l'aluminium. |
| 17-18 | Gravure DRIE | Nettoyage de la résine par acétone et gravure profonde du silicium en face arrière, 250 μ m environ. |
| 19 | Gravure Al | Retrait chimique des couches d'aluminium par bain d'attaque. |
| 20-24 | Lift-off Ti/Pt | Dépôt des résistances et des contacts par lift-off en face avant (Ti 100nm, Pt 150nm) |
| 25-26 | PL1 | Photolithographie du masque 1 pour protéger les structures (oxyde/nitrure et métal). |
| 27 | Gravure RIE | Gravure anisotrope sur silicium pour libérer les structures suspendues et former le canal. |
| 28 | Gravure résine | Retrait de la résine de protection par gravure plasma O ₂ . Cette étape libère les structures. |
| VERRE | | |
| 29 | Plaquette initiale | Wafer en verre borosilicate, épaisseur 500 μ m |
| 30-31(-33) | Dépôt Cr/Au | Pulvérisation faces avant et arrière d'or (400nm) sur accroche en chrome (200nm) pour masquage lors de l'attaque du verre. Le dépôt de plusieurs couches permet d'améliorer le masquage. |
| 34-36 | PL4 et attaque Au/Cr | Après protection de la face avant par de la résine, photolithographie face arrière du canal et gravure liquide des couches de Au/Cr |
| 37 | Gravure verre | Gravure du verre au HF 50% |
| 38 | Gravure Au/Cr | Retrait des couches protectrices en or sur chrome. |
| 39 | Découpe capots | Les capots sont découpés en enlevant une marge pour pouvoir accéder aux contacts électriques. |

| VERRE ET SILICIUM | | |
|-------------------|---------|--|
| Etape | Procédé | Description |
| 40 | Collage | Soudure adhésive individuelle des capots sur le wafer de silicium et recuit par UV |
| 41 | Découpe | Découpe des détecteurs |

TABLE 3.6 – Description des étapes de fabrication d'une série de détecteurs. Ce tableau est à lire en parallèle avec la figure 3.44

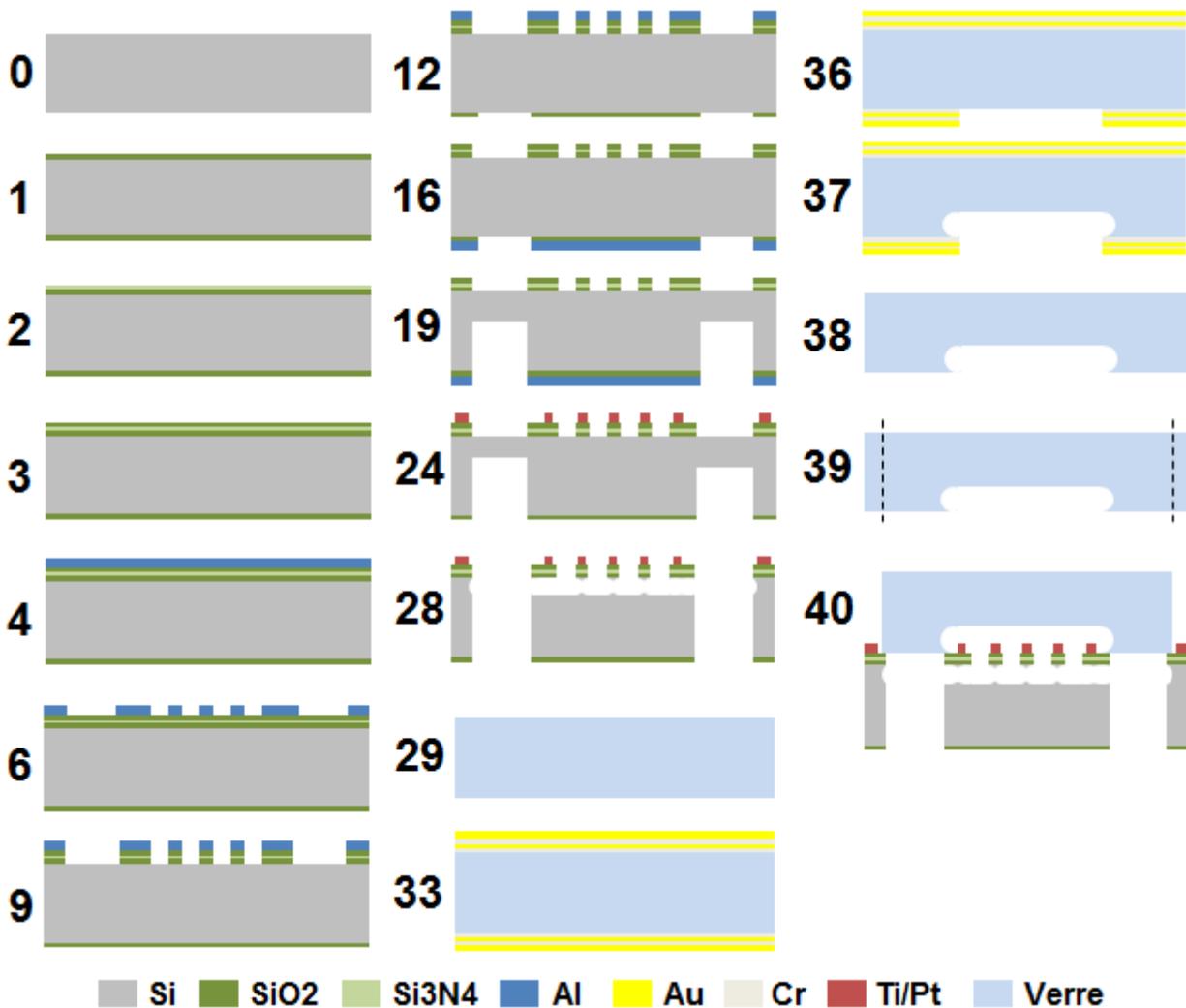


FIGURE 3.44 – Principales étapes du "process flow" des détecteurs

3.3.5 Conditionnement électronique

3.3.5.1 Mesure de température et méthode quatre-pointes

Le fonctionnement d'un TCD est fondé sur la mesure de la température de l'élément chauffant en platine suspendu au milieu du canal microfluidique. La résistivité électrique des métaux est, loin du zéro absolu, une fonction croissante de la température puisque l'agitation thermique augmente les interactions entre les atomes du réseau cristallin du métal et les électrons s'y déplaçant, diminuant la mobilité de ces derniers.

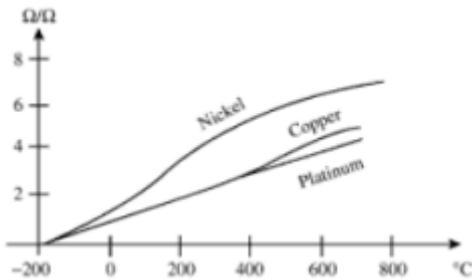


FIGURE 3.45 – Exemples de caractéristiques pour 3 métaux [Lipták 2000]

Le platine possède en particulier la propriété de voir sa résistivité varier quasi-linéairement en fonction de la température (équation 3.14), et ce dans une large gamme, ce qui n'est pas le cas de tous les métaux (figure 3.45). La résistance d'un élément chauffant de platine ayant une résistance R_0 à $T = 0^\circ\text{C}$ suit alors la relation :

$$R(T) \simeq R_0(1 + \alpha T) \quad (3.14)$$

Le platine présente de plus une bonne sensibilité $\alpha [^\circ\text{C}^{-1}]$, terme propre au matériau, dont une valeur élevée est préférable pour des applications de détection. C'est pour cela que le platine est utilisé dans la plupart des sondes de températures appelées **RTD** (Resistance Temperature Detector) dont la norme la plus courante est la norme Pt100 ($R_0 = 100\Omega$).

La **mesure quatre-pointes** est une méthode de mesure de résistance électrique qui permet, contrairement à une mesure directe, de ne pas tenir compte des résistances parasites de la connectique. Cela permet de connaître précisément la résistance de l'élément que l'on souhaite mesurer (R_{RTD} en figure 3.46).

Comme son nom l'indique, cette méthode emploie quatre électrodes : deux électrodes (1 et 3) permettent l'injection d'un courant connu, tandis que les autres (2 et 4) permettent la mesure de la différence de potentiel précisément aux bornes de l'élément suspendu. La haute impédance d'entrée de l'appareil de mesure de tension (voltmètre ou carte d'acquisition) permet de mesurer précisément la tension V_{RTD} aux bornes de l'élément RTD car aucun courant ne circule au travers des résistances 2 et 4. La résistance R_{RTD} est ainsi calculée à partir de la loi d'Ohm :

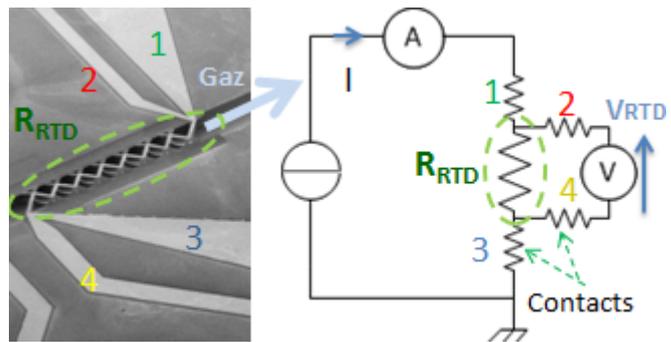


FIGURE 3.46 – Principe de mesure 4-pointes

$$R_{RTD} = \frac{V_{RTD}}{I} \quad (3.15)$$

La température peut donc être directement déduite, en combinant les équations 3.14 et 3.15, par la relation affine :

$$T = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{V_{RTD}}{R_0 I} - 1 \right) \quad (3.16)$$

3.3.5.2 Calibration thermique de l'élément chauffant

Les paramètres thermiques α et R_0 sont déterminés par calibration de l'élément chauffant.

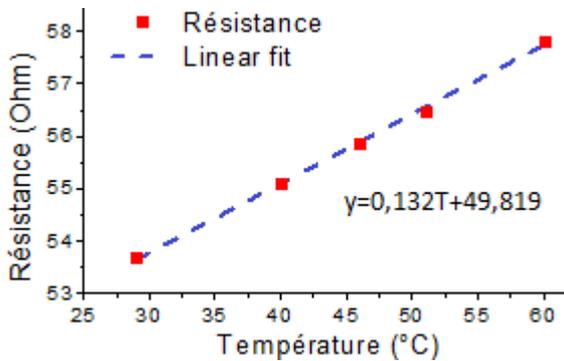


FIGURE 3.47 – Courbe de calibration de l'élément chauffant d'un détecteur

Idéalement, la caractérisation est à faire pour chaque détecteur car ceux-ci présentent une résistance R_0 variable en fonction de leur emplacement sur la plaquette de silicium lors de leur fabrication. En effet, les dépôts par pulvérisation ne sont généralement pas uniformes sur toute la plaquette. Le coefficient α est quant à lui une propriété du matériau. Cependant, comme la résistance est composée d'une bi-couche métallique titane/platine, des variations d'épaisseurs respectives de ces couches peuvent entraîner des fluctuations du coefficient α .

3.3.5.3 Mode courant constant

Un premier mode de détection consiste à injecter un courant constant I dans l'élément chauffant, et à mesurer en retour les variations de résistance $R_{RTD}(t)$ de ce dernier.

En pratique, la source de courant stabilisée utilisée est obtenue par l'utilisation d'un régulateur de tension LM317 (voir figure 3.48) dont on peut régler le courant de sortie à l'aide d'une résistance ajustable. Le courant I est alors mesuré grâce à une résistance de référence R_{ref} connue, dont on mesure la tension V_{ref} et placée en série avec le détecteur. On déduit alors la température par la relation :

$$T = \frac{1}{\alpha} + V_{RTD} \left(\frac{R_{ref}}{\alpha R_0 V_{ref}} \right) \quad (3.17)$$

La résistance R_{ref} est une résistance de puissance, de manière à ce que sa valeur ne soit pas affectée par une variation de sa température.

Ce mode de fonctionnement a l'avantage d'être facile à mettre en oeuvre. Cependant, sa réponse est limitée par la constante de temps thermique du détecteur. De plus, l'utilisation d'un courant constant comporte le risque d'entraîner une surchauffe de l'élément chauffant si la conductivité

L'opération consiste à placer le détecteur dans une étuve à température programmée, et à relever la valeur de la résistance par mesure quatre-points une fois celle-ci stabilisée. La figure 3.47 montre une courbe de calibration d'un détecteur. La valeur à l'origine est R_0 , égale à $49,819 \Omega$ pour ce détecteur. Le coefficient α de l'équation 3.14 est également déduit de la courbe de régression et vaut :

$$\alpha = \frac{0,132}{49,819} = 0,0026^\circ C^{-1}$$

Idéalement, la caractérisation est à faire pour chaque détecteur car ceux-ci présentent une résistance

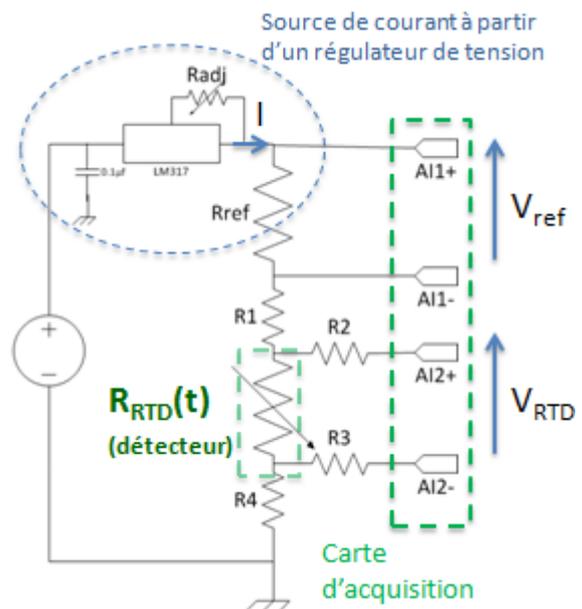


FIGURE 3.48 – Schéma électronique du mode courant constant

du gaz est trop faible. Cela peut mener à la rupture de la membrane ou à la fusion de la résistance chauffante, qui agit alors comme un fusible.

3.3.5.4 Mode température constante

Il est également possible d'utiliser le détecteur en mode température constante. Cette fois, le circuit électronique est un circuit d'asservissement qui module le courant injecté dans l'élément chauffant de manière à maintenir sa température constante quel que soit son environnement. Ce courant est alors la grandeur d'intérêt puisque ses variations indiquent un changement de débit ou de nature du gaz environnant.

Le circuit d'asservissement pour ce type de circuit se base généralement sur un pont de Wheatstone [Cruz 2007], mais ce type de circuit ne permet pas de tirer parti de la mesure quatre-pointes. De ce fait, un circuit original a été développé (figure 3.49). Ce circuit maintient la résistance de l'élément chauffant égale à une résistance de référence par comparaison de la chute de tension apparaissant aux bornes de ces deux éléments. Il est composé des étages suivants :

- Une résistance de référence (variable) $R_{ref,tot}$, est placée en série avec la résistance du détecteur R_{RTD} . Ces résistances sont traversées par le courant de rétroaction $i(t)$.
- Un second étage permet d'effectuer la soustraction analogique des tensions aux bornes des deux résistances. Cette opération est effectuée par le biais d'amplificateurs différentiels d'instrumentation AD620 à gain unitaire. Ces amplificateurs présentent un faible bruit et un haut taux de réjection du mode commun (CMRR) permettant une comparaison fiable malgré l'offset élevé des potentiels aux bornes de la résistance de référence.
- Un amplificateur opérationnel compare à zéro le signal issu du soustracteur. Si ce signal s'écarte de cette valeur (ce qui est *a priori* le cas lors de l'initialisation du système) l'amplificateur sature, ce qui induit le courant de rétroaction. Si ce courant est suffisant pour que la résistance de l'élément chauffant atteigne la résistance de référence ($R_{RTD} = R_{ref,tot}$), alors l'amplificateur passe en mode linéaire et le courant de rétroaction est tel qu'il impose l'équilibre thermique dans le détecteur.
- Un filtre passe-bas du premier ordre permet de filtrer les perturbations hautes-fréquences perturbant la rétroaction. La fréquence de coupure du filtre a été réglée à 45Hz. Ce filtre impose une limitation au niveau du temps de réponse de l'électronique, ce qui peut empêcher la détection de pics de gaz de faible largeur. Cependant, le système s'est avéré inutilisable sans implémentation de ce filtre.
- Enfin, un étage suiveur permet de découpler le filtre de manière à ce que celui-ci ait une résistance de charge de haute impédance. Sa fréquence de coupure n'est alors pas affectée par les variations des résistances $R_{ref,tot}$ et R_{RTD} en amont. Ce suiveur utilise un amplificateur opérationnel (TS922) rail-to-rail capable de délivrer un fort courant (jusqu'à 80mA), ce qui prévient *a priori* tout phénomène de saturation.

La mesure du courant se fait alors par l'intermédiaire de la résistance fixe R_{ref} , de manière analogue au mode courant constant.

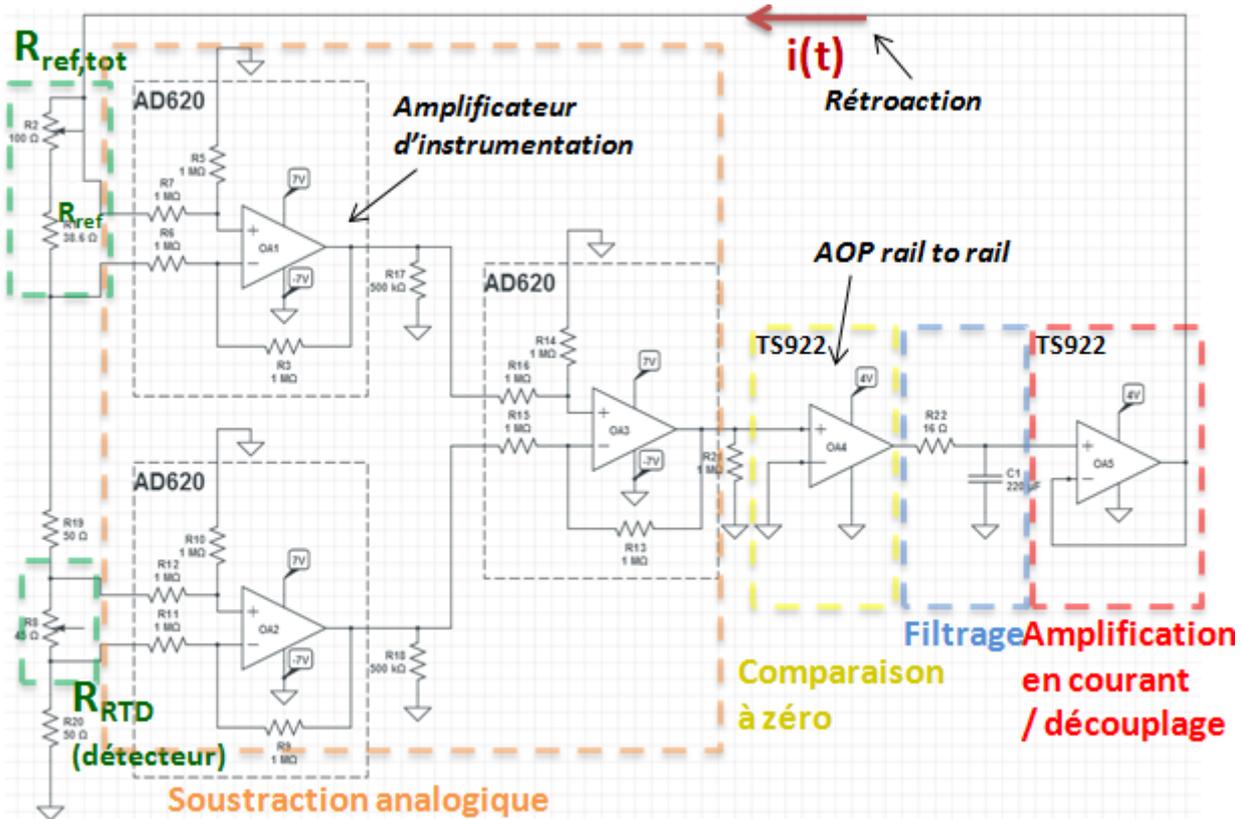


FIGURE 3.49 – Schéma électronique du détecteur à température constante

Ce mode de fonctionnement, bien que nécessitant un circuit plus compliqué que le mode à courant constant, a l'avantage de ne pas être limité par les constantes de temps thermiques du détecteur tout en étant plus sûr. Il est de plus réputé plus sensible que le mode courant continu, du moins dans le cas d'un circuit de régulation basé sur un pont de Wheatstone [Kaanta 2009b].

3.3.6 Linéarité du détecteur : réponse en concentration

Afin de mesurer la réponse du détecteur en fonction de la concentration en soluté du gaz échantillon, la variation de température (en mode courant constant) ou de courant (en mode température constante) a été mesurée pour plusieurs concentrations de soluté, à débit constant.

Avant toute mesure, une solution d'éthanol dilué dans l'air est préparée à partir d'un mélange de référence de concentration $c_{ref} = 85ppm$. Cette dilution est préparée en prélevant un volume v_{ref} donné du mélange de référence dans une seringue étanche aux gaz, puis en ajoutant de l'air à ce volume jusqu'à ce que le volume total contenu dans la seringue soit de $v_{tot} = 5mL$. La seringue contient alors un mélange d'éthanol dans l'air de concentration c_{mel} :

$$c_{mel} = c_{ref} \frac{v_{ref}}{v_{tot}} \quad (3.18)$$

La seringue est ensuite connectée à un pousse-seringue réglé pour imposer un débit de $0,6mL/min$. Ce débit a été choisi car il représente le débit moyen que l'on peut obtenir avec la micro-pompe et une colonne de 5m. Enfin, la seringue est connectée à l'entrée du détecteur par un capillaire en PEEK de diamètre externe $1/32''$.

Le protocole de mesure se déroule ensuite ainsi, où chaque numéro correspond à une phase de la figure 3.50 (gauche) :

1. Le pousse seringue est mis en marche. L'échantillon pousse alors l'air présent dans le capillaire et le détecteur, ce qui modifie le signal du détecteur du fait du changement de débit. Le mélange d'éthanol parvient ensuite au détecteur, ce qui crée une discontinuité du signal, jusqu'à ce qu'une zone d'équilibre soit atteinte.
2. Le pousse seringue est arrêté. Le débit devient alors nul et, en conséquence, le signal change soudainement de valeur. Le détecteur contient alors du mélange d'éthanol. Pendant ce temps, on purge la seringue et on la remplit d'air exempt d'éthanol.
3. Le pousse seringue est à nouveau remis en marche. L'échantillon présent dans le capillaire est poussé par l'air contenu dans la seringue. Le signal tend à retrouver la valeur qu'il avait à la fin de l'étape 1. Cependant, l'air parvient au détecteur et l'échantillon est ainsi complètement chassé. Le signal bascule alors vers une valeur d'équilibre.
4. Le pousse-seringue est arrêté et le système retrouve ainsi son état d'équilibre initial.

La grandeur d'intérêt est alors la différence de température ou de courant (ΔI en figure 3.50) entre les états d'équilibre lorsque seul l'échantillon (phase 1) et seul l'air (phase 3) sont injectés. Enfin, on compare cette différence à l'écart type du bruit (mesure RMS) afin d'obtenir le rapport signal sur bruit (SNR). Le SNR est un nombre sans dimension permettant de comparer une grandeur au bruit du signal. Ainsi, plus le SNR est grand, meilleure est la sensibilité. Cette notion sera largement développée en deuxième partie de cette thèse.

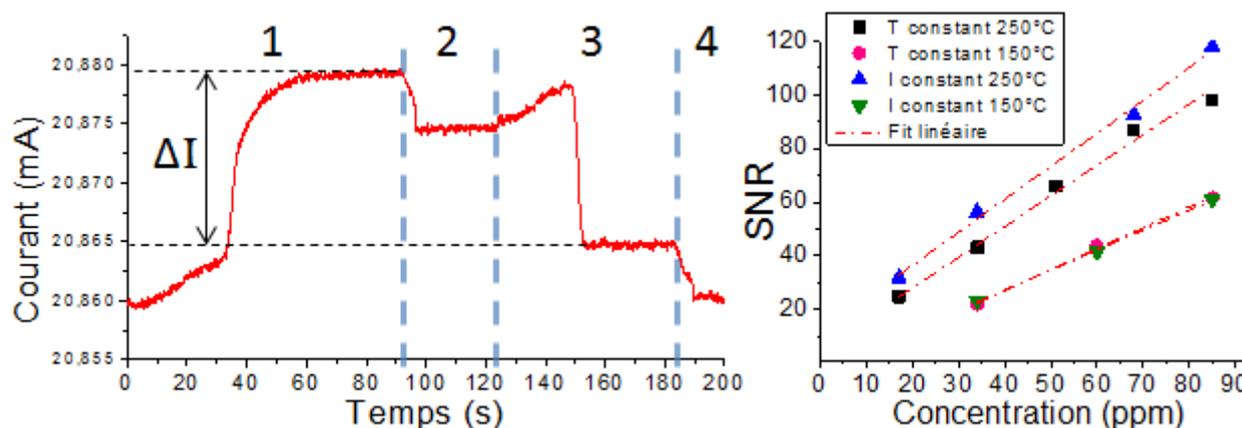


FIGURE 3.50 – Exemple de courbe de mesure de sensibilité à la concentration en éthanol en mode température constante (gauche) et courbes de sensibilité obtenue pour deux températures en mode courant constant et température constante (droite). La phase 1 à 4 sont explicités dans le texte.

La figure 3.50 représente les SNR obtenus pour différentes concentrations d'éthanol, pour les modes courant constant et température constante, et pour des températures de l'élément chauffant du détecteur de 150°C et 250°C à l'équilibre.

On remarque en premier lieu la bonne linéarité de ces mesures, puisque tous les coefficients R^2 des régressions linéaires sont supérieurs à 0,99. C'est une caractéristique particulièrement importante, notamment pour le bon fonctionnement des techniques d'injection multiples développées en deuxième partie.

On remarque également que la sensibilité tend à croître avec la température du détecteur. Cette caractéristique se comprend facilement de manière intuitive.

Pour une température de 250°C, le mode courant constant est plus sensible que le mode température constante. Ce résultat est en réalité dû à la présence d'un bruit parasite particulièrement important en mode température constante le jour de la mesure. Le circuit électronique utilisé était en effet implémenté sur une plaque de test particulièrement soumise aux perturbations extérieures. Dans d'autres circonstances où le bruit de mesure était manifestement moins important, il a été vérifié que le mode température constante permet des mesures plus sensibles que le mode courant constant tout comme cela a été vérifié dans [Kaanta 2009b] et [Wittebrood 1972].

On note de plus que les droites de régression des mesures à 250°C se prolongent jusqu'à l'axe des ordonnées avant de couper l'axe des abscisses. Cela implique plusieurs possibilités : soit il existe une non-linéarité de la réponse pour de faibles concentrations, soit la mesure n'est pas suffisamment précise. On peut cependant s'avancer sur le fait que la sensibilité du détecteur, pour l'éthanol, est au moins de l'ordre du ppm (5ppm à 150°C obtenus en prolongeant les droites de régression sur l'axe des abscisses), ce qui correspond à l'état de l'art [Kaanta 2009a].

Enfin, lors de leur utilisation en chromatographie, les concentrations des solutés débouchant de la colonne sont moindres par rapport à leur concentration réelle lors de leur injection. Ceci est dû aux phénomènes de diffusion et de rétention ayant lieu dans la colonne. La réelle sensibilité de détection est alors à déterminer en utilisant le système de chromatographie complet.

3.3.7 Sensibilité au débit

Nous avons montré précédemment que la réponse du détecteur est une fonction du débit. Lors d'une analyse, le débit doit être le plus stable possible afin que les variations de signal soient uniquement dues aux variations de la nature du gaz traversant le détecteur. Nous verrons dans cette partie dans quelle mesure le débit influence la réponse du détecteur.

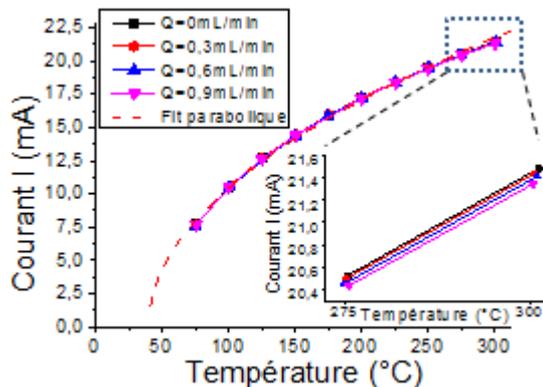


FIGURE 3.51 – Courant d'équilibre en fonction de la température pour différents débits, et vue détaillée sur les dernières valeurs permettant de voir l'influence du débit

Afin de mesurer cette dépendance, un montage permettant d'imposer un débit d'air par l'utilisation d'une pompe à vide placée en sortie du détecteur a été utilisé. Le débit est calculé à partir de la mesure de la différence de pression au niveau du système connaissant sa résistance hydrodynamique (équation 3.4). Un tel système est utilisé et sera décrit en détail plus loin.

La figure 3.51 représente la relation entre la température de l'élément chauffant et le courant le traversant, à l'équilibre, pour différents débits d'air. Comme le suggèrent les équations 3.12 et 3.14, le courant $I[A]$ et la température $T[°C]$ ont une relation quasi-parabolique (car α est petit) :

$$I \propto \sqrt{\frac{T - T_{\text{ext}}}{R_{th}R_0(1 + \alpha T)}} \quad (3.19)$$

dans la mesure où la température a une influence négligeable sur la résistance thermique. Cette tendance est vérifiée par les mesures. En effet, une régression parabolique permet d'obtenir un coefficient de détermination R^2 supérieur à 0,997 pour les quatre débits.

On remarque également que le débit n'a pas d'influence majeure sur le courant puisque les courbes obtenues pour les quatre débits semblent se superposer (inset de la figure 3.51). Cependant, les variations de température ou de courant induites par les solutés sont également de faible amplitude, et une variation de débit peut tout-à-fait être confondue avec un pic de détection. Les parties suivantes proposent de détailler l'influence du débit dans le cas du mode courant constant et du mode température constante.

3.3.7.1 Mesures en mode courant constant

La figure 3.52 présente un exemple de courbe de mesure effectuée en mode courant constant, dans laquelle le débit a été augmenté progressivement. La température correspondante est alors relevée pour différentes valeurs du débit. On note que le courant est particulièrement stable quel que soit le débit.

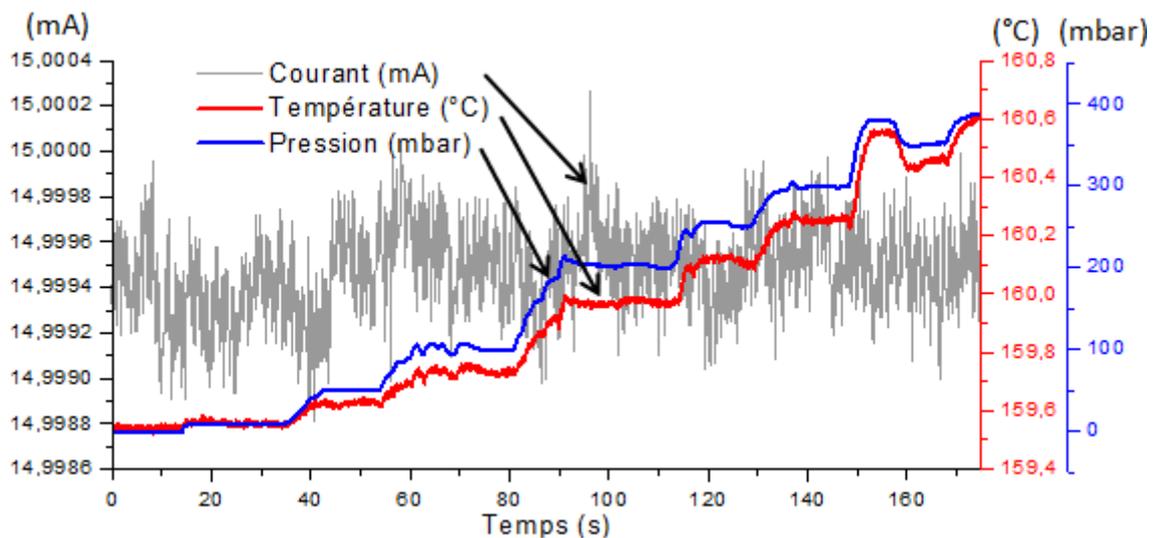


FIGURE 3.52 – Courbe de mesure de sensibilité au débit en mode courant constant représentant l'évolution du courant, de la température et de la pression fonction du temps. La pression est le paramètre commandable.

La variation relative de température en fonction du débit est présentée en figure 3.53 pour différentes valeurs de courant d'équilibre, dans le cas où le gaz vecteur est introduit par surpression en amont du détecteur et dans le cas où il est introduit par aspiration. On observe que la température tend à diminuer dans le premier cas alors qu'elle augmente dans le second. On en déduit que dans cette gamme de pression de jauge observée (de -400mbar à 400mbar) la résistance thermique (voir figure 3.39) est une fonction croissante de la pression. De plus, dans le cas où la pression est inférieure à la pression atmosphérique, la sensibilité au débit est d'autant plus grande que le courant injecté dans l'élément chauffant est grand.

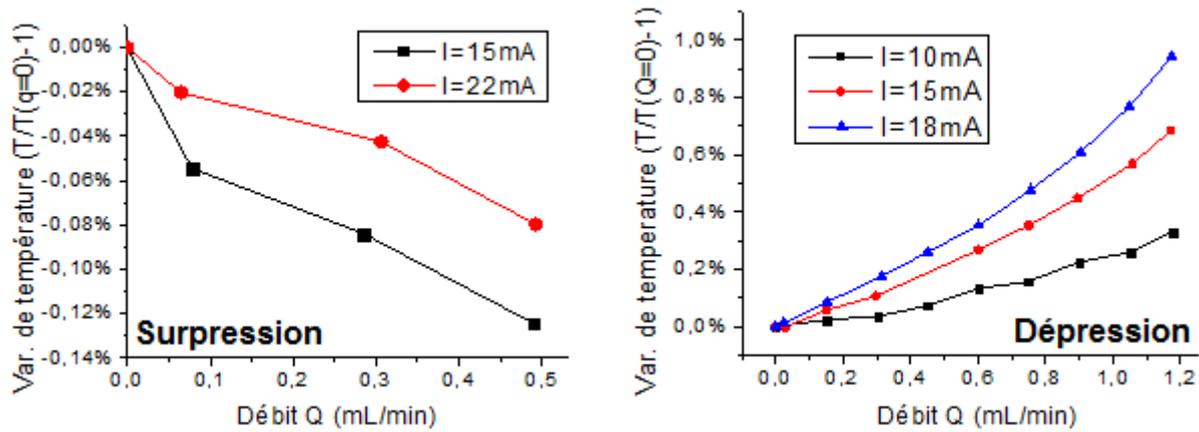


FIGURE 3.53 – Sensibilité au débit en mode courant constant pour différents courants, l'air étant injecté par surpression (gauche) ou par aspiration (droite)

Remarque: La conductivité thermique d'un gaz est indépendante de la pression tant que le parcours moyen des molécules est inférieur aux dimensions du canal ([Kittel 1980] page 402). Ceci ne se produit qu'à de basses pressions qui ne sont pas atteintes ici. On peut donc supposer que la conductivité thermique d'un soluté reste la même que l'on soit en surpression où en sous-pression. Ainsi les considérations sur la linéarité du détecteur (section 3.3.6) restent valables en régime dépressionnaire bien que les essais de linéarité aient été faits en surpression (par injection). Il en est de même pour la viscosité ([Kittel 1980] page 403).

3.3.7.2 Mesure en mode température constante

La méthode de mesure de l'influence du débit sur le courant en mode température constante est analogue à la méthode utilisée en mode courant constant. On remarque cependant sur la figure 3.54 une faible variation de la température en fonction du débit. En mode température constante, la température semble donc plus instable que le courant en mode courant constant. Ces variations sont cependant minimales, de l'ordre de deux centièmes de degrés pour un différentiel de débit de plus d'un millilitre par minute.

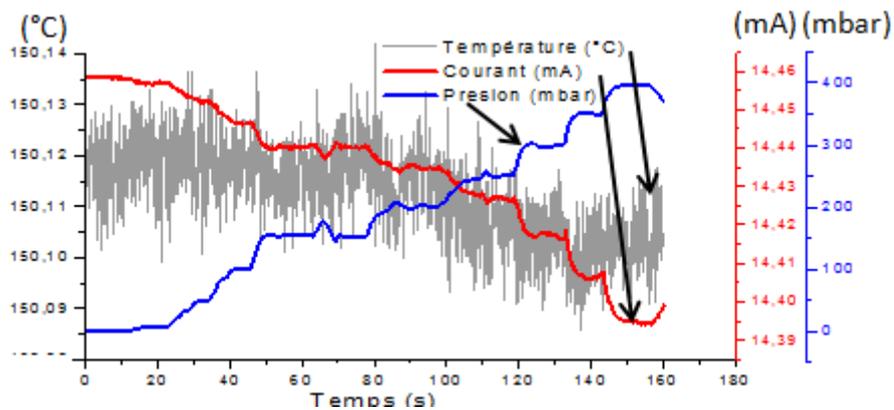


FIGURE 3.54 – Courbe de mesure de sensibilité au débit en mode température constante, en dépression

On observe que le courant est une fonction décroissante du débit (en dépression). Cela est en accord avec les observations en mode courant constant.

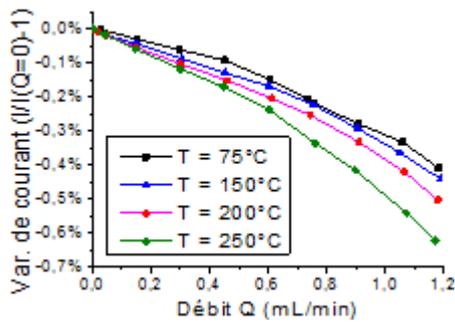


FIGURE 3.55 – Sensibilité au débit en mode température constante, en dépression. Evolution du courant, de la température du TCD et de la pression au court du temps. Le paramètre réglable est la pression.

En effet, puisque la résistance thermique R_{th} est une fonction croissante du débit, le flux thermique nécessaire pour maintenir la température constante doit alors diminuer avec celui-ci. Or, le courant est une fonction croissante du flux thermique.

Cette fois encore, la sensibilité est plus grande pour des températures plus élevées. De plus, le mode température constante s'avère être moins sensible au débit que le mode courant constant puisque celui-ci atteint 0,6% de variation à 250°C (figure 3.55) et 1,2mL/min contre 1% pour le mode courant constant.

En conclusion, le mode température constante semble plus adapté que le mode courant constant car il est moins sensible aux variations de débit. De plus, bien qu'il soit souhaitable de se placer à une température de détection élevée afin d'améliorer la sensibilité du détecteur, la mesure en sera d'autant plus sensible aux variations de pression. Il est donc important de contrôler au mieux le débit de gaz vecteur afin d'éviter des fluctuations incontrôlées du signal.

3.3.7.3 Influence de la nature du gaz vecteur

Dans le cadre de cette étude, l'utilisation de l'hélium n'est pas envisageable, mais nous avons tout de même souhaité évaluer quelle serait la sensibilité du système en cas d'utilisation de ce gaz vecteur pour d'autres applications.

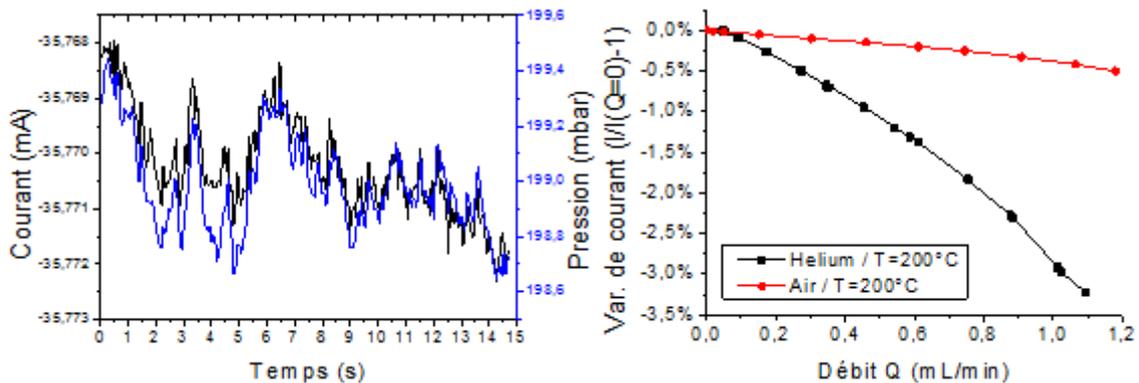


FIGURE 3.56 – Sensibilité avec gaz vecteur hélium en mode température constante à $T=200^{\circ}\text{C}$: influence de la pression sur le courant (gauche) et comparaison au gaz vecteur air (droite)

Il apparaît en figure 3.56 que l'utilisation d'hélium rend le système particulièrement sensible aux variations de débit. En effet, on voit nettement sur le graphe de gauche qu'en mode température constante le courant tend à suivre les variations de pression et donc de débit. On remarque de plus que le courant nécessaire pour imposer une température de 200°C est d'environ 37,5mA contre 17,5mA pour l'air. Cette différence s'explique par le fait que l'hélium présente une plus grande conductivité thermique que l'air ($\lambda_{He} = 152,0\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} > \lambda_{air} = 23,4\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, à température ambiante). De plus, la diffusivité thermique D (où $D = \lambda/(\rho C_p)$, caractérisant sa

facilité à transmettre un front de température) de l'hélium est plus élevée d'un ordre de grandeur ($D(\text{helium}) = 190\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D(\text{air}) = 19\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Enfin, on remarque sur la figure 3.56 qu'à un débit de 1mL/min, l'hélium induit une variation de courant environ 7 fois supérieure que la variation de courant induite par l'air.

En conclusion, il apparaît que l'hélium, du fait de ses propriétés thermiques particulières, pourraient offrir une sensibilité accrue au détecteur. Cette propriété est bien connue en chromatographie où l'hélium est de ce fait souvent utilisé comme gaz vecteur.

Enfin, ce détecteur pourrait être utilisé à d'autres fins que la détection de gaz. Il serait en effet possible de l'utiliser comme débitmètre, mais également comme un instrument permettant l'étude de certaines propriétés physiques de fluides, en conjonction avec des systèmes microfluidiques par exemple.

Elaboration d'un système complet de micro-chromatographie

A partir des objectifs décrits en section 1.4 et des éléments micro-usinés présentés précédemment, un système de micro-chromatographie complet a été développé. Nous présenterons dans ce chapitre les éléments constitutifs ainsi que des résultats de caractérisation de ce système.

4.1 Éléments du système

Le système de micro-chromatographie développé est présenté schématiquement en figure 4.1.

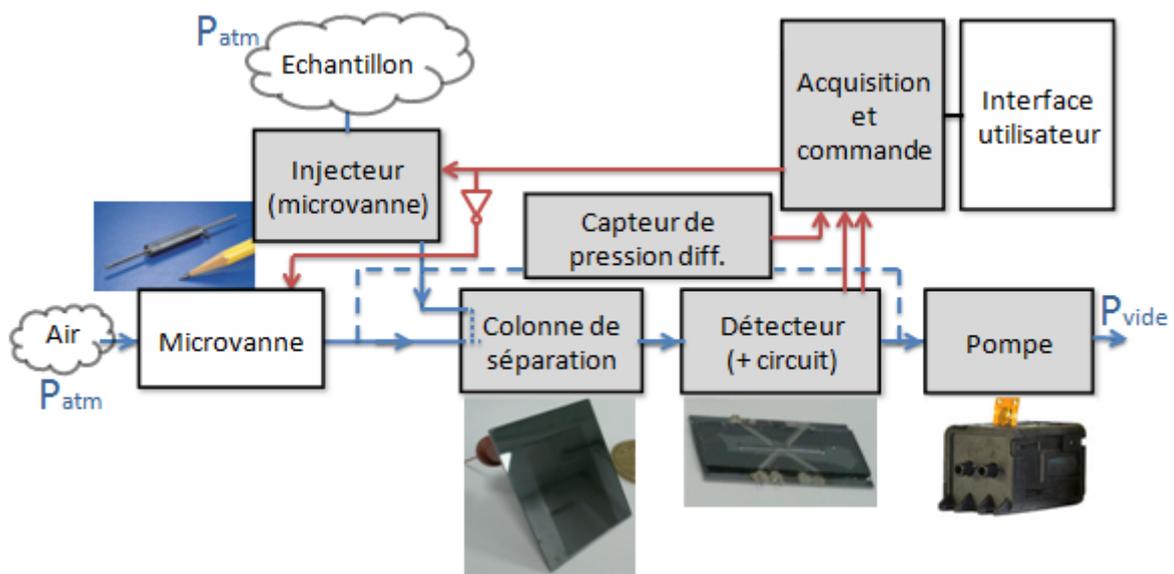


FIGURE 4.1 – Schéma de fonctionnement du système de micro-chromatographie développé dans ces travaux

Une photographie de ce système est également présentée en figure 4.2 sur lequel apparaissent les éléments suivants :

1. **Système d'injection.** Ce système d'injection, décrit précédemment en figure 1.4, est constitué de deux électrovannes électrostatiques The Lee Company INKX ayant un volume d'interne de $10\mu L$. Les deux vannes sont utilisées en opposition : lorsque la vanne contrôlant le gaz vecteur est ouverte (position par défaut) la vanne de contrôle de l'échantillon est fermée, et inversement avec de maintenir un débit constant. Le volume d'échantillon injecté $v_i[\mu L]$ est contrôlé par le temps d'ouverture $t_o[ms]$ de la vanne d'échantillon et le débit $Q[mL/min]$ selon la relation :

$$v_i = 60t_oQ \quad (4.1)$$

2. **Micro-colonne de séparation.** De famille C2 (voir tableau 3.1). Le gaz vecteur (air) et le gaz échantillon sont injectés par deux entrées différentes et la troisième entrée est bouchée.
3. **Capteur de pression différentielle.** Ce capteur (Freescale MPX5100DP 115Pa) mesure la différence de pression entre l'amont de la colonne de séparation (sur la ligne d'air) et en aval du détecteur. Cela permet d'estimer le débit total dans le système après une étape de calibration permettant d'évaluer la résistance hydrodynamique du système.
4. **Micro détecteur TCD.** Le détecteur est branché au circuit électronique ainsi qu'à la carte d'acquisition.
5. **Mini-pompe.** Une pompe à vide à membrane Xavitech V200, contrôlée en tension continue (de 0 à 24V), permet d'imposer un vide jusqu'à 450mbar.
6. **Volume tampon.** Ce volume placé en aval de la pompe permet d'absorber les fluctuations régulières de pression dues au fait que la pompe fonctionne grâce au mouvement rotatif d'un élément qui comprime périodiquement une membrane. Il agit ainsi comme un filtre qui permet de stabiliser le débit de gaz vecteur.
7. **L'échantillon.** L'échantillon est connecté en amont. Cet échantillon peut être obtenu par évaporation d'un solvant présent dans une fiole (comme dans la figure 4.2, soit pas connexion d'un sac de prélèvement (type sacs en Tedlar).

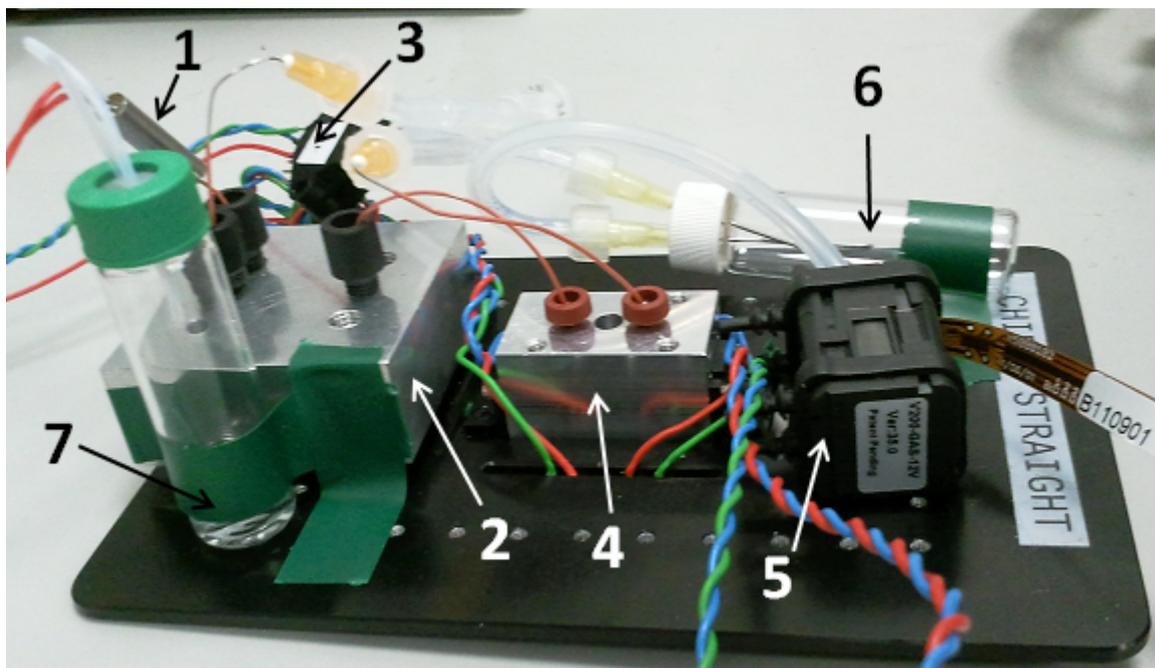


FIGURE 4.2 – Photographie du système de micro-chromatographie complet. Les chiffres font référence aux étapes du texte ci-dessus

A ces éléments s'ajoute la connectique fluide. Les capillaires permettant le transport de gaz depuis la colonne jusqu'au détecteur sont des capillaires en PEEK (polymère relativement inerte) de diamètre externe 1/32" et de diamètre interne 500 μ m. Ces capillaires sont raccourcis dans la mesure du possible afin d'éviter un élargissement inutile des pics des séparation par diffusion réelle, et par diffusion de Taylor [Taylor 1953]. Les tubes utilisés par ailleurs sont des tuyaux en

matériau souple ayant un large diamètre intérieur. Le raccord de ces tubes se fait par l'intermédiaire d'aiguilles de seringue au diamètre adapté. Enfin, des filtres à particules de diamètre supérieur à $1\mu\text{m}$ sont placées au niveau des entrées d'air.

4.2 Interface de contrôle

Afin de gérer les signaux issus du système (capteur de pression et circuit du détecteur) et de contrôler l'injecteur, une interface graphique a été développée. Les signaux analogiques étant convertis en signaux numériques grâce à une carte d'acquisition (National Instrument), l'interface a été programmée en langage C à l'aide du logiciel LabWindows/CVI qui intègre les bibliothèques DAQmX permettant la gestion des cartes National Instrument.

L'interface est représentée en figure 4.3.

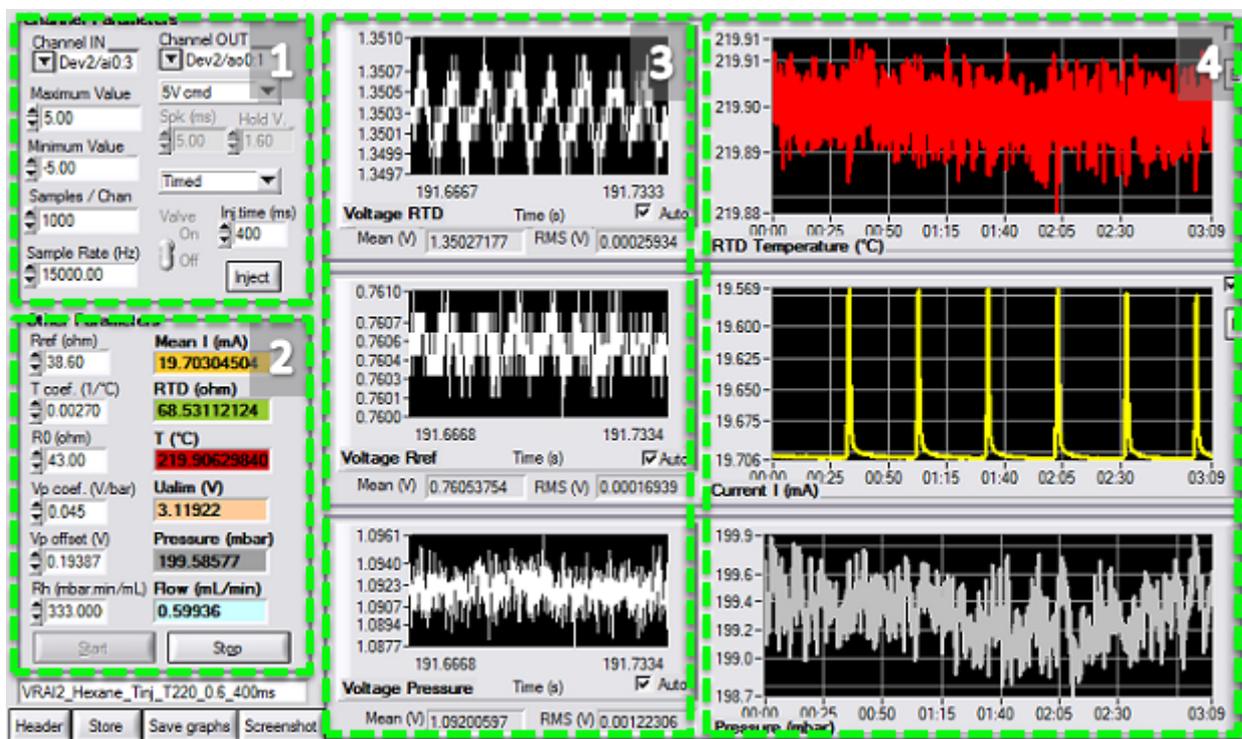


FIGURE 4.3 – Interface de contrôle/commande du système de micro-chromatographie où apparaissent des pics de détection en mode température constante

L'interface comprend les sections suivantes :

1. **Gestion des entrée/sorties** Cette partie permet de définir les paramètres d'entrées/sorties de la carte d'acquisition (canaux, gamme de tension, fréquence d'échantillonnage, nombre d'échantillons) ainsi que de contrôler l'injecteur en définissant un temps d'injection.
2. **Paramètres du système.** Cette section permet de régler les paramètres du système, tels que la résistance de référence R_{ref} , le coefficient de température α , la résistance R_0 , le coefficient de calibration α_P et l'offset V_{P0} du capteur pression ainsi que la résistance hydrodynamique R_H du système. Cette section comprend également les valeurs instantanées de diverses grandeurs déduites à partir de la mesure et des paramètres : courant I traversant le

détecteur, résistance R_{RTD} du détecteur, température T du TCD, pression ΔP mesurée par le capteur et débit Q correspondant.

3. **Signaux mesurés à chaque pas de temps.** Cette section affiche en temps réel les signaux mesurés par la carte d'acquisition. Ces signaux sont, de haut en bas, la tension V_{RTD} au bornes de l'élément chauffant du détecteur, la tension V_{ref} aux bornes de la résistance de référence et la tension V_p issue du capteur de pression.

La carte d'acquisition est réglée (en section 1 de l'interface) de manière à acquérir en continu N_{ech} échantillons à une fréquence d'échantillonnage f_{ech} . La moyenne de ces signaux est ensuite calculée. Cela réduit la période d'échantillonnage globale à une durée Δt telle que :

$$\Delta t = \frac{N_{ech}}{f_{ech}} \quad (4.2)$$

Cette opération de moyennage est nécessaire pour deux raisons. Cela permet de laisser le temps au logiciel de calculer les différentes grandeurs déduites de ces signaux et de gérer l'affichage ainsi que les interactions de l'utilisateur pendant que la carte d'acquisition effectue une nouvelle mesure (elle enregistre les données en interne avant de les communiquer au programme). De plus, cela permet d'effectuer un filtrage numérique passe-bas qui élimine le bruit de mesure haute-fréquence.

La mesure est effectuée de manière différentielle, c'est-à-dire qu'une tension est déduite à travers la mesure séparée de deux potentiels comparés à la masse de la carte d'acquisition. Une mesure de tension utilise ainsi deux entrées analogiques.

4. **Evolution des grandeurs d'intérêt.** Enfin, cette dernière section de l'interface affiche l'évolution temporelle des grandeurs d'intérêt à chaque pas de temps : le courant I , la température T ainsi que la pression différentielle ΔP . Ces trois valeurs sont déduites à partir des valeurs moyennées de V_{RTD} , V_{ref} et V_P :

$$I = \frac{V_{ref}}{R_{ref}} \quad (4.3)$$

$$T = -\frac{1}{\alpha} + V_{RTD} \left(\frac{R_{ref}}{\alpha R_0 V_{ref}} \right) \quad (4.4)$$

$$\Delta P = \alpha_P (V_P - V_{P0}) \quad (4.5)$$

4.3 Calibration du débit

Le débit est estimé grâce à une mesure de pression entre l'entrée de la colonne et la sortie du détecteur. On rappelle que la relation entre le débit volumique et la pression est de proportionnalité (équation 3.4) dans le cas d'un écoulement laminaire comme c'est le cas ici. Le coefficient de proportionnalité est la résistance hydrodynamique R_H que l'on propose de mesurer.

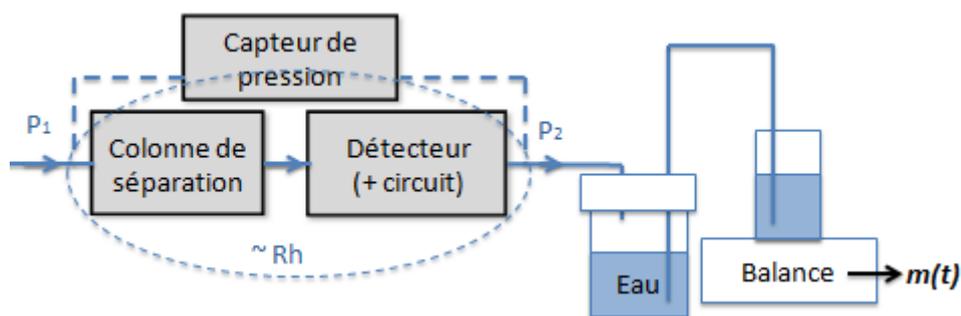


FIGURE 4.4 – Montage utilisé pour mesurer la résistance hydrodynamique du système

Le montage utilisé pour mesurer la relation entre débit et pression est décrit en figure 4.4. On connecte la sortie du détecteur à un réservoir étanche rempli d'eau à mi-hauteur. Un tube plongé dans l'eau de ce réservoir débouche dans un récipient posé sur une balance. On injecte de l'air en entrée de la colonne qui transmet alors une pression sur le volume d'eau en aval du système. L'eau s'écoule ainsi dans le récipient posé sur la balance et l'on relève alors l'évolution de la masse $m(t)$ mesurée par la balance.

L'air pouvant être considéré comme un gaz incompressible aux niveaux de pression considérés, les débits volumiques Q d'air et d'eau sont donc égaux. Or, le débit massique de l'eau est relié à son débit volumique par sa masse volumique ρ_{eau} . On a ainsi :

$$Q = \frac{1}{\rho_{eau}} \left. \frac{dm(t)}{dt} \right|_{P=cst} \quad (4.6)$$

En pratique, le système ne s'équilibre pas instantanément du fait de la dilatation de la connectique et de la compression de l'air. On attend ainsi que la pression et le débit massique d'eau s'équilibrent.

La figure 4.5 présente une courbe de calibration obtenue avec une colonne de 5 mètres. On observe, comme attendu, que le débit varie linéairement avec la différence de pression ($R^2 > 0,991$). On conclut de cette mesure que l'on peut atteindre un débit de l'ordre de 1 mL/min avec une pression de 300 mbar. Comme évoqué précédemment, la viscosité étant une fonction indépendante de la pression dans cette gamme de pression, on s'attend à ce que la résistance hydrodynamique estimée par cette méthode (par suppression) soit valide dans le système utilisant une pompe à vide.

Remarque: La mesure aurait également pu être effectuée à l'aide d'un pousse-seringue équipé d'une seringue étanche aux gaz, ce qui permet d'imposer un débit volumique de gaz déterminé.

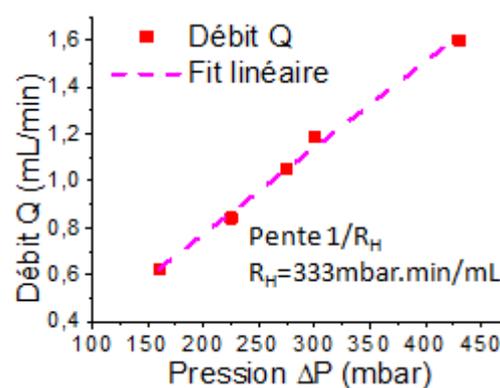


FIGURE 4.5 – Courbe de calibration de la résistance hydrodynamique

4.4 Caractérisation

La caractérisation du détecteur a été effectuée à l'aide de deux composés organiques volatiles : l'hexane et le toluène. Ces deux éléments ont l'avantage d'être facilement disponibles en laboratoire sous forme liquide et sont particulièrement volatils, ce qui permet de récupérer un mélange gazeux contenant ces espèces par prélèvement de la phase gazeuse saturée. Le toluène est de plus

un élément constituant du mélange BTEX, composés dont la détection est visée dans ces travaux. La colonne utilisée est une colonne C2 de 5 mètres dont la phase est épaisse de 400nm (en deux dépôts de 200nm).

4.4.1 Temps de rétention

La figure 4.6 présente un chromatogramme obtenu pour une injection de 200ms d'un mélange d'hexane et de toluène saturants à 0,6mL/min et avec un détecteur en mode température constante à 220°C. Les pics de séparation sont clairement visibles, mais on remarque que la hauteur du pic d'hexane est nettement plus élevée que celle du pic de toluène.

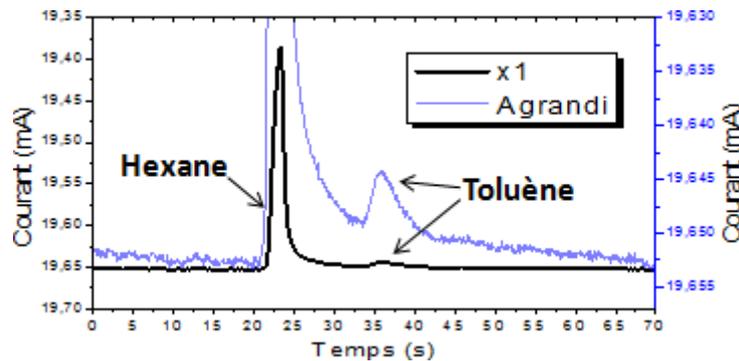


FIGURE 4.6 – Exemple de chromatogramme obtenu pour un mélange d'hexane et toluène à 0,6mL/min et une injection de 200ms et un détecteur à 220°C

Cela est dû au fait que l'hexane possède une pression de vapeur saturante P_{sat} un ordre de grandeur plus élevée que celle du toluène (voir tableau 4.1). Cela implique que, dans les mêmes conditions de température et de pression, l'hexane est plus concentré que le toluène à l'équilibre thermodynamique. En effet, pour un mélange gazeux en contact avec sa phase liquide dans un système fermé, on peut écrire à l'équilibre thermodynamique [Mesplède 2004] :

$$\frac{P_{sat,i}}{P_{tot}} = \frac{n_i}{n_{tot}} \quad (4.7)$$

où $P_{sat,i}$ est la pression de vapeur saturante de l'élément i présent dans la phase liquide, n_i est la quantité de matière de l'espèce i dans la phase gazeuse et n_{tot} est la quantité de matière totale. De plus, selon la loi de Dalton, la pression totale P_{tot} d'un mélange gazeux idéal est :

$$P_{tot} = \sum_i P_i \quad (4.8)$$

où P_i est la pression partielle de l'élément i . La concentration exacte de ces composés est cependant difficile à déterminer car le système dans lequel la solution liquide est contenu (une fiole) n'est pas un système fermé car celui-ci communique avec l'air extérieur. Les concentrations de ces espèces sont cependant estimées à quelques milliers de ppm.

| | P_{sat} | λ | c_p |
|----------------|-----------|-------------------|--------------------|
| | hPa | $W.m^{-1}.K^{-1}$ | $J.kg^{-1}.K^{-1}$ |
| Hexane | 200 | 0,12 | 2259 |
| Toluène | 29 | 0,131 | 1720 |

TABLE 4.1 – Diverses caractéristiques physiques de l'hexane et du toluène à 25°C

La prédominance du pic d'hexane pourrait également s'expliquer par une plus grande sensibilité du détecteur à cette espèce. On remarque cependant que les propriétés thermiques de l'hexane et du toluène sont assez proches (conductivité thermique λ et capacité calorifique c_p du tableau 4.1).

Le graphe représentant le temps de rétention de l'hexane et du toluène (respectivement $t_{R,hex}$ et $t_{R,tol}$) en fonction du débit (figure 4.7) est tel qu'attendu avec un évolution inversement proportionnelle au débit (équation 3.11). Les mesures ont été effectuées à partir de chromatogrammes issus de l'injection indépendante de toluène et d'hexane, dont un exemple est présenté à gauche de la figure 4.7.

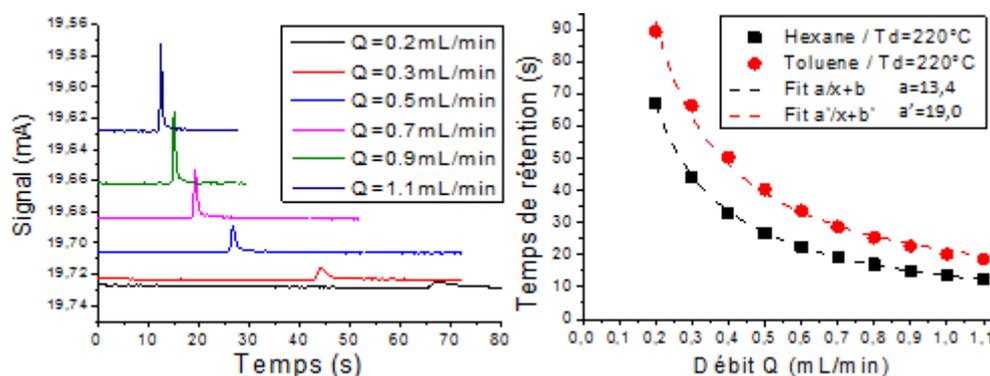


FIGURE 4.7 – Chromatogrammes obtenus à différents débits pour un échantillon d'hexane injecté pendant 200ms en mode température constante (gauche), et mesure du temps de rétention en fonction du débit pour le toluène et l'hexane (droite)

L'équation 3.11 permet notamment de déterminer le rapport des coefficients de partage de toluène et de l'hexane (respectivement K_{tol} et K_{hex}), appelé **facteur de séparation** :

$$\frac{K_{tol}}{K_{hex}} = \frac{t_{R,tol} - uL}{t_{R,hex} - uL} = \frac{a' - 1}{a - 1} = 1,45 \quad (4.9)$$

où a et a' sont les coefficients de régression figurant à droite dans la figure 4.7. La durée uL représente ici le temps d'arrivée d'un composé non retenu dans la colonne.

4.4.2 Influence de la température du détecteur

L'influence de la température du détecteur sur le signal de détection a été étudiée pour une injection d'hexane et de toluène d'une durée de 200ms à un débit de 0,6mL/min et pour les modes température constante et courant constant. Les résultats de cette étude sont affichés en figure 4.8. La grandeur SNR y apparaissant compare la taille du pic de séparation au bruit de détection.

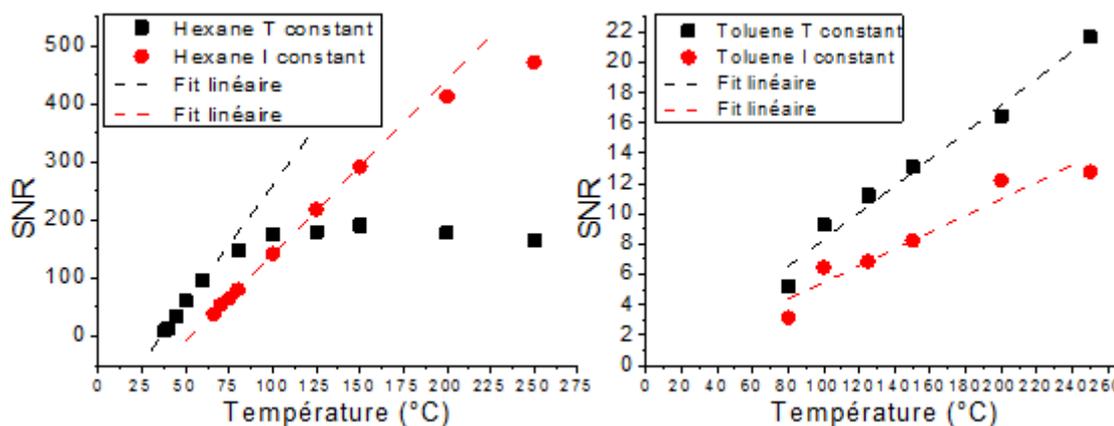


FIGURE 4.8 – Caractéristiques de pics d'hexane et de toluène en fonction de la température pour une injection de 200ms à 0,6mL/min

On constate que pour l'hexane, qui présente un signal relativement élevé du fait de sa concentration élevée, induit une réponse qui varie linéairement avec la température jusqu'à un certain seuil. Ce seuil est atteint rapidement à 75°C en mode température constante, tandis qu'il est de 200°C en mode courant constant. Cette saturation ne veut pas forcément dire que cela rend la réponse du détecteur non-linéaire, mais cela implique qu'on ne peut pas indéfiniment augmenter la sensibilité en augmentant la température. En dessous de 100°C, le mode température constante est préférable au mode courant constant car il permet une réponse plus importante.

Ce phénomène de saturation pourrait venir du circuit de régulation électronique. Le fait que les seuils ne soient pas les mêmes pour les modes courant constant et température constante semble indiquer que cette saturation n'est pas due à des phénomènes physiques ou chimiques apparaissant à haute température.

Pour le toluène, espèce moins concentrée, la réponse semble évoluer linéairement en fonction de la température. Le mode température constante est en outre plus sensible que le mode courant constant, quelle que soit la température.

4.4.3 Influence du temps d'injection

Enfin, l'influence du temps d'injection sur les pics de détection a été étudiée. Les grandeurs évaluées sont l'aire des pics ainsi que le SNR. La hauteur des pics étant manifestement variable d'une injection à l'autre, probablement du fait de l'important volume mort introduit par la vanne d'injection, ces données ont été évaluées statistiquement sur plusieurs pics d'injection. Ces pics sont obtenus et évalués de la manière suivante :

- La vanne d'injection est ouverte pendant plusieurs secondes, puis on attend que l'échantillon injecté soit entièrement évacué, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réponse visible au niveau du détecteur. Cela permet de s'assurer que le volume mort de la vanne est rempli d'échantillon.
- On effectue une première injection 10 secondes après le début de l'enregistrement du chromatogramme.
- Puis on effectue 5 autres injections espacées d'une minute, pour un total de 6 pics apparaissant sur le chromatogramme final (tel que sur le chromatogramme de droite de la figure

4.9).

- L'aire de chaque pic est évaluée après retrait manuel de la ligne de base et par intégration du pic sur une période de 15 secondes centrée sur le pic.

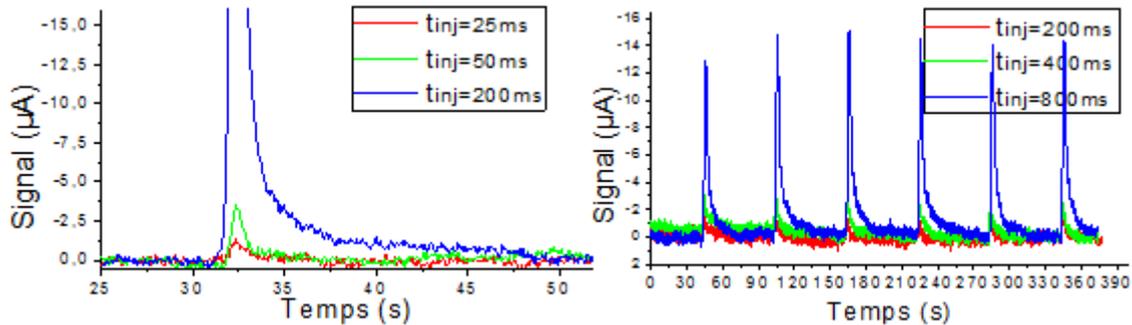


FIGURE 4.9 – Chromatogrammes obtenus pour une injection d'hexane (gauche) et plusieurs injections de toluène (droite) pour divers temps d'injection, à un débit de 0,6 mL/min et un détecteur à 220 °C en mode température constante

La figure 4.10 présente l'aire $\mathcal{A}[mA.s]$ et le SNR des pics d'hexane et de toluène en fonction du temps d'injection, obtenus pour un total de 6 pics par temps d'injection.

On remarque que pour l'hexane aussi bien que pour le toluène, les courbes suivent la même tendance : au-delà d'un certain temps d'injection, l'évolution de l'aire et du SNR a une tendance linéaire. Cette tendance est en accord avec la théorie. En effet, à débit $Q[mL.s^{-1}]$ constant, la masse $m_{inj}[ng]$ d'un échantillon est proportionnelle à la durée d'injection $t_{inj}[\mu s]$:

$$m_{inj} = V_{inj}c_m = Qt_{inj}c_m \quad (4.10)$$

où $V_{inj}[\mu L]$ est le volume injecté volume et $c_m[ng.\mu L^{-1}]$ la concentration massique de l'espèce considérée. De plus, en admettant qu'il n'y ait pas de fuite dans le système, l'aire d'un pic \mathcal{A} correspondant résultant d'une injection est proportionnel à la masse injectée. On a donc :

$$\mathcal{A} = \alpha_{pic}m_{inj} = \alpha_{pic}Qt_{inj}c_m \quad (4.11)$$

où $\alpha_{pic}[mA.s.ng^{-1}]$ est un coefficient de proportionnalité.

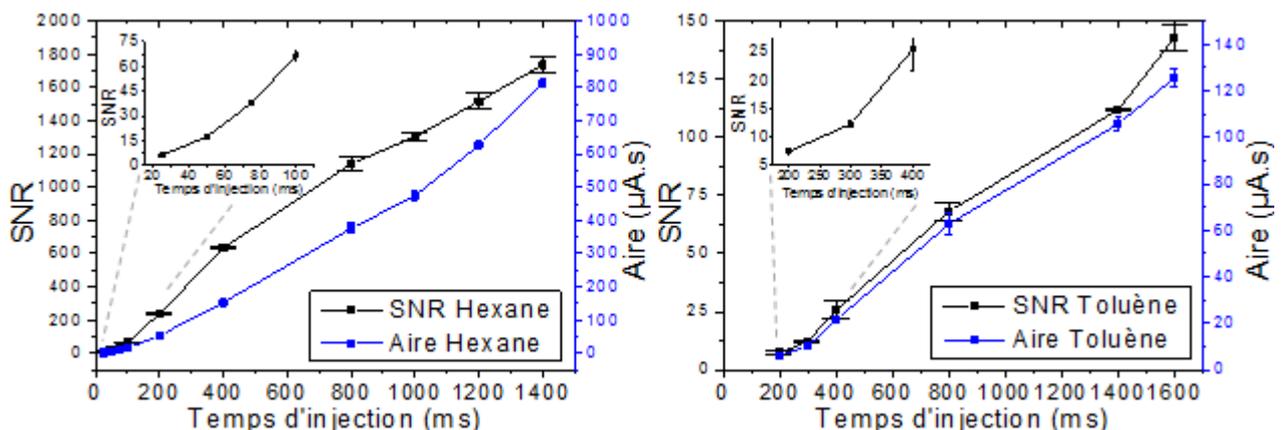


FIGURE 4.10 – Résultat statistique de l'influence

Cependant, à faible taille de pic, on remarque que l'aire ainsi que la taille de pic admettent un taux d'accroissement non constant avec la durée d'injection. Cela semble suggérer un phénomène de rétention au niveau de la vanne d'injection, phénomène qui avait été avancé en partie 3.2.5.2 pour expliquer l'affaissement des pics de BTEX lors d'une analyse d'un échantillon injecté avec un injecteur à vanne électrostatique.

Enfin, on remarque que l'allure des pics n'est pas Gaussienne mais présente un front suivi d'une trainée. Ce résultat est typique d'une saturation de la colonne. En effet, on démontre ([Grob 2004]) qu'une colonne en saturation tend à produire des pics non symétriques. Cela est dû au fait que le coefficient de partage est dépendant de la concentration ; cette notion sera expliquée en seconde partie de cette thèse. De plus, la trainée présente à l'arrière des pics pourrait également venir des volumes morts présente en aval de la vanne d'injection de l'échantillon. En effet, lorsque la vanne se ferme, un volume d'échantillon est encore présent entre la vanne et la colonne. Ce volume tend alors à diffuser petit à petit vers la colonne, ce qui forme une trainée.

Conclusion sur le développement du micro-chromatographe

Dans cette partie, nous avons présenté les différentes étapes du développement d'un micro-chromatographe dont les principaux éléments ont été fabriqués grâce aux technologies de micro-fabrication MEMS. Ce micro-chromatographe devait respecter un certain nombre de contraintes, notamment en terme de composés cibles (les COV), de gaz vecteur (l'air) et d'encombrement.

Dans un premier temps, les micro-colonnes de séparation ont été caractérisées grâce à un chromatographe de laboratoire standard. Un premier lot de colonnes a permis la validation de la méthode de dépôt de la phase stationnaire ainsi que la réalisation d'un second lot de colonnes plus adaptées au système final visé utilisant une pompe à vide. Ce second lot de colonne a montré une efficacité comparable à l'état de l'art pour un mélange BTEX.

Dans un second temps, un micro-catharomètre (micro-TCD) a été développé, fabriqué et conditionné pour fonctionner en mode courant constant ou température constante grâce à un circuit de régulation original. Sa calibration a permis de montrer la linéarité de sa réponse pour un échantillon gazeux d'éthanol et a mis en évidence une limite de détection dépendante de la température et du mode de détection utilisé mais inférieure à quelques ppm, en concordance avec l'état de l'art.

Enfin, la micro-colonne et le micro-TCD ont été incorporés dans un système de micro-chromatographie complet comportant un injecteur à micro-vannes électrostatiques, un capteur de pression et une mini pompe à vide. Des essais de caractérisation utilisant des mélanges gazeux d'hexane et de toluène ont été menés. Cela a permis de montrer la séparation et la détection effective de ces deux composés. Cependant, l'utilisation d'un système d'injection à micro-vannes s'est révélée fortement critiquable car cela introduit des volumes morts et semble affecter les échantillons gazeux. Un système d'injection exempt de matériaux non-inertes et de volumes morts serait beaucoup plus approprié pour un système d'analyse tel qu'un micro-chromatographe.

Le système s'avère donc améliorable pour une utilisation en mesure de la qualité de l'air intérieur. S'il est capable de différencier les polluants d'intérêt, sa sensibilité est limitée à quelques ppm, concentration relativement élevée par rapport aux seuils de dangerosité des COVs. Cela est dû à l'utilisation d'un détecteur de type TCD, connu pour son manque de sensibilité. Toutefois, des quantités en plus faibles concentrations pourraient être détectées grâce à l'utilisation de préconcentrateurs ou, comme nous le montrerons dans la partie suivant, grâce à l'utilisation de techniques d'injection stochastiques.

Deuxième partie

INJECTIONS STOCHASTIQUES POUR L'AMÉLIORATION DES PERFORMANCES D'UN MICRO-CHROMATOGRAPHE

Cette partie présente le développement et l'utilisation de méthodes d'injection multiples permettant d'améliorer les performances d'un chromatographe. Ces techniques consistent à effectuer plusieurs injections à la suite et avec un intervalle court selon des séquences particulières et, grâce à une étape de traitement du signal sur le chromatogramme résultant, il est possible de retrouver une version améliorée du chromatogramme issu d'une unique injection.

Nous montrons que ces techniques permettent de diminuer le bruit de détection, autorisent un suivi continu, et rendent possible la détection simultanée de plusieurs sources de polluants.

Introduction et état de l'art

L'idée d'utiliser des techniques de modulation du signal en chromatographie et spectrométrie date des années 1970, pendant lesquelles H.C. Smit, R. Annino ainsi que J.B. Phillips et M.F. Burke ont indépendamment travaillé sur ces sujets.

Dès 1970, Smit s'est intéressé à l'amélioration des capacités de détection des chromatographes pour la détection de gaz présents à l'état de traces en proposant des techniques d'*injections stochastiques*, consistant à effectuer plusieurs injections à la suite selon des *séquences binaires pseudo-aléatoires* (ou "PRBS" pour Pseudo Random Binary Sequences) [Smit 1970]. Le signal issu de ces multiples injections était alors déconvolué afin de retrouver le chromatogramme correspondant à une unique injection et dont le bruit de détection était diminué.

Le nom alors choisi pour désigner les injections stochastiques utilisant des PRBS fut "*chromatographie de corrélation*" (correlation chromatography). Toutefois, le terme de PRBS utilisé à l'époque semble n'avoir désigné qu'une certaine classe de séquences appelées "M-séquences". Les PRBS utilisées alors présentaient en effet les mêmes propriétés de ces M-séquences. Le terme de PRBS tel qu'il est employé aujourd'hui couvre cependant une classe plus large de séquences telles que les séquences de Hadamard ou de Gold.

Les propriétés de ces méthodes d'injection n'étaient alors pas entièrement comprises, c'est pourquoi Annino s'est intéressé aux conditions permettant leur utilisation la plus adaptée [Annino 1976]. Les difficultés majeures qu'il a alors rapportées étaient dues aux non-linéarités introduites par la colonne de séparation lors de l'injection d'une quantité trop importante de soluté. Ce phénomène introduisant du bruit supplémentaire (dit *bruit de corrélation*) lors de la déconvolution, Annino a alors conclu que ces méthodes de corrélation n'avaient d'intérêt qu'avec l'analyse d'espèces très peu concentrées ou injectées en de faibles volumes, nécessitant l'emploi d'injecteurs adaptés.

Afin de pouvoir malgré tout utiliser ces méthodes en régime non-linéaire, les équipes de Phillips et Burke ont ensuite proposé des méthodes de traitement du signal originales. L'une d'elles, appelée "Frequency modulated correlation chromatography", proposait de moduler sinusoïdalement le débit de gaz vecteur à une fréquence particulière et autour d'une valeur donnée, tout en effectuant des injections stochastiques [Phillips 1976]. Cette méthode, similaire à la modulation de fréquence (FM) en télécommunication, permettait grâce à des calculs de transformée de Fourier et de corrélation de retrouver le chromatogramme d'origine malgré les non-linéarités dues à la saturation de la colonne [Villalanti 1979]. Ce type de modulation avait déjà été exploré quelques années auparavant dans le cadre de la chromatographie classique [Obst 1968].

Un autre aspect exploré à l'époque a été la possibilité de suivre l'évolution temporelle de la concentration de soluté à l'aide d'injections multiples. En effet, un des défauts de la chromatographie standard est l'espacement temporel des mesures en sus de la faible exploitation de la capacité totale d'un chromatographe : le détecteur ne mesure la plupart du temps que du bruit et l'échantillon n'occupe qu'un faible volume de la colonne. C'est ainsi que Godfrey a eu l'idée d'utiliser des

injections stochastiques pour une analyse continue des échantillons via une opération de corrélation continue sur la sortie du détecteur. Toutefois, il mit fortement en doute l'intérêt de la méthode car celle-ci ne permettait pas une mesure fiable malgré une bonne indication qualitative d'un changement de composition de l'échantillon [Godfrey 1969]. Ce même Godfrey a par la suite changé d'opinion sur la technique en particulier si celle-ci est utilisée pour la mesure de la pollution environnementale [Moss 1972]. Après Godfrey, Annino a finalement établi les conditions permettant d'utiliser cette méthode pour l'analyse continue [Annino 1973], la difficulté majeure venant d'un changement rapide de la composition de l'échantillon injecté.

Il n'existait pas à l'époque de chromatographes ainsi que d'appareils de traitement du signal aussi évolués qu'aujourd'hui. Les signaux devaient en particulier être traités par des circuits électroniques complexes et volumineux tels que des corrélateurs, ce qui ne permettait pas des calculs rapides et/ou des résultats finement résolus (exemple en figure 5.1). C'est peut-être ce qui explique un certain désintéressement pour ces méthodes à partir de la fin des années 70.

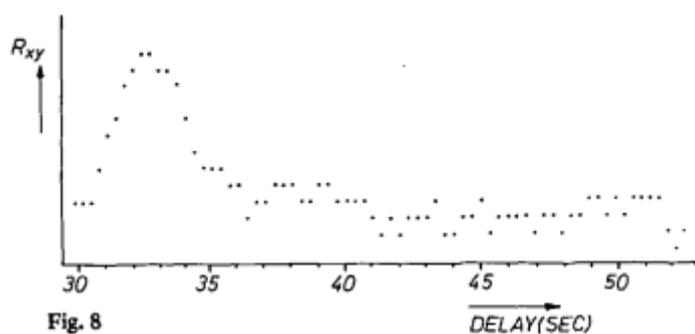


FIGURE 5.1 – Exemples de résultat de corrélation, faiblement résolu, obtenu par Smit ([Smit 1970])

Récemment, peut-être du fait de la grande puissance de calcul et de la facilité d'utilisation de nos processeurs actuels, ces méthodes ont été remises au goût du jour sur des appareils analytiques évolués, notamment en chromatographie liquide HPLC ou en chromatographie gazeuse. Oliver Trapp, de l'université d'Heidelberg en Allemagne, est particulièrement actif dans ce domaine où il a également développé de nouvelles méthodes pour l'analyse multiple qu'il appelle "high throughput multiplexing gas chromatography" (htMPGC) [Trapp 2011]. Cette méthode permet l'analyse de plusieurs échantillons dans un même appareil, ce qui permet un gain de temps certain, mais les échantillons sont injectés à la suite les uns des autres plutôt qu'en même temps. La déconvolution est effectuée par l'utilisation de la transformée de Hadamard, puis par un calcul *a posteriori* nécessitant l'évaluation d'aires de pics présentants dans le corrélogramme et le remplissage d'une matrice. La déconvolution est alors faite en multipliant le vecteur I_{raw} de données issus du chromatogrammes par une matrice S (dite "simplexe") construite à partir de la séquence de Hadamard considérée, de sorte que le chromatogramme I_{data} déconvolué soit :

$$I_{\text{data}} = S^{-1} I_{\text{raw}}$$

Dans ses publications, il évoque de plus qu'il serait possible de subdiviser les signaux d'injection en sous-séquences afin d'améliorer le signal, à la manière de la technologie CDMA utilisée en télécommunications [Buehrer 2006] pour combiner des signaux entre eux. Une méthode d'analyse multiple a également été développée récemment en chromatographie liquide dans laquelle les

différents échantillons sont injectés selon des séquences issues de la permutation circulaire d'une séquence de Hadamard originale [Trapp 2012].

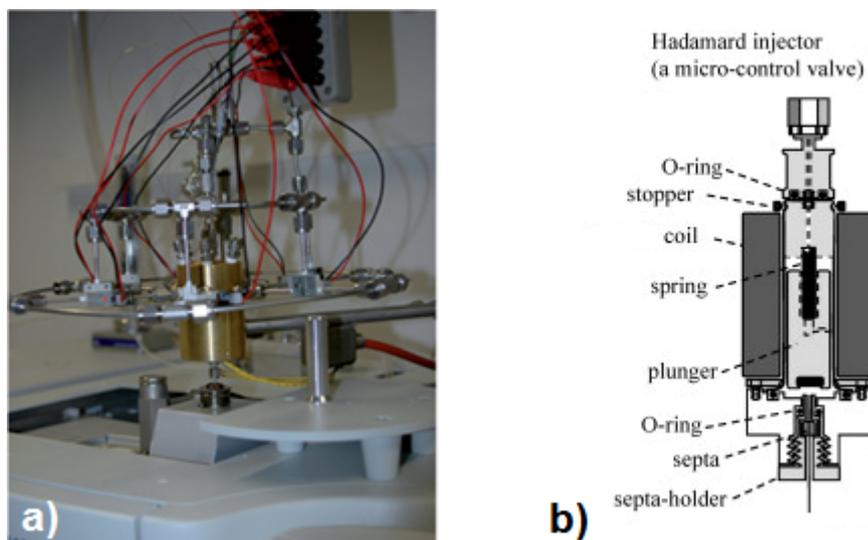


FIGURE 5.2 – Exemples d’injecteurs utilisés pour la chromatography de corrélation : injecteur pour injection multiplexée (a : [Trapp 2011]), et injecteur utilisé pour l’application à la détection de HMDS dans une salle blanche (b : [Cheng 2012])

D’autres équipes de recherche telle que celle de C.H. Lin de l’Université Normale de Taiwan ont travaillé de leur côté sur le développement d’injecteurs spécialement adaptés à ces méthodes d’injection stochastique, notamment un injecteur électromagnétique à aiguille permettant une commutation rapide [Lin 2010].

Enfin, des exemples d’applications concrètes pour lesquelles les injections stochastiques ont été utilisées en chromatographie gazeuse ont été rapportés : l’analyse de pesticides dans le riz [Lin 2011] et la détection d’hexamethyldisiloxane (HMDS) dans une salle blanche [Cheng 2012]. On peut enfin noter que des techniques fondées sur les M-séquences sont utilisées par ailleurs dans des domaines connexes tels que la microfluidique, avec par exemple l’utilisation de signaux thermiques modulés en M-séquence pour une mesure précise de débit [Berthet 2010].

Cette partie propose d’explorer les possibilités des injections en M-séquence appliquées à la micro-chromatographie, ce qui n’a jamais été fait auparavant. Nous allons notamment démontrer les possibilités qu’elles offrent en terme d’*amélioration du rapport signal/bruit* particulièrement utiles lorsque l’on dispose d’un système sans préconcentration tel que celui développé dans cette thèse. Nous montrerons également que ces méthodes pourraient offrir l’avantage d’un *suivi en temps réel* de la concentration moyennée, ce qui n’est pas permis lorsqu’un chromatographe est utilisé de façon standard. Ce mode de fonctionnement aurait un intérêt évident dans des applications de monitoring de la qualité de l’air. Enfin, nous proposerons une méthode originale, fondée sur l’utilisation de plusieurs m-séquences, pour l’*analyse parallèle de multiples échantillons gazeux* à l’aide d’un unique micro-chromatographe. Cette méthode pourrait s’avérer avantageuse car elle permettrait, à moindre coût, d’effectuer des mesures de concentration à divers endroits dans l’espace tout en ne disposant que d’un seul capteur.

CHAPITRE 6

Les M-séquences

Nous présentons dans ce chapitre les séquences pseudo-aléatoires de type M-séquence, leurs propriétés ainsi qu'une méthode permettant de les générer. Nous montrons également les propriétés de corrélation entre deux M-séquences de taille identique utiles à l'application présentée.

Remarque: Des rappels sur les opérations de corrélation et de convolution ainsi que sur les fonctions usuelles présentées dans cette partie peuvent être trouvés en annexe A. Mentionnons toutefois les notations suivantes, où u et v sont des signaux discrets périodiques de période N :

La convolution circulaire discrète est définie comme :

$$(u \otimes v)[i] \stackrel{\text{def.}}{=} \sum_{k=0}^{N-1} u[k]v[(i - k) \pmod{N}] \quad (6.1)$$

La corrélation circulaire discrète est définie comme :

$$(u \otimes v)[i] \stackrel{\text{def.}}{=} \sum_{k=0}^{N-1} u[k]v[(i + k) \pmod{N}] \quad (6.2)$$

Notons $\bar{u}[i] = u[-i]$. La convolution discrète a pour élément neutre la fonction Dirac δ (avec $\delta = \bar{\delta}$) et l'on a :

$$\begin{aligned} w \otimes (u \otimes v) &= \overline{(u \otimes w)} \otimes v \\ &= (w \otimes u) \otimes v \end{aligned} \quad (6.3)$$

6.1 Définitions et propriétés

Une **M-séquence** m_N (ou MLS pour Maximum Length Sequence) est une suite pseudo-aléatoire à éléments dans $\{0, 1\}$ sous sa **forme binaire** ou dans $\{-1, 1\}$ sous sa **forme polaire**. Sa **taille** est de $N = 2^M - 1$ ($M \in \mathbb{N}$) éléments où M est l'**ordre** de la séquence. Une telle séquence possède un certain nombre de propriétés dont la plus remarquable est son autocorrélation proche (et d'autant plus proche que N est grand) de la fonction Dirac discrète :

$$(m_N \otimes m_N)[i] = \begin{cases} N & i = 0 \\ -1 & i \neq 0 \end{cases} \quad (6.4)$$

Cette propriété permet en particulier leur utilisation dans la détermination des fonctions de transfert de systèmes linéaires, comme par exemple en acoustique [Rife 1989]. On définit la **séquence polaire** m'_N telle que :

$$m'_N[i] = \begin{cases} 1 & m_N[i] = 1 \\ -1 & m_N[i] = 0 \end{cases} \quad (6.5)$$

Les séquences m_N et m'_N ont cette particularité que leur corrélation croisée est une fonction Dirac exacte, à un facteur $(N + 1)/2$ près :

$$(m_N \otimes m'_N)[i] = \begin{cases} \frac{N+1}{2} = 2^{M-1} & i = 0 \\ 0 & i \neq 0 \end{cases} \quad (6.6)$$

De plus, une M-séquence binaire compte $(N + 1)/2$ "1" et $(N - 1)/2$ "0", ce qui fait que, si l'on définit β tel que $\beta[i] = b$ avec $b \in \mathbb{R}$, on a :

$$\beta \otimes m_N = \beta \otimes m'_N = 2^{M-1}\beta \quad \beta \otimes m'_N = \beta \otimes m_N = \beta \quad (6.7)$$

6.2 Génération d'une M-séquence

Une M-séquence peut être générée grâce à un certain type de circuit logique appelé **LFSR** (Linear Feedback Shift Register) [Stroud 2002]. Un LFSR est un circuit bouclé composé de bascules D et de portes "OU exclusif" (XOR, notée \oplus) dont un exemple est donné en figure 6.1. Pour rappel, une bascule D est une porte logique synchrone dont la sortie Q garde en mémoire la valeur qu'avait son entrée D au dernier coup d'horloge, et l'opération XOR est telle que, pour deux booléens a et b , $a \oplus b = \bar{a}.b + a.\bar{b}$.

A chaque LFSR, on peut associer un *polynôme caractéristique* P tel que

$$P(X) = X^M + \sum_{i=1}^{M-1} a_i X^i + 1 \quad (6.8)$$

où $a_i = 1$ si une porte " \oplus " est présente en amont de la bascule i , et $a_i = 0$ sinon.

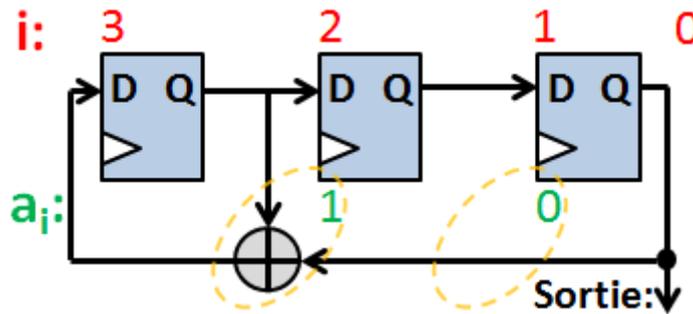


FIGURE 6.1 – Exemple de LFSR de polynôme caractéristique $X^3 + X^2 + 1$ générant une séquence de taille $N = 7$

Dans l'exemple de la figure 6.1, l'absence de terme en X^1 dans le polynôme caractéristique implique l'absence d'une porte XOR avant la bascule n°1.

Ainsi, à chaque itération (ou coup d'horloge pour un circuit synchrone), l'état du système change et se propage de bascule en bascule. Un seul nouvel état est introduit en amont et dépend de l'état du système et de l'emplacement des portes XOR. Cet état s'exprime alors de la manière suivante, où $s(k)$ représente la *sortie* du système à l'itération k :

$$s(k + M) = a_{M-1}s(k + M - 1) \oplus \dots \oplus a_1s(k + 1) \oplus s(k) \quad (6.9)$$

La génération d'une séquence consiste alors, à chaque itération, à récupérer une nouvelle valeur en sortie jusqu'à ce que le système retrouve son état initial. Une M-séquence correspond à une séquence ayant la taille maximale atteignable. On démontre qu'une telle séquence ne peut être

générée que si le polynôme caractéristique du LFSR est irréductible dans $\{0, 1\}$. Il existe alors autant de M-séquences d'ordre M que de polynômes caractéristiques premiers d'ordre M . L'état initial du système, appelé *seed* doit être non nul pour qu'une séquence puisse être générée.

| Ordre | Polynôme | Séquence |
|-------|-----------------------------|---------------------------------|
| 4 | $X^4 + X + 1$ | 100010011010111 |
| 5 | $X^5 + X^2 + 1$ | 1101100011111001101001000010101 |
| 5 | $X^5 + X^4 + X^3 + X^2 + 1$ | 1010100011101111100100110000101 |

TABLE 6.1 – Exemples de M-séquences générées à partir de leur polynôme caractéristique

6.3 Corrélation croisée entre deux M-séquences

On démontre que la corrélation croisée entre deux M-séquences différentes peut avoir diverses propriétés en fonction du polynôme caractéristique et de la taille des séquences considérées. Dans beaucoup d'applications (telle que celle que nous présentons plus tard en chapitre 10), on désire que cette corrélation croisée soit la plus régulière possible et soit de faible amplitude comparée à l'amplitude de leur autocorrélation. Ainsi, soucieux de trouver des séquences présentant de telles propriétés, Sarwate mentionne [Sarwate 1980] (p.604) que le meilleur cas de corrélation de deux M-séquences polaires d'ordre M a ses valeurs dans $\{-t(M), -1, t(M) - 2\}$ avec :

$$t(M) = 1 + 2^{\text{Int}(\frac{M+2}{2})} \quad (6.10)$$

où $\text{Int}(x)$ désigne la partie entière du réel x . De plus, il démontre qu'il existe des couples de M-séquences ayant une telle corrélation à trois valeurs uniquement si $M \pmod{4} \neq 0$, c'est-à-dire si M n'est pas un multiple de 4. Des paires de M-séquences réunissant ces propriétés sont appelées *paires idéales*.

La figure 6.2 illustre cette propriété : pour $M = 7$, on trouve facilement des paires de séquences dont la corrélation est une fonction à trois valeurs (gauche). Pour $M = 8$, toutes les paires de séquences ont une corrélation irrégulière et à plus de trois valeurs (droite) car 8 est un multiple de 4. Cela se traduit par un histogramme étalé et peu symétrique.

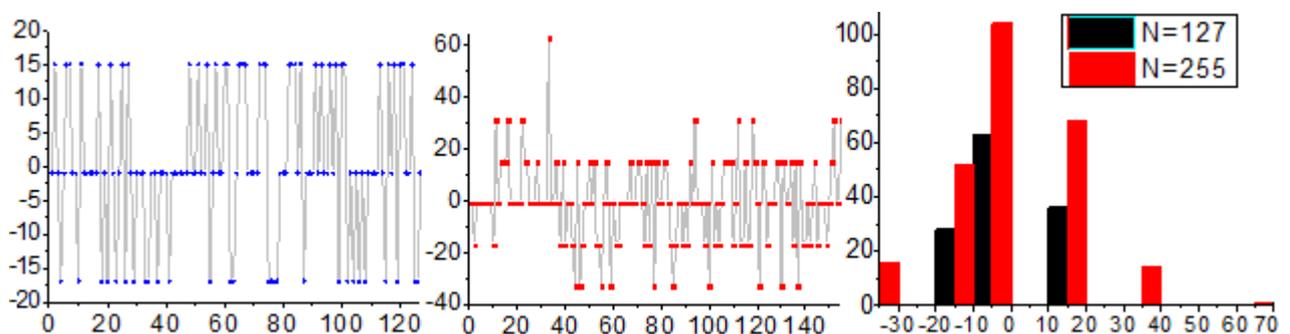


FIGURE 6.2 – Corrélation croisée de deux M-séquences polaires d'ordre 7 (gauche) et d'ordre 8 (droite) et histogramme correspondant aux deux cas

A noter qu'il peut exister, pour un ordre donné, des corrélations à trois valeurs mais de plus

grande amplitude que celle décrite dans l'équation 6.10. Ces paires ne sont donc pas idéales malgré leur régularité.

On montre également que, pour deux séquences d'une paire idéale, la corrélation de la forme binaire de la première avec la forme polaire de la seconde (que nous appellerons *corrélation mixte*) et *vice versa*, est une fonction à trois valeurs dans $\{-2^{\text{Int}(M/2)}, 0, 2^{\text{Int}(M/2)}\}$ comme l'illustre la figure 6.3 pour des séquences d'ordre 7 (de taille 127).

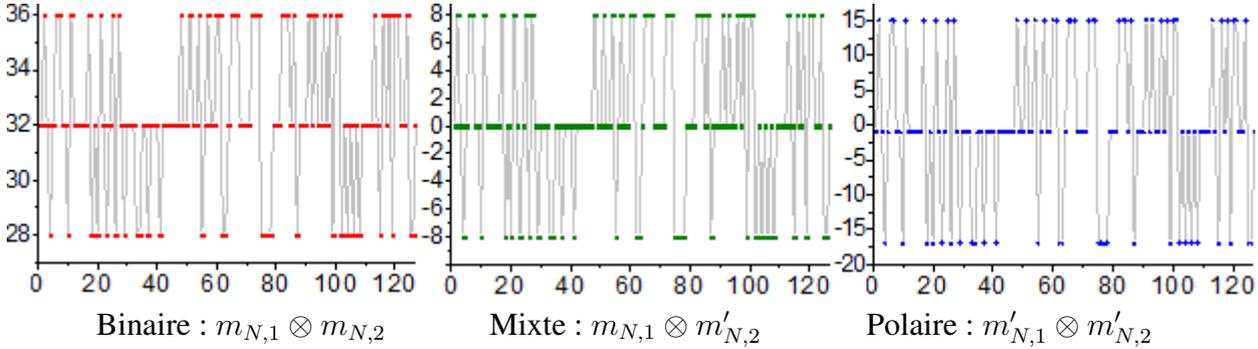


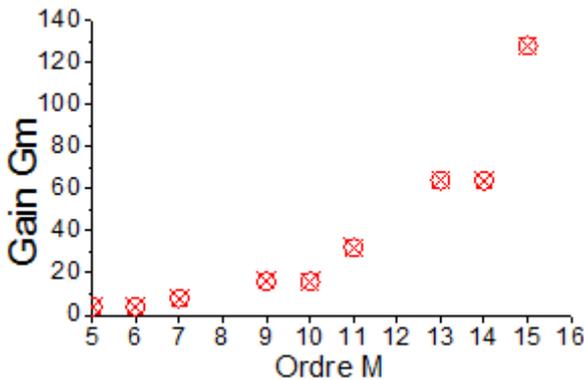
FIGURE 6.3 – Différents cas de corrélation croisée entre les formes binaires et polaires d'une paire idéale $\{m_{N,1}, m_{N,2}\}$ de taille $N = 127$

Comme nous le verrons par la suite, il est intéressant de comparer l'amplitude de la corrélation mixte de deux séquences d'une paire idéale (A_m) à l'amplitude de leur autocorrélation (A_p). Ce gain noté G_m est présenté en figure 6.4, et sa formule est donnée en équation 6.11. Lorsque l'ordre est un multiple de 4, il n'existe pas de paire idéale et le gain G_m n'a pas de sens et n'est donc pas défini.

Remarque: On appelle amplitude d'une séquence s le nombre $A = \max(|s|)$.

Dans le cas de la corrélation mixte, le gain G_m est :

$$G_m(M) = \begin{cases} \text{non défini} & M \equiv 0 \pmod{4} \\ \frac{A_p}{A_m} = \frac{\max |m_{N,1} \otimes m'_{N,2}|}{\max |m_{N,1} \otimes m'_{N,1}|} = \frac{2^{M-1}}{2^{\text{Int}(\frac{M}{2})}} = 2^{\text{Int}(\frac{M-1}{2})} & \text{sinon} \end{cases} \quad (6.11)$$



| Ordre | Taille | A_p | A_m | G_m |
|-------|--------|-------|-------|-------|
| 5 | 31 | 16 | 4 | 4 |
| 6 | 63 | 32 | 8 | 4 |
| 7 | 127 | 64 | 8 | 8 |
| 8 | 255 | 128 | >16 | 0 |
| 9 | 511 | 256 | 16 | 16 |
| 10 | 1023 | 512 | 32 | 16 |
| 11 | 2047 | 1024 | 32 | 32 |
| 12 | 4095 | 2048 | >16 | 0 |
| 13 | 8191 | 4096 | 64 | 64 |

FIGURE 6.4 – Rapport d'amplitude de l'autocorrélation et de la corrélation mixte pour une paire idéale d'ordre M

Utilisation en chromatographie : injections en M-séquences

7.1 Avant-propos : linéarité du chromatographe

Cette partie s'appuie sur l'hypothèse qu'un chromatographe est un système linéaire. Nous montrons dans cette section que cette hypothèse peut-être validée sous certaines conditions.

7.1.1 Linéarité de la colonne de séparation

Lorsqu'un soluté se déplace dans la colonne, celui-ci interagit avec la phase stationnaire par des phénomènes d'adsorption à l'instar d'une espèce se déplaçant dans un milieu poreux. On démontre ([van Genuchten 1976]) que la concentration dans la phase mobile C_m d'un soluté ayant un coefficient de partage K avec la phase stationnaire et se déplaçant à une vitesse linéaire u respecte l'équation :

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = \frac{1}{R} \left(D \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - u \frac{\partial C_m}{\partial x} \right) \quad (7.1)$$

où $D[m^2.s^{-1}]$ est le coefficient de diffusion du soluté dans le gaz vecteur et où R est appelé **coefficient de retard**, tel que :

$$\frac{1}{R} = 1 + K \frac{V_s}{V_m} \quad (7.2)$$

où V_s et V_m sont les volumes des phases stationnaire et mobile respectivement. On notera que ce facteur a déjà été rencontré précédemment dans l'expression du temps de rétention (équation 3.10 page 44). L'équation 7.1 est une équation de diffusion-advection classique (que nous détaillerons en troisième partie), dont les paramètres de diffusion D et d'advection u sont diminués par le facteur de retard, d'où le nom de ce dernier.

Dans le cas d'une colonne idéale, ce rapport est constant. Cependant, il existe en réalité un phénomène de saturation : les sites d'interaction de la phase stationnaire disponibles se font de plus en plus rares lorsque la concentration de la phase mobile augmente. Ainsi, pour une colonne réelle, le coefficient de partage a tendance à dépendre de la concentration C_m . On représente cette dépendance par une courbe nommée **isotherme** dont des exemples sont donnés en figure 7.1. Un modèle classique d'isotherme est l'isotherme de Freundlich, une classe spéciale d'isotherme de Langmuir [Langmuir 1916] et qui s'exprime par la relation :

$$K = \frac{V_m}{V_s} k C_m^{1/N} \quad (7.3)$$

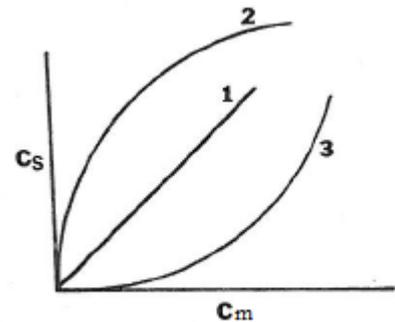


FIGURE 7.1 – Différents types de courbes isothermes (tiré de [Grob 2004]). C_m et C_s sont les concentrations en phase mobile et stationnaires respectivement, et $K(C_m) = C_s/C_m$

où k et N sont des constantes physiques dépendantes de l'espèce considérée et de la phase stationnaire.

Ainsi, le modèle de transport de l'équation 7.1 n'est plus linéaire. Il existe cependant une zone linéaire dans le cas où $K \ll V_m/V_s$, correspondant à :

$$C_m \ll k^{-N} = C_l \quad (7.4)$$

Il existe donc une valeur de concentration limite C_l pour laquelle la colonne sature. On notera qu'il existe d'autres modèles plus exacts, tel que le modèle d'isotherme BET [Brunauer 1938] qui prend en compte l'adsorption de molécules sur plusieurs couches. De plus, ces courbes ne sont pas valables dans le cas d'un échantillon comptant plus d'un soluté. Des phénomènes d'interdépendance peuvent apparaître. La linéarité de l'isotherme reste cependant valable pour une concentration totale de soluté dans la limite de faibles concentrations.

7.1.2 Linéarité du détecteur

A la linéarité de la colonne s'ajoute la linéarité de la réponse du détecteur, c'est à dire sa capacité à fournir un signal s proportionnel à la concentration C . Ainsi, si l'on a $s = \mathcal{F}(C)$ alors le détecteur a une réponse linéaire si :

$$\mathcal{F}(\alpha C + C') = \alpha \mathcal{F}(C) + \mathcal{F}(C') \quad \alpha \geq 0 \quad (7.5)$$

Cette caractéristique est généralement respectée pour de faibles changements de concentration, en particulier dans le cas où le détecteur exploite des phénomènes d'adsorption où les limitations sont identiques à celles de la colonne. Pour le cas du TCD, sa linéarité a été démontrée en partie 3.3.6 page 62.

7.2 Traitement du signal et chromatographie

7.2.1 Le chromatographe vu comme un système linéaire

Du point de vue du traitement du signal, le chromatographe peut être considéré comme un système linéaire indépendant du temps dont la réponse impulsionnelle, ou *fonction de transfert* $h(t)$, est caractéristique d'un échantillon donné (figure 7.2). Ainsi, pour tout signal d'injection $i_1(t)$ (ce dernier est arbitraire mais peut varier en fonction de l'injecteur utilisé, du volume injecté, etc.), le chromatogramme $s_1(t)$ correspondant correspond au produit de convolution entre le signal d'injection et la réponse impulsionnelle :

$$s_1(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} i_1(t')h(t-t')dt' = (i_1 * h)(t) \quad (7.6)$$

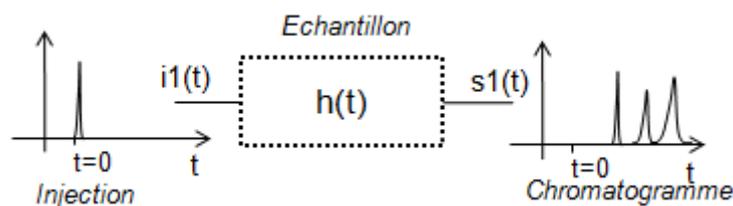


FIGURE 7.2 – Chromatographe décrit comme un système linéaire

7.2.2 Cas d'une injection multiple

Si l'on effectue K injections aux temps t_k ($k \in \llbracket 1, K \rrbracket$), alors le signal d'injection total $i_K(t)$ correspondant est :

$$\begin{aligned} i_K &= \sum_{k=1}^K i_1(t - t_k) \\ &= i_1 * \sum_{k=1}^K \delta(t - t_k) \\ &= i_1 * f_{\delta, K} \end{aligned} \quad (7.7)$$

La fonction $f_{\delta, K}$ est constituée de fonctions Dirac centrées sur chacun des temps d'injection t_k . Ainsi, la réponse $s_K(t)$ à ces K injections est, du fait de l'associativité du produit de convolution :

$$\begin{aligned} s_K &= i_K * h \\ &= (i_1 * f_{\delta, K}) * h \\ &= f_{\delta, K} * s_1 \end{aligned} \quad (7.8)$$

Remarque: Ces considérations ne sont valables que si la sortie du détecteur ne présente pas d'offset, appelée *ligne de base* en chromatographie, c'est-à-dire une valeur continue non nulle lorsqu'aucun pic n'est détecté. Nous verrons par la suite (section 7.4) que l'existence de cette ligne de base n'est pas gênante par rapport aux considérations ci-dessous car elle n'influe pas sur les opérations de corrélation.

7.3 Injection en M-séquence

7.3.1 Signal d'injection

Une injection en M-séquence est une injection multiple et périodique basée sur la forme binaire d'une M-séquence m_N . On note ainsi le signal continu d'injection en M-séquence m_δ :

$$m_\delta(t) = \sum_{k=0}^{\infty} m_N[k \pmod{N}] \delta(t - kT_i) \quad (7.9)$$

où T_i est appelée *période d'injection*. La réponse du système à un tel train d'injection est alors la fonction s_m :

$$s_m = m_\delta * s_1 \quad (7.10)$$

Le signal s_1 est, par nature, causal et à support compact car l'échantillon est injecté à $t = 0$, le premier composé commence à être détectés à un temps $t_1 > 0$ et le dernier composé séparé finit d'être détecté à un temps t_2 . En d'autres termes, on a :

$$\exists (t_1, t_2) \in \mathbb{R}^{+2}, t_1 < t_2 \mid \forall t \in \mathbb{R} - [t_1, t_2], s_1(t) = 0 \quad (7.11)$$

De ce fait, puisque l'excitation m_δ est périodique, alors la réponse s_m atteint un régime périodique comme l'illustre la figure 7.3. Ce régime périodique débute lorsque le signal issu de la dernière injection de la première M-séquence arrive au détecteur. *A fortiori*, ce régime est donc atteint après un temps $(N - 1)T_i + t_2$.

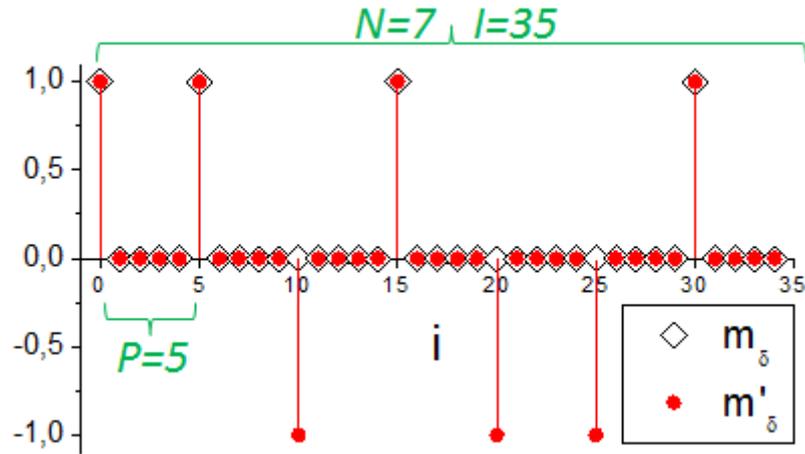


FIGURE 7.4 – Exemples de signaux m_δ et m'_δ correspondants à la séquence de taille $N = 7$ $\{1, 1, 0, 1, 0, 0, 1\}$ de période d'injection $P = 5$ et de durée d'injection est $I = 35$

7.3.3 Récupération du signal d'origine

Les signaux considérés étant discrets et périodiques de période I , nous utiliserons la convolution et la corrélation circulaires discrètes notées \otimes et \otimes respectivement.

D'après l'équation 6.6, on déduit la relation :

$$m_\delta \otimes m'_\delta = \frac{N+1}{2} \delta \quad (7.15)$$

On note :

$$m_{\delta, R_0}[i] = m_\delta[(i + R_0) \pmod{I}] \quad (7.16)$$

et

$$m'_{\delta, R_0}[i] = m'_\delta[(i + R_0) \pmod{I}] \quad (7.17)$$

Ces signaux correspondent aux signaux d'injection en M-séquence binaire et polaire présentant un avancement de phase de R_0 ($R_0 \in \mathbb{N}$) par rapport à m_δ et m'_δ . Puisque toute permutation circulaire d'une M-séquence est une M-séquence, alors :

$$m_{\delta, R_0} \otimes m'_{\delta, R_0} = \frac{N+1}{2} \delta \quad (7.18)$$

Une période arbitrairement choisie du signal de sortie obtenu par injection en M-séquence, et dont le début présente un retard de phase de R_0 par rapport au début d'une injection (voir figure 7.3), s'écrit :

$$s_{m, R_0} = m_{\delta, R_0} \otimes s_1 \quad (7.19)$$

La corrélation de ce signal avec la forme polaire de m_{δ, R_0} est alors :

$$\begin{aligned} m'_{\delta, R_0} \otimes s_{m, R_0} &= \frac{m'_{\delta, R_0} \otimes (m_{\delta, R_0} \otimes s_1)}{(m_{\delta, R_0} \otimes m'_{\delta, R_0}) \otimes s_1} \\ &= \frac{\frac{N+1}{2} \delta \otimes s_1}{\frac{N+1}{2} \delta \otimes s_1} \\ &= s_1 \end{aligned} \quad (7.20)$$

On obtient ainsi le signal s_1 (le chromatogramme d'intérêt) par corrélation avec la forme polaire du signal d'injection décalée du retard R_0 . Par la suite, nous choisirons $R_0 = 0$ afin de faciliter les notations.

7.4 Influence d'une ligne de base

En réalité, la sortie du détecteur est dans la plupart des cas pourvue d'une valeur d'offset β appelée *ligne de base*, de sorte qu'un signal de réponse à une unique injection peut s'écrire :

$$\tilde{s}_1 = \beta + s_1 \quad (7.21)$$

où s_1 est le signal dont la valeur est nulle en l'absence de pics. Une période du signal correspondant à une injection en M-séquence est alors :

$$\begin{aligned} s_m &= \beta + m_\delta \otimes s_1 \\ &= \beta + m_\delta \otimes (\tilde{s}_1 - \beta) \end{aligned} \quad (7.22)$$

La corrélation avec le signal polaire m'_δ est donc, d'après les propriétés décrites en équation 6.7 :

$$\begin{aligned} m'_\delta \otimes s_m &= m'_\delta \otimes \beta + m'_\delta \otimes (m_\delta \otimes \tilde{s}_1) - m'_\delta \otimes (\beta \otimes m_\delta) \\ &= \beta + \frac{N+1}{2} \tilde{s}_1 - \frac{N+1}{2} \beta \\ &= \beta + \frac{N+1}{2} s_1 \end{aligned} \quad (7.23)$$

Ce résultat est présenté graphiquement en figure 7.5. L'opération de corrélation du signal original avec le signal polaire fait donc apparaître un signal dont la ligne de base est également β , mais où la taille des pics est multipliée par $(N + 1)/2$. L'existence de la ligne de base n'est donc pas gênante puisqu'elle ne modifie pas l'information utile.

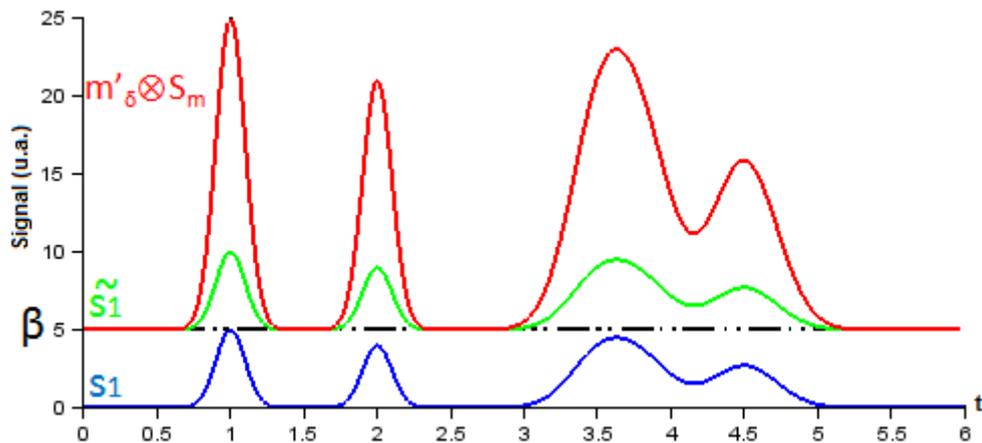


FIGURE 7.5 – Illustration de l'effet de la ligne de base sur le résultat de la corrélation (où $\beta = 5$ et $N = 8$)

Injections en M-séquences pour l'amélioration du seuil de détection

Nous présentons dans ce chapitre l'utilisation des injections stochastiques dans le but de diminuer le bruit de détection introduit au niveau du détecteur. Cela permet d'améliorer la visibilité des pics de détection et ainsi d'être capable de détecter des espèces de plus faibles concentration qu'avec une injection simple.

8.1 Système bruité

La sortie d'un système réel est affectée par un bruit de mesure pouvant avoir diverses origines : perturbations électromagnétiques externes, bruit dû à l'agitation thermique, ou bruit provenant d'effets divers survenant dans les composants semi-conducteurs. Un signal de sortie réel $s_r(t)$ peut alors s'écrire :

$$s_r[i] = s_m[i] + \varepsilon[i] \quad (8.1)$$

où ε représente le bruit, additif, de mesure. Ce phénomène est schématisé en figure 8.1.

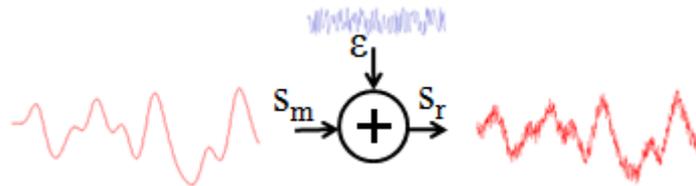


FIGURE 8.1 – Illustration d'un signal réel soumis au bruit de mesure

8.1.1 Propriétés du bruit

Le bruit est un processus aléatoire dont les propriétés dépendent de leur origine. En général, si l'électronique du capteur est suffisamment blindée, le bruit dominant ε introduit au niveau du capteur est un **bruit blanc** d'origine thermique. Ce bruit possède les caractéristiques suivantes :

- Il possède une densité spectrale constante pour toutes les fréquences
- Il est additif : il s'additionne directement au signal utile s_m :

$$s_{\text{mesure}}[i] = s_m[i] + \varepsilon[i] \quad (8.2)$$

- Sa fonction de répartition $P(X)$ est une loi normale centrée en 0 :

$$P(X) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp^{-\frac{X^2}{2\sigma^2}} \quad (8.3)$$

où X désigne une variable aléatoire. Cela signifie qu'à chaque pas d'échantillonnage, le signal ε prend pour valeur la réalisation de X selon la loi P . L'espérance $E(X)$, pour cette loi de probabilité est nulle :

$$E(X) = \int_{-\infty}^{\infty} XP(X)dX = 0 \quad (8.4)$$

Sa variance V vaut σ^2 :

$$V = E(X^2) = \int_{-\infty}^{\infty} X^2P(X)dX = \sigma^2 \quad (8.5)$$

- Si le signal est échantillonné sur un nombre d'éléments M_e suffisamment élevé, alors on a :

$$\langle \varepsilon \rangle \simeq E(X) \quad \text{et} \quad \langle \varepsilon^2 \rangle \simeq V \quad (8.6)$$

où $\langle u \rangle$ est la moyenne temporelle du signal u telle que :

$$\langle u \rangle = \frac{1}{M_e} \sum_{i=0}^{M_e} u[i] \quad (8.7)$$

Cela implique :

$$\langle \varepsilon \rangle = 0 \quad (8.8)$$

et

$$\langle \varepsilon^2 \rangle = \sigma^2 \quad (8.9)$$

On peut définir l'amplitude moyenne du bruit comme son écart type $\sigma = \sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$.

- Un bruit blanc est également décorrélé de toute version permutée de lui-même :

$$\langle \varepsilon[i]\varepsilon[i - i'] \rangle = 0 \quad (8.10)$$

8.1.2 Corrélation avec un signal réel

La corrélation d'une période du signal bruité obtenu par injection en M-séquence avec la forme polaire de cette séquence est :

$$\begin{aligned} m'_\delta \otimes s_r &= m'_\delta \otimes (s_m + \varepsilon) \\ &= \frac{N+1}{2} s_1 + m'_\delta \otimes \varepsilon \end{aligned} \quad (8.11)$$

Intéressons-nous à l'amplitude moyenne du signal $m'_\delta \otimes \varepsilon$, contribution du bruit de détection au signal obtenu après corrélation. On démontre qu'en comparaison au bruit de détection original ε , son amplitude moyenne est amplifiée par un facteur \sqrt{N} . En effet, le terme $m'_\delta \otimes \varepsilon$ s'écrit (voir équation 7.20) :

$$\begin{aligned} (m'_\delta \otimes \varepsilon)[i] &= \sum_{k=0}^{N-1} m'_N[k] \delta[i - kP] \otimes \varepsilon[i] \\ &= \sum_{k=0}^{N-1} m'_N[k] \delta[i - kP] \otimes \varepsilon[i] \\ &= \sum_{k=0}^{N-1} m'_N[k] \varepsilon[i + kP] \end{aligned} \quad (8.12)$$

La séquence m'_N étant définie dans $\{-1, 1\}$, le terme $m'_\delta \otimes \varepsilon$ correspond donc à l'addition ou à la soustraction de N versions permutées du même signal ε . L'amplitude moyenne σ' de ce signal est alors telle que :

$$\begin{aligned}
\sigma'^2 &= \langle (m'_\delta \otimes \varepsilon)^2 \rangle \\
&= \left\langle \left(\sum_{k=0}^{N-1} m'_N[k] \varepsilon[i + kP] \right)^2 \right\rangle \\
&= \left\langle \sum_{k'=0}^{N-1} (m'_N[k] \varepsilon[i + kP])^2 + 2 \sum_{k < k'}^{N-1} m'_N[k] m'_N[k'] \varepsilon[i + kP] \varepsilon[i + k'P] \right\rangle \\
&= \sum_{k'=0}^{N-1} \langle \varepsilon[i + kP]^2 \rangle + 2 \sum_{k < k'}^{N-1} m'_N[k] m'_N[k'] \langle \varepsilon[i + kP] \varepsilon[i + k'P] \rangle
\end{aligned} \tag{8.13}$$

D'après les propriétés 8.9, 8.10 et l'équation 8.13 se réduit alors à :

$$\begin{aligned}
\sigma'^2 &= \sum_{k'=0}^{N-1} \sigma^2 + 0 \\
&= N\sigma^2
\end{aligned} \tag{8.14}$$

L'amplitude moyenne du signal $m'_\delta \otimes \varepsilon$ vaut alors $\sqrt{\sigma'^2} = \sqrt{N}\sigma$. Ceci correspond au résultat bien connu que la somme de N signaux aléatoires suivant la même loi Gaussienne s'additionnent en amplitude selon un facteur \sqrt{N} .

8.2 Amélioration du rapport signal sur bruit

On cherche à comparer l'amplitude du bruit par rapport au signal utile (les pics) dans le cas d'un signal issu d'une injection unique et dans le cas d'un chromatogramme obtenu par injection en M-séquence. Le chromatogramme réel s_{1r} obtenu après une unique injection est :

$$s_{1r} = s_1 + \varepsilon \tag{8.15}$$

On définit le *rapport signal sur bruit* (SNR) en amplitude le rapport :

$$\text{SNR}_1 = \sqrt{\frac{\langle s_1^2 \rangle}{\langle \varepsilon^2 \rangle}} \tag{8.16}$$

d'où

$$\text{SNR}_1 = \frac{\sqrt{\langle s_1^2 \rangle}}{\sigma} \tag{8.17}$$

Remarque: On considère ici le SNR par comparaison des amplitudes plutôt que par comparaison des puissances car en chromatographie une mesure simple et directe pour comparer un pic au bruit consiste à mesurer son amplitude.

Rappelons l'expression du signal décorrélé $s_r \otimes m'_\delta$ d'une injection en M-séquence, normalisé par la grandeur $2/(N+1)$. Ce signal sera appelé par la suite un *corrélogramme* :

$$\frac{2}{N+1} m'_\delta \otimes s_r = s_1 + \frac{2}{N+1} m'_\delta \otimes \varepsilon \tag{8.18}$$

Son SNR, noté SNR_N est alors, d'après l'équation 8.14 :

$$\begin{aligned}\text{SNR}_N &= \frac{\sqrt{\langle s_1 \rangle}}{\frac{2}{N+1} \sqrt{\langle (m'_\delta \otimes \varepsilon)^2 \rangle}} \\ &= \frac{N+1}{2} \frac{\sqrt{\langle s_1 \rangle}}{\sqrt{N} \sigma}\end{aligned}\quad (8.19)$$

Ainsi, la méthode d'injection en M-séquence permet un gain de SNR G_{SNR} de :

$$G_{\text{SNR}} = \frac{\text{SNR}_N}{\text{SNR}_1} = \frac{N+1}{2\sqrt{N}} \simeq \frac{\sqrt{N}}{2}\quad (8.20)$$

L'injection en M-séquence permet donc d'obtenir un signal moins bruité qu'une injection simple, et ce d'autant plus que la taille de la séquence est grande. Cela permet en particulier la possible détection d'espèces chimiques présentes en de faibles quantités dont le pic de détection serait noyé dans le bruit du détecteur suite à une injection simple.

Cette propriété se retrouve dans toutes les méthodes de multiplexage. On appelle cela l'avantage de Fellgett qui l'a mis en évidence pour la première fois dans ses travaux en astronomie [Fellgett 1949].

8.3 Contribution des non-linéarités

Dans un système réel, le signal de sortie est également affecté par des phénomènes non-linéaires tels qu'une variation de la ligne de base due à des variations de débit, des perturbations de l'environnement thermique du système, la saturation de la colonne ou la réponse non-linéaire du détecteur. Ces non-linéarités proviennent également de la mesure : échantillonnage, fluctuations de la base de temps, etc.

Une période du signal de sortie peut alors s'écrire :

$$s_r[i] = s_m[i] + \varepsilon[i] + \gamma[i]\quad (8.21)$$

où ε représente le bruit de mesure et γ la contribution des non-linéarités. La corrélation de ce signal avec le signal m'_δ est :

$$m'_\delta \otimes s_r = \frac{N+1}{2} s_1 + m'_\delta \otimes \varepsilon + m'_\delta \otimes \gamma\quad (8.22)$$

Le signal $m'_\delta \otimes \gamma$ est appelé "bruit de corrélation" et affecte le signal décorrélé. Le SNR tenant compte des non-linéarités $\text{SNR}_{N,NL}$ est alors :

$$\text{SNR}_{N,NL} = \sqrt{\frac{\langle \frac{N+1}{2} s_1 \rangle}{\langle m'_\delta \otimes (\varepsilon + \gamma) \rangle}}\quad (8.23)$$

Les bruits ε et γ sont *a priori* décorrélés, ce qui fait que :

$$\begin{aligned}\langle m'_\delta \otimes (\varepsilon + \gamma) \rangle &\simeq \langle m'_\delta \otimes \varepsilon \rangle + \langle m'_\delta \otimes \gamma \rangle \\ &\geq N\sigma^2\end{aligned}\quad (8.24)$$

d'où

$$\text{SNR}_{N,NL} \leq \frac{N+1}{2\sqrt{N}} \frac{\sqrt{\langle s_1 \rangle}}{\sigma} \quad (8.25)$$

Le gain de SNR tenant compte des non-linéarités $G_{\text{SNR},NL}$ est alors :

$$G_{\text{SNR},NL} = \frac{\text{SNR}_{N,NL}}{\text{SNR}_1} \leq \frac{N+1}{2\sqrt{N}} = G_{\text{SNR}} \quad (8.26)$$

Le bruit de corrélation introduit par les non-linéarités du système a donc tendance à diminuer le gain de SNR tel qu'il serait dans le cas d'un système linéaire, dans la mesure où le bruit de corrélation est indépendant du bruit de mesure.

8.4 Validation expérimentale

8.4.1 Essais avec un chromatographe classique

8.4.1.1 Validation du principe

La validation de principe de l'amélioration du SNR a été effectuée dans un premier temps à l'aide d'un chromatographe standard de laboratoire, comportant une colonne CPSIL Varian de 25m, un détecteur FID ainsi qu'une vanne d'injection multiport pneumatique Valco et un échantillon de BTEX à 50ppm. Le système complet est schématisé en figure 8.2.

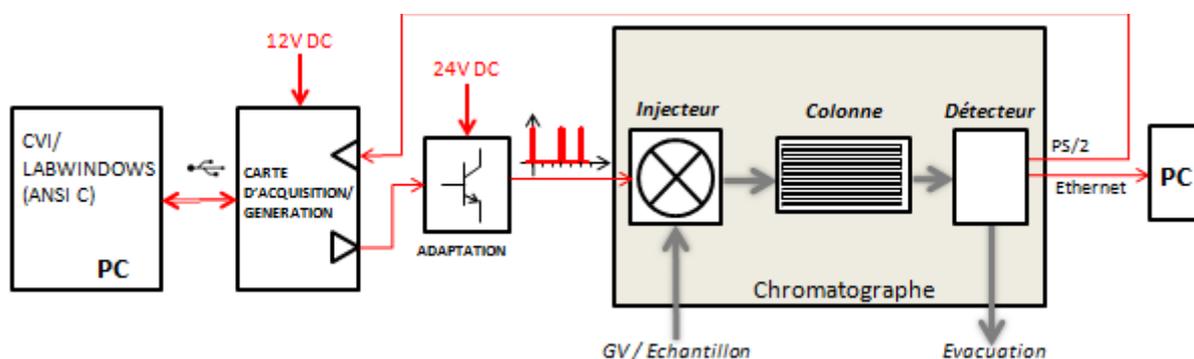


FIGURE 8.2 – Dispositif expérimental

La commande est réalisée au moyen d'une carte d'acquisition/génération (National Instrument USB-6216) qui, via un circuit d'adaptation de puissance (transistor bipolaire 2N2222 utilisé en commutation), permet d'actionner les électrovannes d'injection. Une interface de contrôle programmée en C permet de commander la carte d'acquisition à partir d'un PC. L'acquisition des données est faite par l'intermédiaire du logiciel fourni par le fabricant (HP), le signal de sortie du port analogique étant manifestement très bruité et donc inexploitable.

Un premier essai a consisté à effectuer des injections en M-séquence de taille $N = 127$, avec une période d'injection de $T_i = 7s$ pour une durée d'injection de $NT_i = 14min48s$. La période d'échantillonnage est $\Delta t = 0,1s$. Le chromatogramme de référence (réponse à une unique injection) ainsi que le chromatogramme résultant de l'injection multiple sont présentés en figure 8.3.

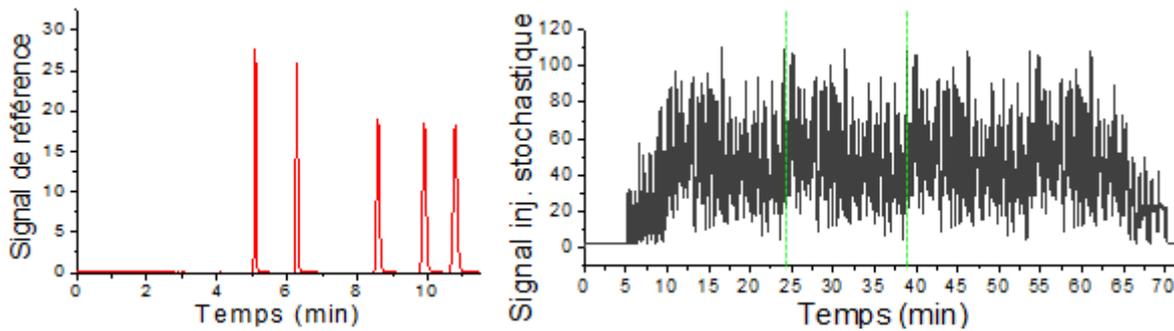


FIGURE 8.3 – Chromatogramme résultant d'une unique injection (gauche) et issu d'une injection multiple de taille 127 (droite)

On observe que le chromatogramme issu de l'injection multiple présente bien un régime périodique de période égale à la durée d'une injection en M-séquence. Une période est représentée entre les traits verts de la figure 8.3. En figure 8.4 est représenté le signal résultant de la corrélation entre cette période du signal issu de l'injection stochastique avec le signal m'_δ correspondant au signal m_δ utilisé pour l'injection. Ce signal a été normalisé à la taille du signal de référence en le divisant par $(127 + 1)/2$ (voir équation 8.11). Nous appellerons un tel signal un *corrélogramme*.

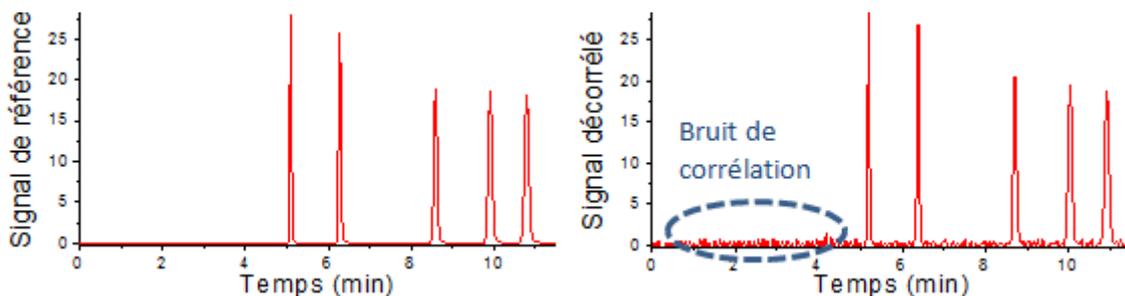


FIGURE 8.4 – Chromatogramme résultant d'une unique injection (gauche) et corrélogramme obtenu pour une injection de taille 127

Le corrélogramme résultant est similaire au chromatogramme de référence. Cependant, on observe que celui-ci est nettement plus bruité de sorte que le gain de SNR obtenu est inférieur à 1 (0,04). Ce bruit est un bruit de corrélation introduit par des non-linéarités. Ces non-linéarités peuvent avoir deux origines : une non-linéarité du chromatographe, mais aussi une désynchronisation des horloges du système d'acquisition et du PC de commande de l'injecteur. Le fait que le bruit de mesure du chromatogramme de référence soit très faible (conséquence des concentrations importantes de BTEX injecté et de la sensibilité du FID) est donc désavantageux puisque le bruit de corrélation induit une perte de SNR.

8.4.1.2 Ajout d'un bruit artificiel

Afin de valider les prévisions théoriques sur le gain de SNR malgré le faible bruit existant dans l'expérience présentée ci-dessus, un bruit gaussien d'écart type σ_e a été artificiellement ajouté au chromatogramme issu de l'injection multiple de taille 127 (figure 8.3) afin de simuler un bruit de détection. Le bruit présent sur le corrélogramme résultant a alors été comparé au bruit introduit en amont.

La figure 8.5 représente le bruit avant et après corrélation pour différentes valeurs de bruit d'entrée, où le bruit est estimé par calcul de l'écart-type (RMS) du signal sur les quatre premières minutes du chromatogramme pendant lesquelles aucun pic n'est enregistré.

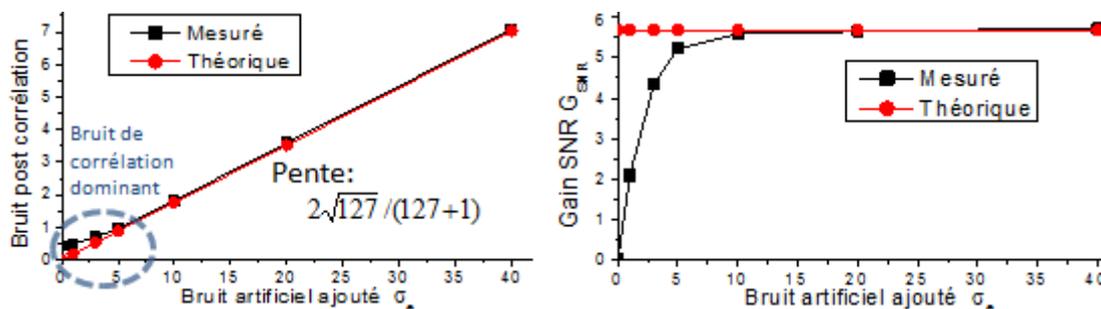


FIGURE 8.5 – Ecart-type du bruit post-corrélation (gauche) et gain de SNR (droite) en fonction de l'écart-type du bruit ajouté artificiellement au chromatogramme de la figure 8.3 (droite)

De plus, les figures 8.6 et 8.7 représentent respectivement les chromatogrammes de référence et les corrélogrammes correspondant à une injection de taille 127 tels qu'ils seraient si un bruit de détection d'écart-type σ_e était ajouté.

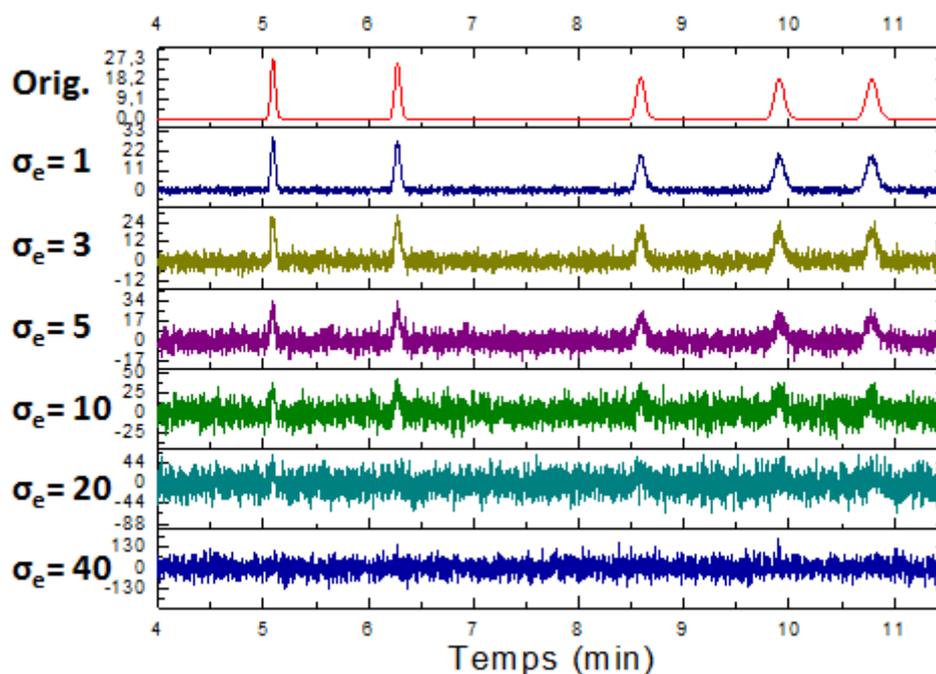


FIGURE 8.6 – Chromatogramme de référence soumis à un bruit Gaussien d'écart-type σ_e

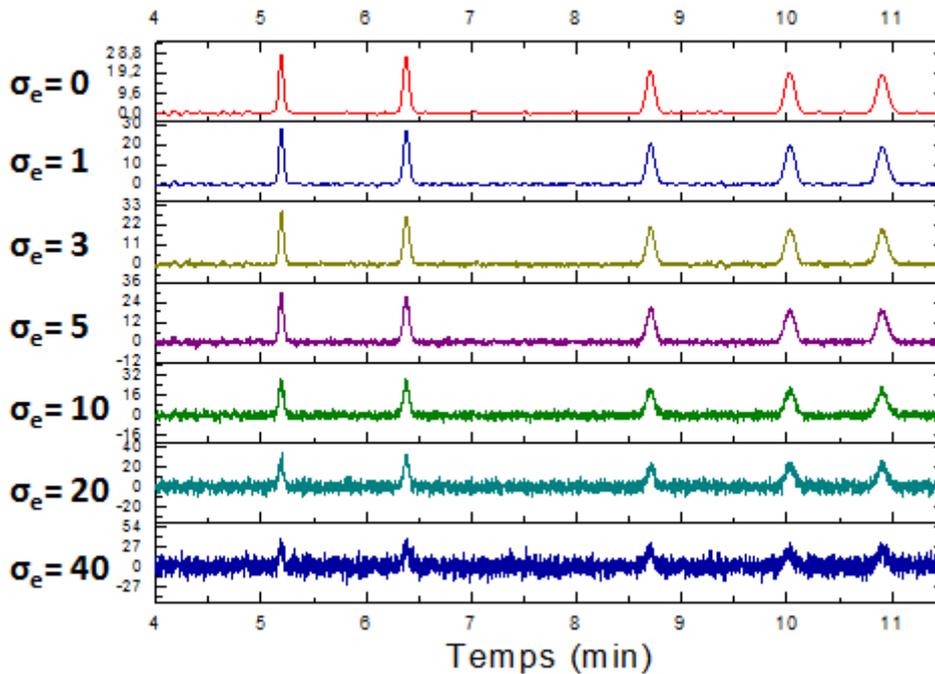


FIGURE 8.7 – Corrélogrammes obtenus après ajout d'un bruit Gaussien d'écart-type σ_e au chromatogramme issu d'une injection de taille 127

On observe sur les figures 8.6 et 8.7 que les corrélogrammes sont moins bruités que les chromatogrammes de référence correspondant, sauf dans le cas où aucun bruit n'est ajouté comme montré en section précédente.

Selon l'équation 8.14, puisque le corrélogramme est normalisé en divisant le signal $s \otimes m'_\delta$ par $(N + 1)/2$, le bruit du corrélogramme doit être atténué d'un facteur $(N + 1)/(2\sqrt{N})$. Comme le montre le graphe de gauche de la figure 8.5, cette tendance est retrouvée dans le cas d'une injection de longueur $N = 127$, sauf lorsque le bruit introduit est faible, auquel cas le bruit dominant est le bruit de corrélation. Le gain de SNR atteint quant à lui sa valeur théorique pour un bruit dépassant une valeur seuil $\sigma_e \simeq 10$ selon le graphe de droite de la figure 8.5.

8.4.1.3 Cas d'un bruit réel

Afin d'étudier l'amélioration du SNR dans le cas d'un signal présentant un bruit réel, des injections en M-séquence ont été effectuées pour des échantillons de BTEX dont la concentration est proche de la limite de détection du FID. Cela permet aux pics de séparation de présenter un maximum du même ordre de grandeur que le bruit de détection, correspondant à un SNR relativement faible. Des échantillons de BTEX à 90ppb, 20ppb et 10ppb ont été utilisés.

La figure 8.8 présente une période du signal total obtenu après une injection en M-séquence de taille 127 d'un échantillon de BTEX à 90ppb ainsi que le corrélogramme correspondant. On observe que l'on retrouve un chromatogramme typique du BTEX présentant un niveau de bruit important.

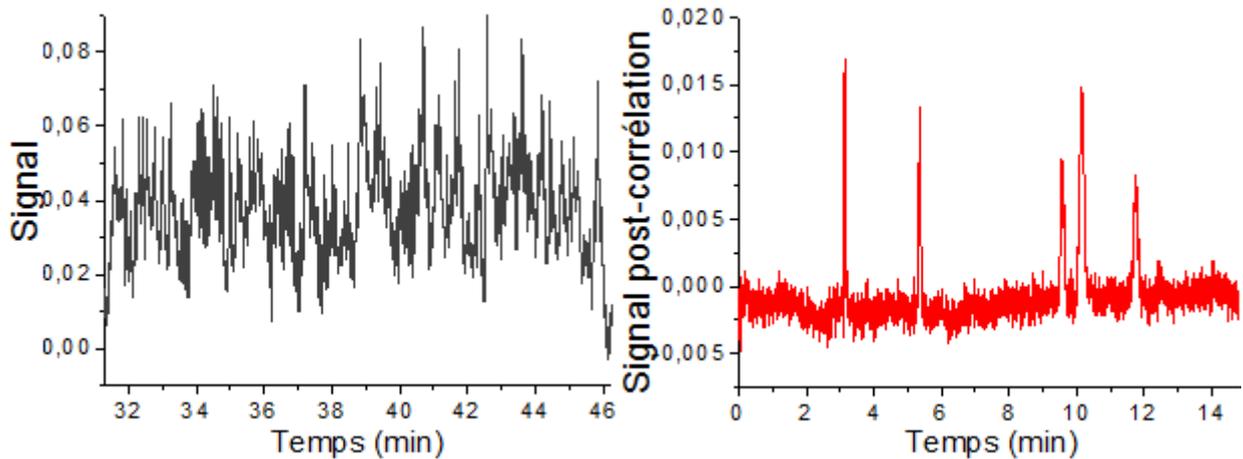


FIGURE 8.8 – Une période du signal résultant de l’injection en M-séquence de taille 127 et de période d’injection de 7s pour un échantillon de BTEX à 90ppb (gauche) et corrélogramme correspondant (droite)

La figure 8.9 permet de comparer les pics de benzène obtenus pour les trois concentrations avec les pics obtenus par la méthode d’injection stochastique. On voit clairement que les pics issus d’une injection simple présentent un bruit plus important que les bruits obtenus par injection en M-séquence, bien que de larges oscillations apparaissent sur le pic post-corrélation du mélange à 90ppb.

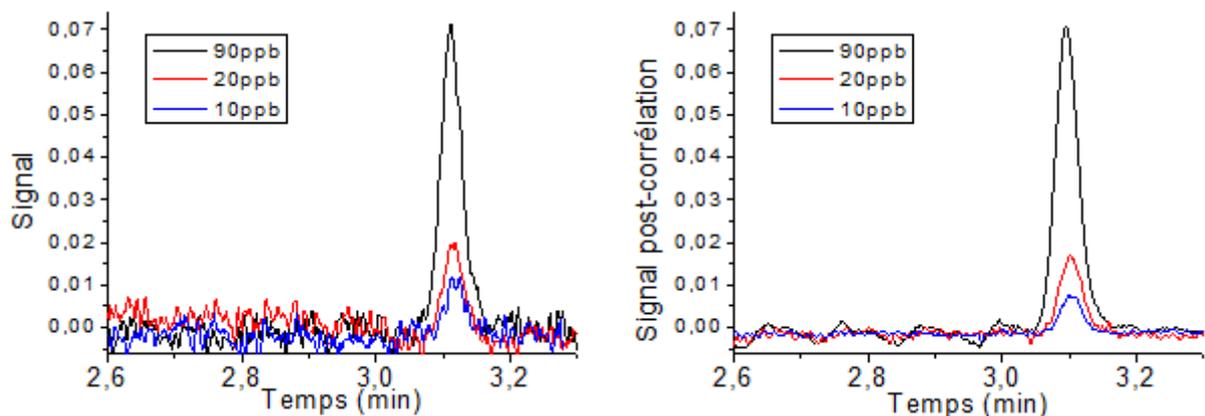


FIGURE 8.9 – Pics de benzène correspondant aux trois concentrations d’échantillon obtenues pour une injection simple (gauche) et par injection en M-séquence (droite)

Le tableau 8.1 reporte les diverses quantités (bruit, taille du pic de benzène, SNR) obtenues à partir des graphes présentés en figure 8.9. Il apparaît que le gain de SNR G_{SNR} mesuré est loin du gain attendu pour les concentrations 90ppb et 20ppb puisque ceux-ci sont respectivement de 1,48 et 2,61 au lieu des 5,67 théoriques. Ces valeurs sont dues au bruit faible fréquence que l’on peut observer en particulier sur le corrélogramme de l’échantillon à 90ppb. A l’échantillon concentré à 10ppb correspond un gain SNR de 4,62 ce qui est proche de la valeur théorique.

| Conc. | Original | | | Décorrélé | | | | G_{SNR} | |
|-------|----------------|---------|---------|----------------|---------|---------|---------|-----------|-------|
| | σ bruit | Pic | SNR_1 | σ bruit | | Pic | SNR_N | | |
| | | | | Mesure | Théorie | | | Mes. | Théo. |
| 90ppb | 2,37e-3 | 7,27e-2 | 30,65 | 15,8e-4 | 4,12e-4 | 7,21e-2 | 45,54 | 1,485 | 5,67 |
| 20ppb | 2,23e-3 | 1,92e-2 | 8,591 | 8,24e-4 | 3,94e-4 | 1,85e-2 | 22,44 | 2,612 | 5,67 |
| 10ppb | 2,19e-3 | 1,02e-2 | 4,643 | 4,33e-4 | 3,86e-4 | 9,3e-3 | 21,46 | 4,624 | 5,67 |

TABLE 8.1 – Quantités mesurées à partir des graphes de la figure 8.9 permettant de quantifier le gain de SNR obtenu pour chaque concentration

On peut conclure de ces résultats que la méthode d'injection stochastique est d'autant plus efficace pour atténuer le bruit de détection que l'échantillon est faiblement concentré. Cette technique est donc particulièrement utile lorsque les pics de détection sont du même ordre de grandeur que le bruit de fond, c'est-à-dire lorsque les tous les gaz à mesurés sont présent en faible quantité. La présence d'un gaz nettement plus concentré entraînant un pic à grand SNR pourrait masquer la présence d'autres gaz moins concentrés du fait des bruits de corrélation que celui-ci pourrait introduire. Il est donc nécessaire de diminuer au maximum les sources de non-linéarité afin d'empêcher cela.

D'autre part, le bruit de corrélation apparaîtrait lorsque des constantes de temps, telles que la durée d'injection ou la période de la séquence, ne sont pas des multiples de la période d'échantillonnage d'acquisition. En effet, le calcul de la corrélation nécessite de projeter le tableau de valeur contenant la M-séquence dans la base de temps des données enregistrées. Si les temps ne coïncident pas, une erreur plus ou moins importante (suivant la finesse de l'échantillonnage) est introduite périodiquement lors de cette projection. Cela crée des perturbations périodiques sur la corrélation et serait, comme semblent l'indiquer des mesures postérieures, la cause majeure du bruit de corrélation.

8.4.2 Essais avec une micro-colonne

Des essais d'injections en M-séquence ont également été effectués en remplaçant la colonne CPSIL standard par un micro-colonne C1.

La figure 8.10 présente à gauche un exemple de chromatogramme issu d'une injection de taille 127 et de période d'injection de 2s, pour un mélange de BTEX à 50ppm. Ces injections ont été effectuées en utilisant le système d'injection à micro-vanne avec un temps d'injection de 400ms. Le graphe de droite montre les corrélogrammes ainsi obtenus correspondant à séquences de taille 127 et 255. Les pics de séparation, dont la taille décroît fortement avec le temps, ont la même allure que celle obtenue lors des essais de caractérisation des microcolonnes et leur allure est probablement dû à la micro-vanne (voir page 45).

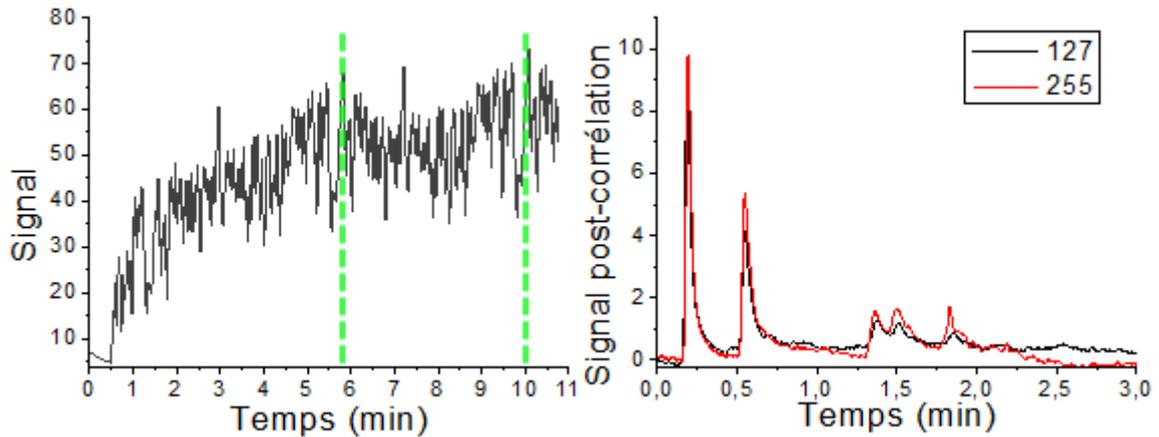


FIGURE 8.10 – Chromatogramme issu d’une injection de taille 127 dans une micro-colonne avec un injecteur à micro-vanne pour un échantillon de BTEX à 50ppm (gauche) et correlogrammes correspondant pour des injections de taille 127 et 255 (droite)

On observe sur la figure 8.10 que le correlogramme obtenu avec une séquence de taille 255 (en rouge) présente des pics plus nets et moins bruités que les pics du correlogramme obtenu avec une séquence de taille 127 (en noir). Les pics correspondent mais ne présentent pas tout-à-fait la même hauteur, contrairement à ce que prévoit la théorie. En effet, selon l’équation 8.18 (page 99), seule l’amplitude du bruit et non la taille des pics doit être affectée par la taille de la séquence.

Afin d’évaluer dans quelle mesure le correlogramme obtenu pour $N = 255$ est moins bruité que le correlogramme obtenu pour $N = 127$, on peut par exemple comparer leur SNR respectif. On doit ainsi obtenir, pour des séquences de taille N_2 et N_1 :

$$\frac{\text{SNR}_{N_2}}{\text{SNR}_{N_1}} = \frac{N_2 + 1}{N_1 + 1} \sqrt{\frac{N_1}{N_2}} \quad (8.27)$$

Le tableau 8.2 rapporte la taille du pic de benzène, l’écart type de bruit mesuré sur les cinq premières secondes du correlogramme ainsi que le SNR correspondant. A partir des mesures on obtient un rapport de gain de 1,737 ce qui coïncide bien avec la valeur théorique de 1,794 calculée par la formule 8.27.

| N | Pic | σ bruit | SNR |
|-----|-------|----------------|--------|
| 127 | 7,969 | 0,04051 | 196,71 |
| 255 | 9,863 | 0,02887 | 341,63 |

TABLE 8.2 – Taille du pic de benzène, écart-type du bruit et SNR mesurés sur les correlogrammes de la figure 8.10

Malgré la forme particulière des chromatogrammes obtenus avec l’injecteur à micro-vanne, cela ne semble pas empêcher leur utilisation pour l’injection en M-séquence. Ce système possède l’avantage de permettre des injections plus rapides que les injecteurs rotatifs ce qui permet utiliser des tailles de séquences plus grandes dans des temps raisonnables, ce qui a été fait à l’aide du micro-chromatographe.

8.4.3 Essais avec le micro-chromatographe

Enfin, l'influence de la taille de la séquence a été étudiée à l'aide du micro-chromatographe développé dans ces travaux. L'échantillon utilisé est du toluène saturant à température ambiante injecté pendant 200ms avec une période d'injection de 600ms en mode température constante à 200°C. La figure 8.11 présente à gauche un chromatogramme issu d'une telle injection selon une séquence de taille 127, et à droite le corrélogramme correspondant. On y remarque un faible pic d'hexane inattendu probablement dû à la contamination de l'échantillon lors d'un précédent essai.

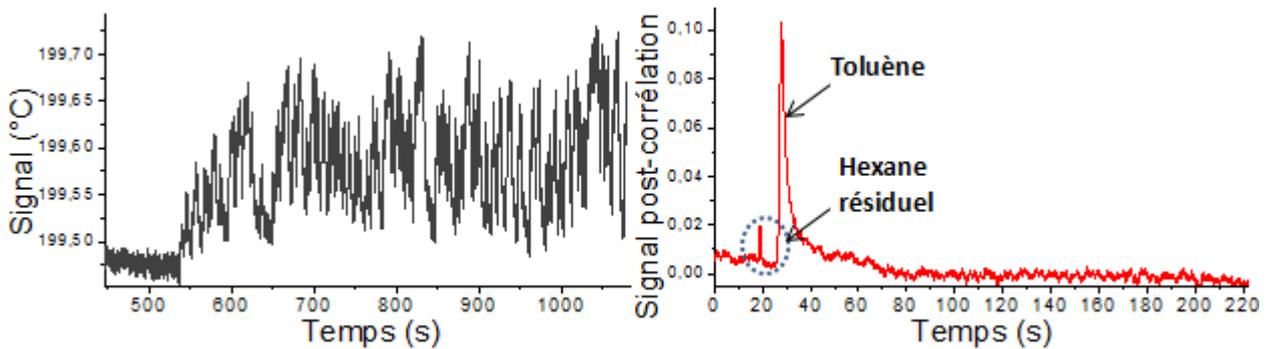


FIGURE 8.11 – Exemple de chromatogramme issu d'une injection de toluène de taille 127 dans le micro-chromatographe (gauche) et corrélogramme correspondant (droite)

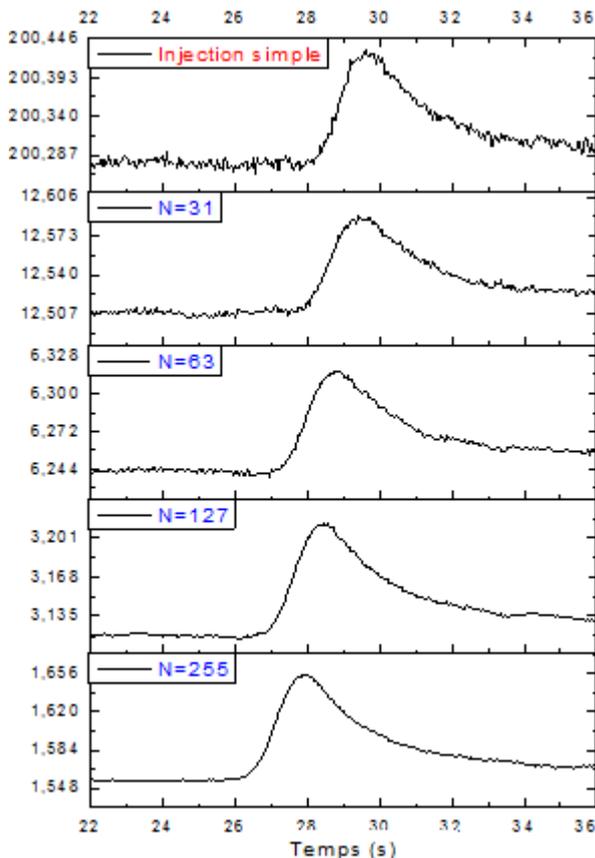


FIGURE 8.12 – Chromatogramme obtenu pour une seule injection et corrélogrammes obtenus pour des séquences de taille 31,63,127 et 255.

La figure 8.12 présente le pic de séparation de toluène obtenu pour une injection simple ainsi que les pics des corrélogrammes correspondant aux injections selon des M-séquences de taille 31, 63, 127 et 255. On observe que le pic est d'autant plus lisse que la séquence est longue, c'est-à-dire que le bruit diminue avec la taille de la séquence. Le gain de SNR correspondant à ces différentes tailles de séquences est rapporté en figure 8.13 et comparé à la courbe de gain théorique donnée par la formule 8.20 (page 100). On observe que le gain obtenu expérimentalement est légèrement inférieur au gain théorique bien que la courbe expérimentale ait l'allure attendue. Une fois de plus, cette perte de gain peut être attribuée aux non-linéarités du système telle que le prévoir l'équation 8.26 page 101. Dans le cadre du micro-chromatographe, ces linéarités ont été identifiées en première partie comme pouvant provenir de la colonne mais également du système d'injection.

On observe de plus une variation du temps de rétention de l'ordre de deux secondes ainsi qu'une augmentation de la taille du pic. Cela

peut s'expliquer par une augmentation du débit s'étant produite entre les différentes expériences du fait de l'instabilité de la pompe à vide.

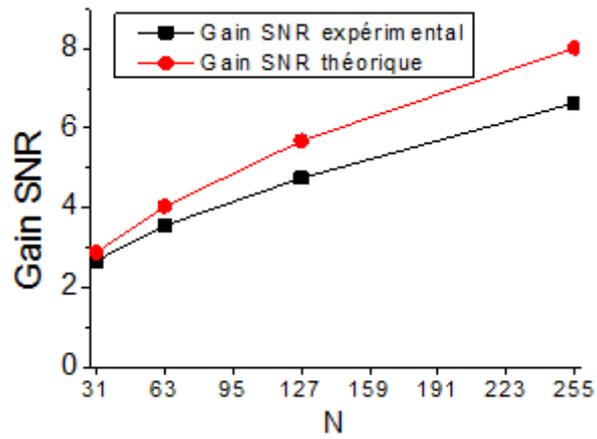


FIGURE 8.13 – Chromatogrammes obtenus pour une injection simple et pour des injections en M-séquence de taille 31,63,127 et 256

Injections en M-séquences pour une analyse continue moyennée

Nous présentons dans ce chapitre la possibilité de suivre, au cours du temps, l'évolution des concentrations des espèces présentes dans les échantillons injectés par M-séquence. Nous développons une méthode de calcul rapide de la corrélation pour un calcul en temps réel, et nous appliquons la méthode avec le micro-chromatographe présenté dans la partie précédente.

9.1 Cas d'un échantillon de composition variable

Les considérations abordées dans la partie précédente supposent un échantillon de composition constante, c'est-à-dire présentant en sortie un chromatogramme s_1 invariant dans le temps. Nous avons montré qu'il est alors possible de retrouver à tout instant le chromatogramme s_1 à partir d'une période arbitraire du signal de sortie (équation 7.20).

Un changement de composition de l'échantillon, s'il ne change *a priori* pas la linéarité du système, ne permet plus de décrire le système comme un système linéaire indépendant du temps. La sortie s s'écrit dans ce cas :

$$s[i] = \sum_{k=0}^{\infty} m_N[k \pmod{N}] (s_k[i] * \delta[i - kP]) \quad (9.1)$$

où s_k est le chromatogramme correspondant à l'échantillon injecté au temps kP . On rappelle que P est la période d'injection, correspondant au nombre d'éléments échantillonnés entre deux injections, et $I = NP$ est la durée d'injection pour une M-séquence de taille N (voir figure 7.4).

Considérons le cas particulier où l'échantillon est changé à un temps T_c ($T_c \in \mathbb{N}$) et où l'injection est arrêtée au temps $T_{c,2}$. Le premier échantillon correspond à un chromatogramme s_1 et le second à un chromatogramme s_2 . La sortie s'écrit alors :

$$s[i] = \sum_{k=0}^{T_c-1} m_N[k \pmod{N}] (s_1[i] * \delta[i - kP]) + \sum_{k=T_c}^{T_{c,2}} m_N[k \pmod{N}] (s_2[i] * \delta[i - kP]) \quad (9.2)$$

Puisque s_1 et s_2 sont à support compact, si T_c et $T_{c,2}$ sont suffisamment grands, le signal s présente cinq régimes :

- Un premier régime transitoire le temps que tous les signaux du premier échantillon se somment (Transitoire 1 sur 9.1)
- Un premier régime périodique représentant la somme en M-séquence des signaux s_1 (Périodique 1 sur 9.1)

- Un second régime transitoire où les signaux s_2 se somment aux signaux s_1 alors que la contribution de ces derniers tend à s'annuler (Transitoire 2 sur 9.1)
- Un second régime périodique représentant la somme en M-séquence des signaux s_2 (Périodique 2 sur 9.1)
- Une dernier régime transitoire dû à l'arrêt des injections au temps $T_{c,2}$ (Transitoire 3 sur 9.1)

Ces régimes sont présentés en figure 9.1 montrant un exemple d'injection stochastique dont la composition de l'échantillon est modifiée au temps T_c .

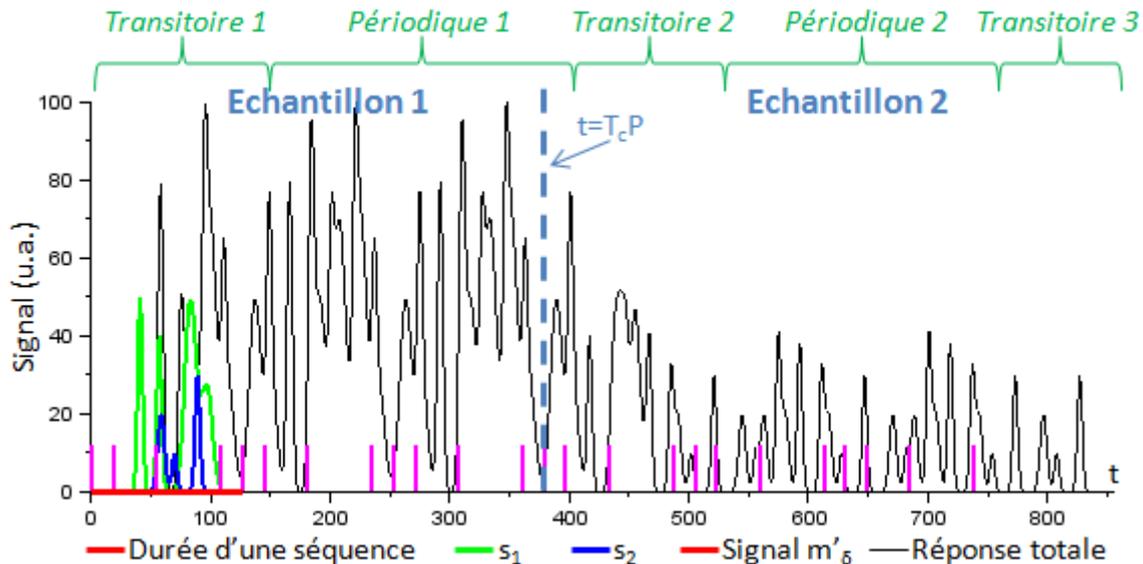


FIGURE 9.1 – Exemple de chromatogramme obtenu pour une injection stochastique selon la séquence $\{1,1,0,1,0,0,1\}$ dont la composition de l'échantillon est modifiée au temps T_c

Si l'on effectue la corrélation entre le signal polaire m'_δ et une portion de I éléments de l'un ou de l'autre des signaux en régime périodique, on retrouve les propriétés considérées dans la section précédente.

Nous nous sommes intéressés d'un point de vue expérimental à ce qui se passe lorsque l'on effectue cette même corrélation avec le signal transitoire numéro 2. Intuitivement, on doit retrouver un chromatogramme bruité mais permettant une estimation de la *moyenne glissante*, sur une période de la M-séquence, des chromatogrammes s_1 et s_2 . En effet, la quantité d'information relative au signal s_2 augmente lorsque la portion considérée s'approche du second régime périodique.

Nous décrivons par la suite une méthode permettant d'effectuer l'opération de corrélation en temps réel dans le but de suivre en continu la corrélation sur ces régimes transitoires. Nous abordons dans un second temps le cas réel d'une injection en M-séquence effectuée avec le microchromatographe et dont la composition de l'échantillon est changée au cours du temps.

9.2 Calcul rapide de corrélation en temps réel

On s'intéresse à calculer la corrélation du signal de sortie s avec la forme polaire du signal d'injection m'_δ sur les I dernières valeurs du signal et à chaque pas de temps.

Une opération directe de corrélation nécessite de sommer I fois I multiplications, ce qui entraîne une complexité de l'ordre de I^2 opérations, en plus du fait qu'une multiplication est une

opération généralement plus coûteuse en calculs qu'une simple addition, cette dernière nécessitant moins de coups d'horloge pour être effectuée. Pour que la corrélation soit calculée en temps réel, c'est-à-dire à chaque période d'échantillonnage (de l'ordre de quelques millisecondes), une importante capacité de calcul est nécessaire.

Il est possible d'accélérer cette opération par l'utilisation de la transformée de Fourier rapide (FFT) [Press 2007] dont la complexité est de l'ordre de $I \ln(I)$, mais nous allons par la suite montrer une méthode plus simple.

On considère qu'au pas de temps n ($n \geq 0$) le signal de sortie s comporte $n + I$ éléments, et le signal formé par les I derniers éléments s_n est :

$$s_n[i] = s[n + i] \quad i \in \llbracket 0, I - 1 \rrbracket \quad (9.3)$$

au pas de temps $n + 1$, le signal formé par les I derniers éléments s_{n+1} est alors :

$$s_{n+1}[i] = \begin{cases} s_n[i + 1] & i \in \llbracket 0, I - 2 \rrbracket \\ s_{n+1}[I - 1] & i = I - 1 \end{cases} \quad (9.4)$$

En reprenant les notations de l'équation 7.16 (page 95), puisque le signal s_n présente un retard de phase de valeur n par rapport au début d'une injection en M-séquence, le chromatogramme d'intérêt s'obtient en effectuant l'opération de corrélation suivante, dont on note le résultat C_n :

$$C_n[i] = s_n \otimes m'_{\delta,n} = \overline{m'_{\delta,n} \otimes s_n} = \sum_{k=0}^{I-1} s_n[k] m'_{\delta}[(i + k + n) \pmod{I}] \quad (9.5)$$

Au pas de temps $n + 1$, on a alors :

$$\begin{aligned} C_{n+1}[i] &= \sum_{k=0}^{I-1} s_{n+1}[k] m'_{\delta}[(i + k + n + 1) \pmod{I}] \\ &= \sum_{k=0}^{I-2} s_n[k + 1] m'_{\delta}[(i + k + n + 1) \pmod{I}] + s_{n+1}[I - 1] m'_{\delta}[(i + n + I) \pmod{I}] \end{aligned} \quad (9.6)$$

En effectuant un changement de variable tel que $k' = k + 1$, on obtient :

$$\begin{aligned} C_{n+1}[i] &= \sum_{k'=1}^{I-1} s_n[k'] m'_{\delta}[(i + k' + n) \pmod{I}] + s_{n+1}[I - 1] m'_{\delta}[(i + n) \pmod{I}] \\ &= \sum_{k'=0}^{I-1} d_{n+1}[k'] m'_{\delta}[(i + k' + n) \pmod{I}] + (s_{n+1}[I - 1] - s_n[0]) m'_{\delta}[(i + n) \pmod{I}] \\ &= C_n[i] + \eta m'_{\delta}[(i + n) \pmod{I}] \end{aligned} \quad (9.7)$$

avec

$$\eta = s_{n+1}[I - 1] - s_n[0] \quad (9.8)$$

Remarque: On obtient $m'_{\delta,n} \otimes s_n$ grâce à la relation $m'_{\delta,n} \otimes s_n = \overline{s_n \otimes m'_{\delta,n}}$. La relation de récurrence 9.7 montre que l'on peut calculer la corrélation au temps $n + 1$ à partir de la corrélation au temps n précédent auquel on a ajouté ou soustrait N fois la valeur η , puisque la fonction m'_{δ} contient uniquement des "0" et N "-1" ou "1". Un algorithme standard effectuera toutefois un calcul de complexité de l'ordre de I opérations.

Ainsi, à condition d'avoir effectué une première fois un calcul de corrélation à un temps arbitraire, la corrélation au temps suivant peut être effectuée en un nombre d'opérations seulement de l'ordre de $I+1$ additions, ce qui est nettement inférieur aux I^2 opérations nécessaires à la corrélation directe et aux opérations de l'ordre de $I \ln(I)$ dans le cas d'une méthode utilisant la transformée de Fourier rapide.

9.3 Observation expérimentale

9.3.1 Interface graphique

Un programme muni d'une interface graphique a été programmé en C à l'aide du logiciel LabWindows (voir figure 9.2).

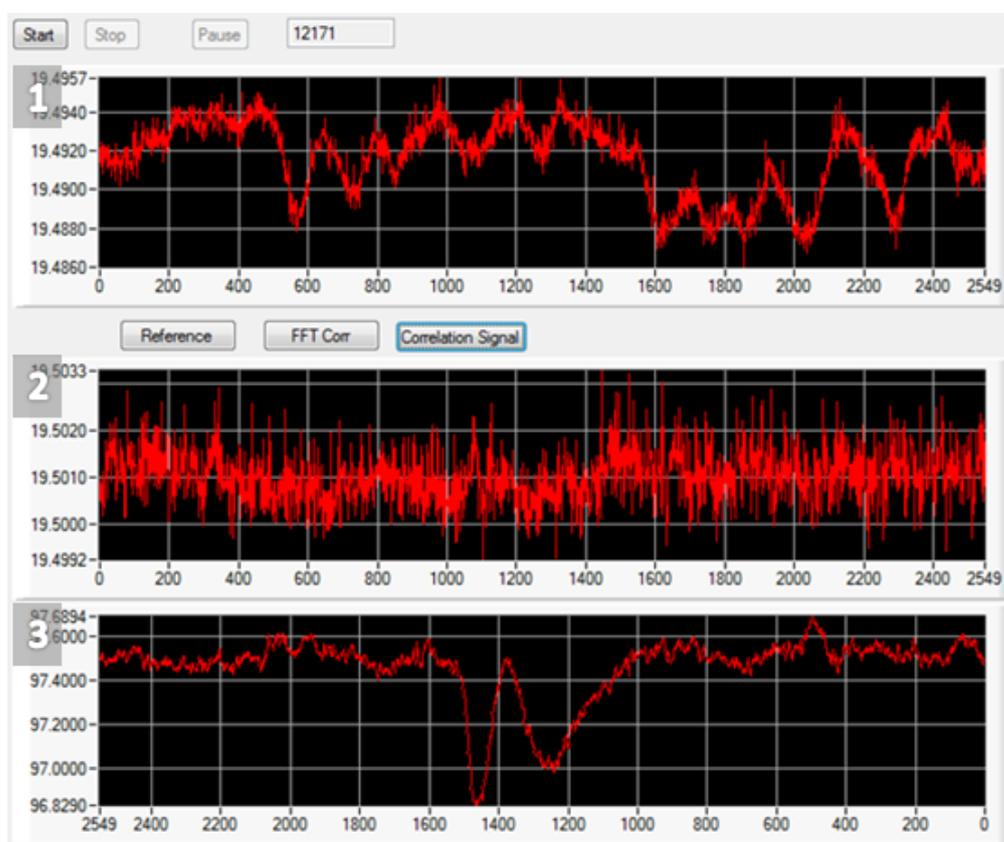


FIGURE 9.2 – Interface de contrôle et d'affichage de la corrélation en temps réel où apparaissent trois graphes : le signal de détection en temps réel (1), un chromatogramme de référence ne faisant apparaître ici que du bruit (pics noyés dans le bruit) (2), et le signal obtenu par corrélation en temps réel (3)

Cette interface permet :

- la commande du système d'injection du micro-chromatographe, pour l'injection selon une M-séquence de taille définie de manière interne dans le programme.
- l'affichage du signal de détection (température ou courant, défini de manière interne) sur une durée correspondant à la durée d'une M-séquence (I éléments). Cela correspond au cadre 1 de la figure 9.2.

- l'affichage, dans le cadre 2, d'une signal au choix et en particulier du chromatogramme de référence où n'apparaît que tu bruit de détection.
- l'affichage, dans le cadre 3, du signal résultant de la corrélation en temps direct obtenu grâce à la formule de récurrence de l'équation 9.7. Sur l'exemple de la figure 9.2, apparaissent un pic d'hexane et de toluène. Ces pics sont à l'envers car en mode température constante leur présence entraine une chute de courant.

9.3.2 Exemple d'un cas où l'échantillon est changé

Cette partie présente l'observation de l'évolution temporelle du corrélogramme obtenu en temps réel pour une injection en M-séquence pendant laquelle l'échantillon a été changé. La séquence considérée est de taille 127, et la période d'injection est de 600ms, pour une durée d'injection de 100ms et une fréquence d'échantillonnage de 20Hz. Le contenu de l'échantillon évolue de la manière suivante :

- à $t = 0s$: l'échantillon injecté est du toluène
- à $t = 4min40s$: l'échantillon de toluène est remplacé par de l'hexane
- à $t = 11min40s$: l'échantillon de toluène est remplacé par de l'air ambiant

La figure 9.4 présente des corrélogrammes obtenus à différents temps compris entre les différents événements décrits ci-dessus. Un chromatogramme de référence résultant d'une injection unique de benzène apparaît également pour comparaison. De plus, la figure 9.3 montre l'évolution de la taille des pics d'hexane et de toluène au cours du temps à partir des les corrélogramme de la figure 9.4.

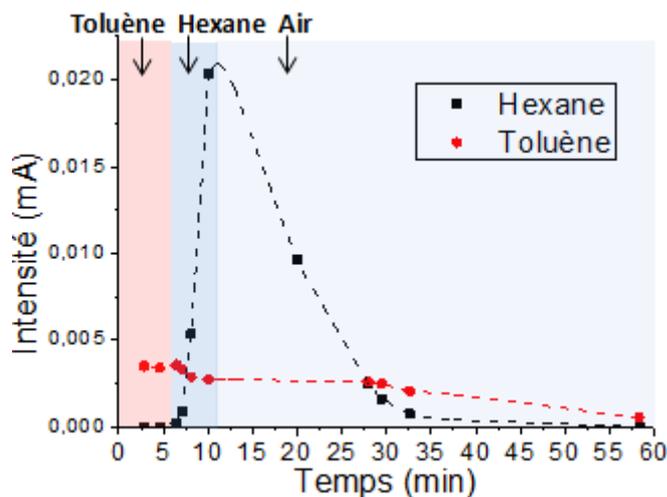


FIGURE 9.3 – Evolution temporelle des pics d'hexane et de toluène mesurés sur les corrélogrammes présentés en figure 9.4

Au début de l'injection, seul le pic de toluène apparaît. Après remplacement de l'échantillon par de l'hexane, un pic d'hexane croît rapidement jusqu'à largement dépasser le pic de toluène, bien que celui-ci reste toujours visible et tend à diminuer. Après injection d'air, les pics de toluène et d'hexane se distinguent mais la ligne de base est perturbée. On observe après 25 minutes que des pics de toluène et d'hexane sont toujours visible mais bien réduits. Cela peut être lié à deux phénomènes. Premièrement, les volumes morts de la vanne permettent aux gaz de subsister dans le système d'injection malgré un changement d'échantillon ; il faut en effet un certain nombre d'injections pour permettre que totalité de ce volume mort soit

évacué. Deuxièmement, les gaz semblent être retenus dans le système, probablement par interaction avec des matériaux non-inertes présents dans les vannes, comme cela a été évoqué précédemment. En effet, si le pic d'hexane finit par décroître jusqu'à disparaître après environs 35 minutes

après le début d'injection d'air, le toluène continue d'être présent même après une heure d'injection ; cela semble résulter d'une désorption progressive.

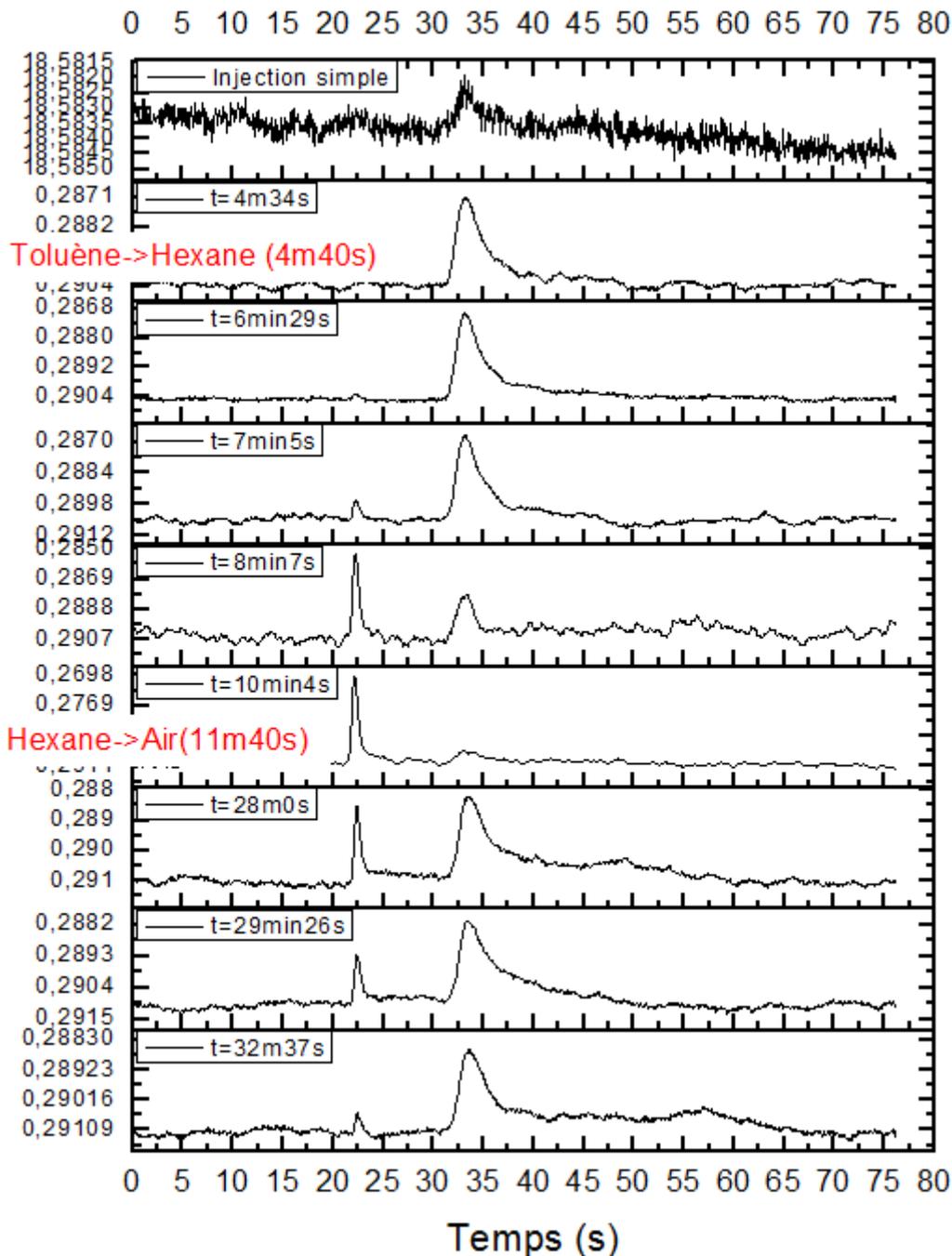


FIGURE 9.4 – Evolution temporelle des corrélogrammes correspondant à une injection en M-séquence pendant laquelle l'échantillon est changé au cours du temps. Le premier corrélogramme est une référence d'une injection simple de toluène.

Finalement, l'observation de l'évolution d'un corrélogramme semble permettre un suivi de la concentration de solutés au cours du temps. Le corrélogramme représenterait la moyenne glissante des chromatogrammes individuels qui seraient obtenus sur la période d'une M-séquence précédant l'instant présent. De plus, cette technique a permis de mettre en évidence des phénomènes de rétention ayant lieu dans la vanne d'injection, en particulier pour le toluène.

Injections en M-séquences pour une analyse multiple et parallèle

Si les M-séquences présentent un intérêt pour l'analyse d'un échantillon unique du fait de leur auto-corrélation compacte, il est également possible d'utiliser les propriétés des paires de M-séquences idéales (décrites en section 6.3 page 89) afin d'analyser plusieurs échantillons à l'aide d'un unique chromatographe. Nous avons développé une méthode unique permettant cela. Ce chapitre présente cette méthode d'un point de vue théorique et la démontre expérimentalement dans le cas de deux échantillons.

10.1 Etude théorique

Nous présenterons dans un premier temps et par mesure de clarté la méthode appliquée à l'analyse simultanée de deux échantillons, puis nous discuterons du cas général.

10.1.1 Analyse simultanée de deux échantillons

On propose d'analyser deux échantillons gazeux distincts à l'aide d'un unique microchromatographe. Les réponses à une unique injection de ces deux échantillons sont s_1 et s_2 respectivement.

On associe à chacun des échantillons une M-séquence binaire $m_{N,1}$ et $m_{N,2}$. On choisit ces séquences de sorte qu'elles forment une paire idéale. On rappelle que deux séquences d'une paire idéale ont une corrélation croisée à trois valeurs. Les trains d'impulsion associés aux séquences $m_{N,1}$ et $m_{N,2}$, équivalents de la fonction m_δ exposée en page 94, sont notés m_1 et m_2 respectivement, et leur formes polaires sont m'_1 et m'_2 .

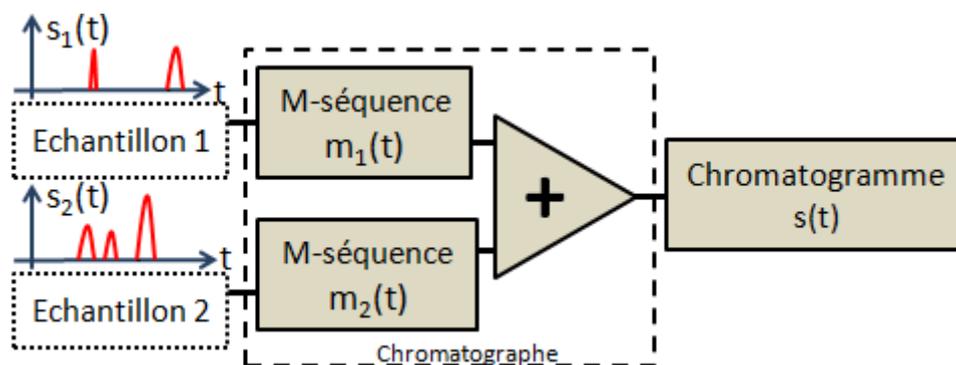


FIGURE 10.1 – Injection de deux échantillons en utilisant deux M-séquences

La méthode consiste à injecter continûment chaque échantillon selon la séquence qui lui est associée. Ainsi, l'échantillon s_1 est injecté suivant la séquence m_1 et l'échantillon s_2 est injecté suivant la séquence m_2 . On récupère ainsi en sortie le signal s comme représenté en figure 10.1 et s'exprimant par la formule :

$$s = m_1 * s_1 + m_2 * s_2 \quad (10.1)$$

Ce signal atteint un régime périodique pour les mêmes raisons qu'avancées en partie 7.3.1. La figure 10.2 montre un exemple de signal s (à droite) obtenu pour une telle injection de deux échantillons dont les chromatogrammes respectifs apparaissent sur le graphe de gauche. Une période s_m du signal s est matérialisée entre les traits verts.

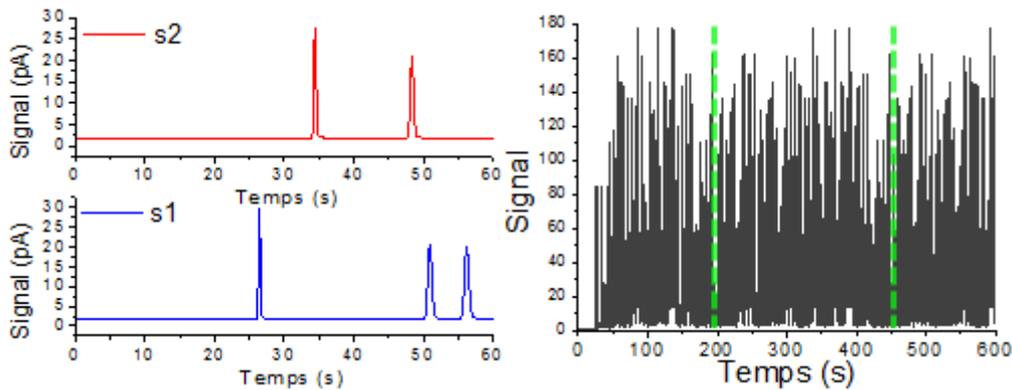


FIGURE 10.2 – Exemple de signaux s_1 et s_2 (gauche) et chromatogramme correspondant (simulé à partir de la formule 10.1) pour l'injection simultanée des deux échantillons selon des séquences de taille 127, avec $P = 2s$.

On effectue ensuite indépendamment, sur une période s_m du régime périodique de ce signal sans retard de phase sur le début de l'injection ($R_0 = 0$), la corrélation croisée circulaire avec chacun des signaux polaires m'_1 et m'_2 . Les deux fonctions résultant de ces corrélations sont respectivement notées b_1 et b_2 . Conformément à l'équation 7.20 page 95, on obtient alors par exemple pour b_1 :

$$\begin{aligned} b_1 = m'_1 \otimes s_m &= m'_1 \otimes (m_1 \otimes s_1 + m_2 \otimes s_2) \\ &= \frac{N+1}{2} s_1 + m'_1 \otimes (m_2 \otimes s_2) \\ &= \frac{N+1}{2} s_1 + (m'_1 \otimes m_2) \otimes s_2 \end{aligned} \quad (10.2)$$

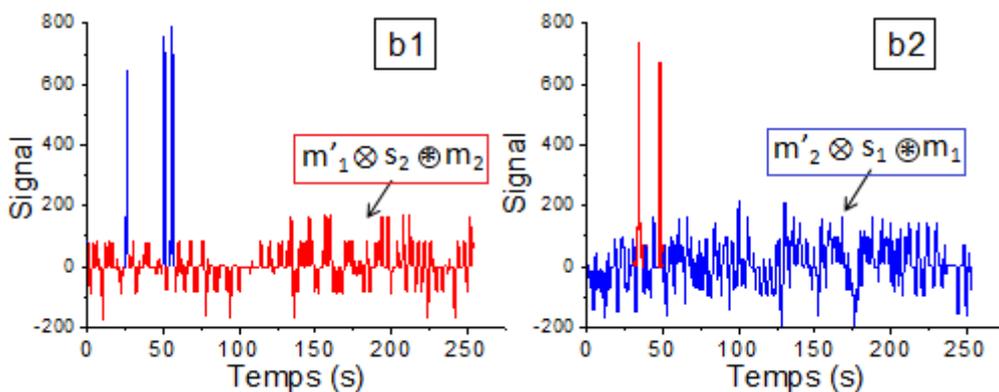


FIGURE 10.3 – Signaux b_1 et b_2 obtenus par corrélation de s_m avec m'_1 et m'_2 respectivement. Le bruit de corrélation dans b_1 et b_2 dépend de s_2 et s_1 respectivement.

On récupère ainsi le chromatogramme d'intérêt s_1 à un facteur $(N + 1)/2$ près additionné du terme $(m'_1 \otimes m_2) \otimes s_2$. Ce terme peut être apparenté à du bruit de corrélation qui dépend du second signal d'intérêt s_2 (comme illustré sur la figure 10.3). Ce bruit pourrait être entièrement soustrait si l'on avait connaissance de s_2 . Or, de manière similaire à s_1 , on ne connaît qu'un signal approché de s_2 , lui même dépendant de s_1 :

$$b_2 = m'_2 \otimes s_m = \frac{N+1}{2}s_2 + (m'_2 \otimes m_1) \otimes s_1 \quad (10.3)$$

Il s'agit donc de trouver une bonne approximation de s_2 à partir de b_1 ou inversement, une bonne approximation de s_1 à partir de b_2 . Cela permettrait de soustraire le bruit $(m'_1 \otimes m_2) \otimes s_2$ ou $(m'_2 \otimes m_1) \otimes s_1$ respectivement à b_1 ou b_2 pour obtenir s_1 ou s_2 . Cependant, il n'est pas possible d'utiliser directement le signal $2/(N + 1)b_2$ pour approximer s_2 afin de soustraire le bruit de corrélation à b_1 car b_2 est corrélé à s_1 (de même en inversant les indices 1 et 2). En effet, on a :

$$\begin{aligned} b_1 - (m'_1 \otimes m_2) \otimes \left(\frac{2}{N+1}b_2\right) &= \frac{N+1}{2}s_1 + (m'_1 \otimes m_2) \otimes s_2 - \frac{2}{N+1}(m'_1 \otimes m_2) \otimes b_2 \\ &= \frac{N+1}{2}s_1 - \frac{2}{N+1}(m'_1 \otimes m_2) \otimes ((m'_2 \otimes m_1) \otimes s_1) \\ &= \frac{N+1}{2}s_1 - \frac{2}{N+1}(m'_1 \otimes m_1) \otimes (m'_2 \otimes m_2) \otimes s_1 \\ &= \frac{N+1}{2}s_1 - \frac{N+1}{2}\delta \otimes s_1 \\ &= 0 \end{aligned} \quad (10.4)$$

Il faut ainsi trouver un moyen de supprimer le bruit de corrélation. L'astuce consiste alors à tirer parti de la forme caractéristique des chromatogrammes : les pics. Si un pic se distingue nettement du bruit, on peut facilement l'extraire en utilisant une fonction "seuil", c'est-à-dire en ne retenant que la partie du signal qui dépasse un certain niveau θ (figure 10.4 gauche).

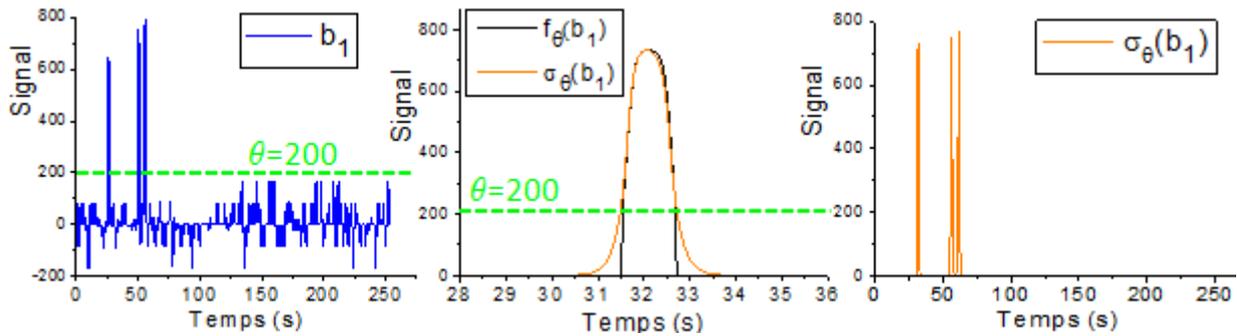


FIGURE 10.4 – Suppression du bruit de corrélation par filtrage seuil de niveau θ et lissage (exemple sur le signal b_1 de la figure 10.3). Signal b_1 (gauche), agrandissement sur un pic avant et après lissage (milieu) et signal total filtré (droite)

Le pic peut ensuite être lissé pour lui donner une forme plus régulière (figure 10.4 milieu). On note σ_θ cette opération de seuil de niveau θ suivi d'un lissage, de sorte que :

$$s_1 \simeq \sigma_\theta(b_1) \quad (10.5)$$

Cette opération de filtrage sur le signal b_1 est représentée sur l'exemple de la figure 10.4 où le niveau de seuil est pris égal à $\theta = 200$ car le bruit de corrélation dû à s_2 est inférieur à cette valeur.

Le lissage peut être effectué de différentes manières comme un filtrage fréquentiel, mais nous avons développé un filtrage spécifique permettant de respecter la forme des pics de chromatographie. Ce dernier vise à reconstruire la base des pics si une discontinuité supérieure ou égale au

niveau du seuil est détectée. En quelques mots, il consiste à balayer le signal ayant subi un filtrage par seuil ; si une discontinuité supérieure ou égale au niveau du seuil est détectée, alors on évalue le taux d'accroissement local du pic cela permet de reconstruire un signal continu ayant la forme naturelle d'un pic. De manière détaillée l'algorithme utilisé appliqué arbitrairement à b_1 est le suivant, où I est le nombre d'éléments du signal numérique b_1 :

- Supprimer la ligne de base éventuelle, puis appliquer à b_1 le filtre seuil f_θ de niveau θ , tel que :

$$f_\theta(b_1)[i] = \begin{cases} b_1[i] & b_1[i] \geq \theta \\ 0 & b_1[i] < \theta \end{cases} \quad (10.6)$$

- Copier le résultat dans un tableau f' de I éléments.
- Initialiser l'indice i entier à 0, et créer un tableau d'entiers t_J vide.
- Tant que i est inférieur à $I - 1$: Détecter les discontinuités (montantes ou descendantes) dûes au seuil. Par exemple, pour une discontinuité montante, l'opération est : si $f_\theta(b_1)[i + 1] - f_\theta(b_1)[i] \geq \theta$, alors :
 - Retenir l'indice de la discontinuité : $J=i+1$. J est-il dans t_J ? Si oui, sortir de la boucle. Sinon, stocker J dans t_j et continuer.
 - Calculer le rapport p donnant l'accroissement à la base du pic :

$$p = \frac{f_\theta(b_1)[J]}{f_\theta(b_1)[J + 1]}$$

- Tant que i est supérieur à 0, remplir le tableau f' avec de nouvelles valeurs telle que :

$$f'[i] \leftarrow f'[i] + p\beta_p f_\theta(b_1)[i + 1]$$

et décrémenter i . Le paramètre β_p permet de régler la raideur de la décroissance.

- Incrémenter l'indice i
- Le signal lissé est récupéré dans le tableau f' .

Après cette opération de filtrage, il est finalement possible de retrouver une approximation de s_2 à partir de $\sigma_\theta(b_1)$:

$$\begin{aligned} s_2 \simeq s'_2 &= s_2 + \frac{2}{N+1} ((m'_2 \otimes m_2) \otimes s_1 - (m'_2 \otimes m_1) \otimes \sigma_\theta(b_1)) \\ &= \frac{2}{N+1} (b_2 - (m'_2 \otimes m_1) \otimes \sigma_\theta(b_1)) \end{aligned} \quad (10.7)$$

Le signal s'_2 alors obtenu peut être réutilisé de manière analogue sur b_1 pour obtenir un signal s'_1 proche de s_1 :

$$s_1 \simeq s'_1 = \frac{2}{N+1} (b_1 - (m'_1 \otimes m_2) \otimes s'_2) \quad (10.8)$$

Il est alors possible d'appliquer à nouveau et si besoin un filtrage avec un niveau de seuil plus bas, permettant ainsi une meilleure approximation de s_1 . Ce dernier pourra être utilisé pour retirer le bruit de corrélation du signal b_2 de manière plus efficace qu'au premier filtrage. Ainsi, on est alors en principe capable de reconstruire de proche en proche des versions exactes des chromatogrammes d'origine.

De plus, on remarque :

$$\begin{aligned} \frac{2}{N+1}b_1 &= s_1 + \frac{2}{N+1}(m_2 \otimes m'_1) \otimes s_2 \\ &= s_1 + \frac{1}{G_m}\varepsilon_2 \end{aligned} \quad (10.9)$$

où ε_2 est un terme correspondant à la somme ou à la soustraction de permutations de s_2 (dépendant de l'allure de la corrélation entre m_1 et m_2).

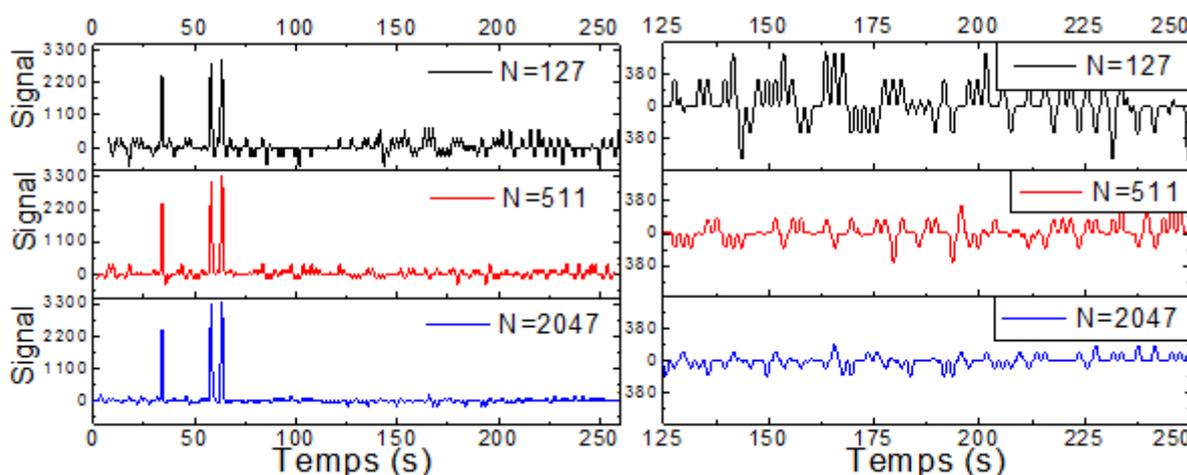


FIGURE 10.5 – Influence de l'ordre de la séquence sur le bruit de corrélation (exemple sur le signal b_1 de la figure 10.3) pour des séquences de taille 127, 511 et 2047. Signal b_1 entier (gauche) et détail du bruit de corrélation (droite)

On rappelle que le gain mixte G_m représentant le rapport entre l'amplitude d'autocorrélation A_p et l'amplitude de la corrélation mixte A_m d'une paire idéale est $G_m = 2^{Int(\frac{M-1}{2})}$ si M n'est pas un multiple de 4. Ainsi, d'après l'équation 10.9, augmenter l'ordre M de la séquence permet de diminuer l'amplitude du bruit de corrélation, ce qui permet un filtrage plus efficace par application d'un seuil plus bas.

L'influence de l'ordre est illustré dans l'exemple de la figure 10.5 faisant figurer les signaux b_1 obtenus de manière simulée pour des injections de taille 127, 511 et 2047. Les gains mixtes G_m correspondants à ces tailles de séquence sont 8, 16 et 32 respectivement (voir tableau 6.4 page 90). On observe que l'amplitude du bruit de corrélation pour le signal correspondant à $N=127$ est effectivement deux fois supérieure à celle de l'injection avec $N=511$ et 4 fois supérieure à l'injection avec $N=2047$.

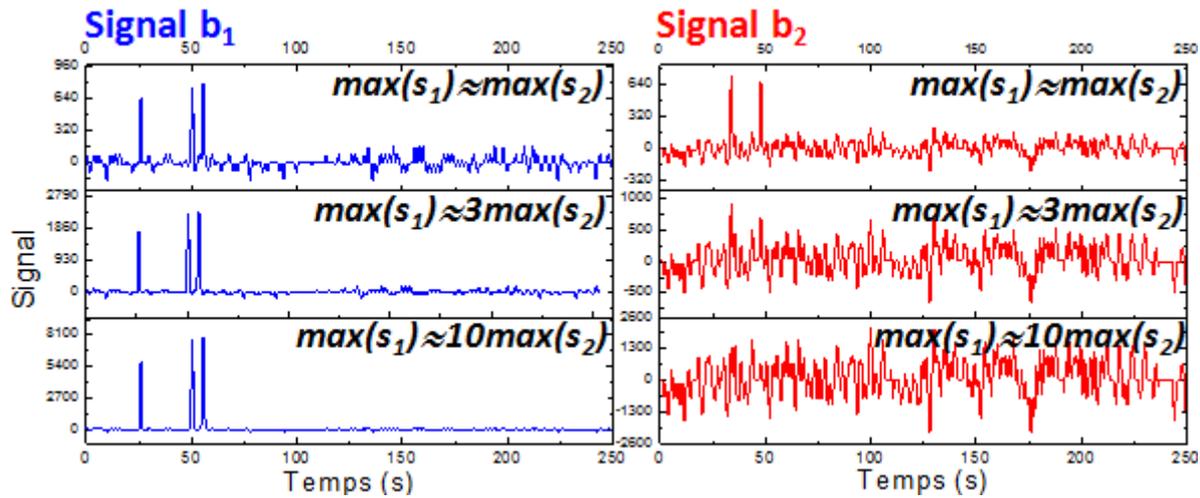


FIGURE 10.6 – Influence d'un déséquilibre d'amplitude des pics des signaux s_1 et s_2 sur les signaux b_1 et b_2

Enfin, si les pics des deux signaux d'intérêt s_1 et s_2 sont du même ordre de grandeur ($\max s_1 \simeq \max s_2$), alors les signaux b_1 et b_2 présenteront tous deux des pics visibles (figure 10.6, graphes du haut), et le rapport de taille entre la taille des pics visibles et le bruit de corrélation sera de l'ordre de G_m . Dans ce cas, le filtrage peut être appliqué indifféremment à b_1 ou b_2 .

Pendant, si les concentrations d'échantillon sont très déséquilibrées, par exemple si l'échantillon s_1 est beaucoup plus concentré que l'échantillon s_2 (exemple en figure 10.6, graphes du bas), alors le signal b_2 sera noyé dans le bruit de corrélation dû à la grande taille des pics de s_1 . Toutefois, cela signifie *a contrario* que les pics de s_2 induisent un faible bruit de corrélation dans b_1 . Ainsi, il faudra dans un premier temps appliquer le filtrage à b_1 afin d'extraire le bruit dans b_2 .

Pour résumer, l'algorithme de déconvolution du signal résultant de l'injection multiple pour deux échantillons est le suivant :

- Choisir une période s_m du régime périodique du signal de sortie. Cette période a la durée de l'injection d'une M-séquence.
- Calculer les signaux b_1 et b_2 (equations 10.2 et 10.3)
- Rechercher le signal b_k ayant les pics les plus distincts du bruit ($k \in \{1; 2\}$)
- Effectuer une opération de seuil et de lissage de niveau θ , σ_θ , sur le signal b_i sélectionné. Le niveau θ doit être supérieur au bruit de corrélation.
- Réutiliser ce signal $\sigma_\theta(b_1)$ ou $\sigma_\theta(b_2)$ pour extraire le bruit dans b_2 ou b_1 respectivement (équation 10.7)
- Ainsi de suite, on peut réutiliser ces signaux de plus en plus exacts pour supprimer complètement le bruit de corrélation présent dans b_1 et b_2 .

10.1.2 Analyse simultanée de deux échantillons ou plus

Il est en théorie possible d'analyser plus de deux échantillons simultanément si l'on est capable d'attribuer autant de M-séquences différentes à chacun des échantillons, chacune des M-séquences formant des paires idéales. Ce nombre est limité en fonction de la taille de la séquence

[Sarwate 1980] mais est croissant en fonction de l'ordre. Le bruit de corrélation total sera alors plus important dans ce cas du fait de la contribution d'un nombre plus nombreux de signaux, et il faudra commencer l'algorithme par l'application de la fonction seuil au signal b_k présentant les pics les plus visibles. Ainsi, l'algorithme est le suivant, pour un nombre total de K échantillons dont les chromatogrammes individuels sont les signaux $\{s_i\}_{i=1}^K$ ($K \geq 2$) :

1. Choisir une période s_m du régime périodique du signal de sortie.
2. Calculer les signaux $\{b_i\}_{i=1}^K$ de manière analogue à l'équation 10.2. On a alors pour $k \in \llbracket 1, K \rrbracket$:

$$\begin{aligned} b_k &= m'_k \otimes s_m = m'_k \otimes \sum_{i=1}^K (m_i \otimes s_i) \\ &= \frac{N+1}{2} s_k + \sum_{i \neq k} (m'_k \otimes m_i) \otimes s_i \end{aligned} \quad (10.10)$$

3. Rechercher le signal b_k ayant les pics les plus distincts du bruit. Si aucun des signaux ne présente de pic distinct, il n'est pas possible de continuer ; une séquence plus longue doit être utilisée. Si ce signal existe, il est nommé b'_k .
4. Effectuer une opération de seuil et de lissage de niveau θ , σ_θ , sur le signal b'_k sélectionné. Le niveau θ doit être supérieur au bruit de corrélation.
5. Réutiliser ce signal $\sigma_\theta(b'_k)$ de manière à extraire sa contribution dans tous les autres signaux b_k .
6. Ainsi de suite, rechercher le signal autre que b'_k ayant les pics les plus distincts du bruit, et recommencer l'étape 4 jusqu'à ce que le bruit soit extrait de tous les signaux.

10.2 Validation expérimentale pour deux échantillons

10.2.1 Avec un chromatographe classique

La validation de la méthode a été effectuée dans un premier temps avec un chromatographe classique, utilisant une colonne Varian CP-Sil de 25m avec une phase stationnaire de PDMS à 70°C, gaz vecteur helium et détecteur FID. Le système d'injection utilisé est un couple de vannes rotatives multiports pneumatiques Valco branchées de manière parallèle comme le décrit la figure 10.7. Les boucles utilisées ont un volume de 5 μ L .

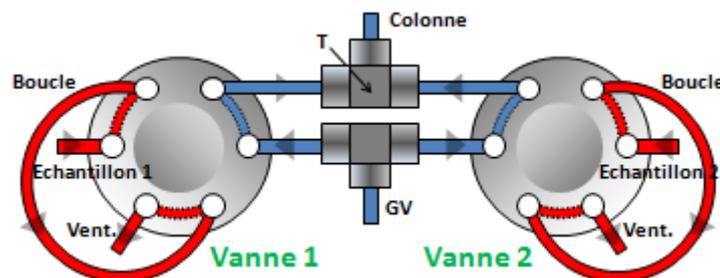


FIGURE 10.7 – Système d'injection utilisant deux vannes rotatives permettant l'injection simultanée de deux échantillons différents

Les échantillons utilisés pour l'injection sont du BTEX à 50ppm (échantillon 1) et un mélange de xylènes à 17ppm (échantillon 2) dont les chromatogrammes respectifs sont présentés sur le graphe de gauche de la figure 10.8.

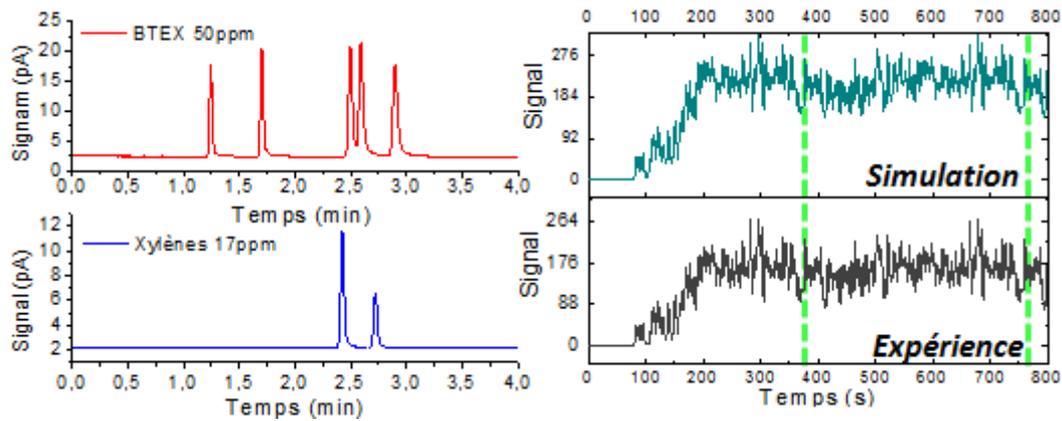


FIGURE 10.8 – Chromatogrammes de référence pour les deux échantillons avec une colonne standard (gauche) et résultats simulé et expérimental d'une injection de taille 127 et de période $P=3s$ (droite)

On remarque que les pics de xylènes de l'échantillon de BTEX ne se superposent pas à ceux de l'échantillon 2. Ceci est dû à une asymétrie de la connectique fluide au niveau des injecteurs.

L'injection a été effectuée en utilisant deux M-séquences de taille $N = 127$ formant une paire idéale. Le chromatogramme résultat de l'injection est montré en figure 10.8 (droite) et est comparé avec le chromatogramme simulé à partir des chromatogrammes de référence et de la formule 10.1 (p. 118).

Le résultat de la reconstitution des chromatogrammes après application de l'algorithme est présenté en figure 10.9. Dans cette figure, seuls les pics de benzène et de toluène du BTEX sont représentés par souci de clarté.

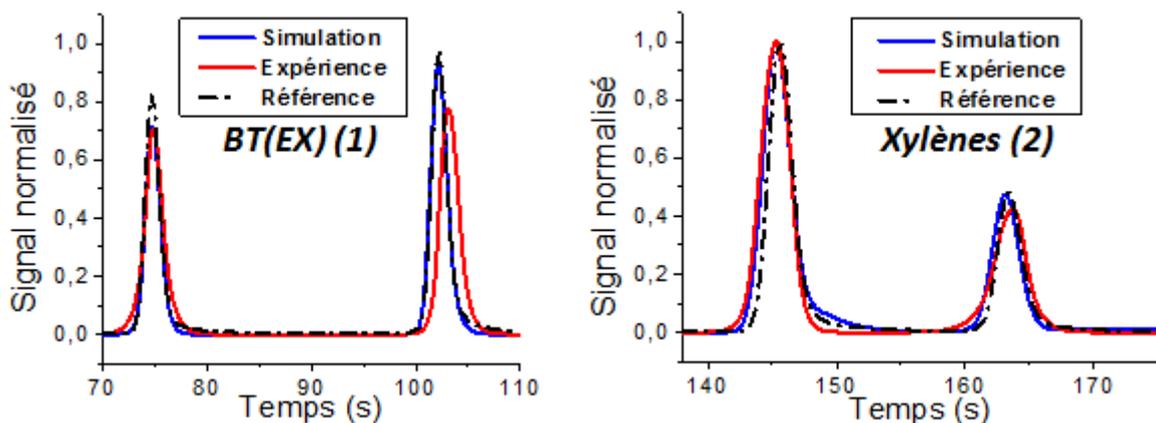


FIGURE 10.9 – Chromatogrammes des échantillons 1 et 2 obtenus après application de l'algorithme sur le signal obtenu par injection multiple dans une colonne standard, selon des séquences de taille 127

On observe que les pics sont plutôt bien reconstitués puisqu'ils se superposent au chromatogramme d'origine. La plus grande erreur relative sur l'aire des pics (donnant l'information sur la

masse du composé relatif au pic) est de 0.9%, obtenue pour le toluène. L'erreur relative $\varepsilon_{r,i}$ sur le $i^{\text{ème}}$ pic est calculée selon la formule :

$$\varepsilon_{r,i} = \frac{|A_{i,\text{exp}} - A_{i,\text{ref}}|}{A_{i,\text{ref}}} \quad (10.11)$$

où $A_{i,\text{exp}}$ est l'aire du $i^{\text{ème}}$ pic obtenu expérimentalement et $A_{i,\text{ref}}$ est l'aire de référence correspondante.

10.2.2 Avec une micro-colonne

Dans un second temps, des essais d'injection double ont été effectués en remplaçant la colonne standard par une micro-colonne de 5m ayant 100nm de phase stationnaire. Les chromatogramme des deux échantillons sont présentés en figure 10.10. On remarque que les pics de xylène se chevauchent dans les deux chromatogrammes. Cela est dû à une séparation insuffisante dans la colonne. De plus, encore une fois les pics de l'échantillon 2 sont plus faibles et en avance par rapport aux pics de xylène de l'échantillon 1 du fait de l'asymétrie de la connectique fluidique (longueur des tubes) entre les deux injecteurs.

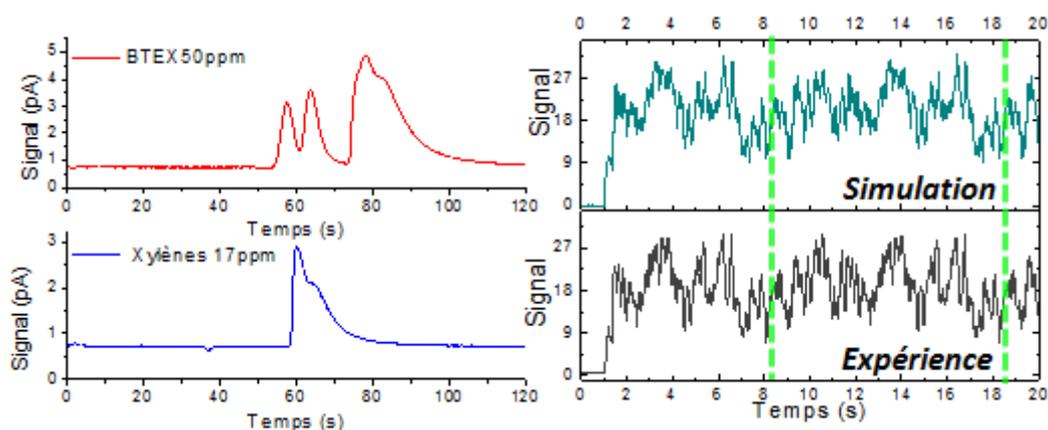


FIGURE 10.10 – Chromatogrammes de référence pour les deux échantillons avec une micro-colonne (gauche) et résultats simulé et expérimental d'une injection de taille 127 et de période $P=5s$ (droite)

Le chromatogramme résultant de l'injection suivant des séquences de taille 127 présente clairement des similarités avec le chromatogramme simulé à partir des chromatogrammes de référence (figure 10.10 droite). Cependant, les chromatogrammes résultant de l'application de l'algorithme ne sont pas satisfaisants.

En effet, si le chromatogramme de BTEX qui présente les pics les plus importants est clairement reconstitué car l'erreur la plus grande sur l'aire des pics est de 2,5% (figure 10.11 gauche), le chromatogramme de l'échantillon numéro 2 laisse toujours apparaître un bruit important après utilisation de l'algorithme (figure 10.11 droit), bien que l'on distingue un pic situé au temps attendu.

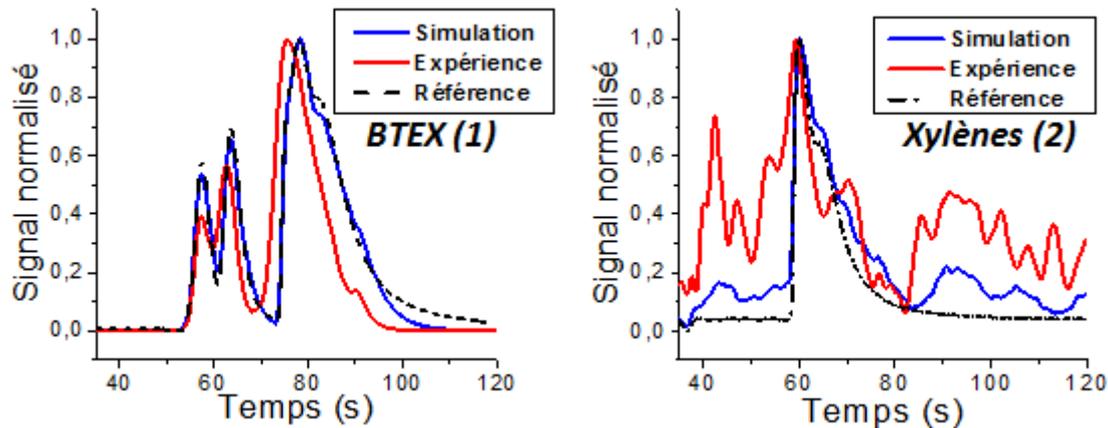


FIGURE 10.11 – Chromatogrammes des échantillons 1 et 2 obtenus après application de l’algorithme sur le signal obtenu par injection dans une micro-colonne

Cependant, l’application de l’algorithme est efficace sur chromatogramme simulé puisque l’erreur sur l’aire des pics résultante la plus grande est 0,2%. Le problème vient donc du chromatogramme résultant, qui n’est pas conforme à ce qui est attendu. Cela peut être imputé à une non-linéarité du système. L’hypothèse la plus probable est que cette non-linéarité est due à une variation de la ligne de base induite par la commutation incessante des vannes d’échantillon. En effet, la micro-colonne présentant une résistance hydrodynamique moindre par rapport à une colonne classique, le débit est probablement également influencé par les résistances hydrodynamiques des vannes d’injection, qui changent en fonction de leur état de commutation.

10.2.3 Avec le micro-chromatographe

Enfin, des essais préliminaires ont été effectués avec le micro-chromatographe présenté en première partie pour tester la méthode d’injection double proposée. Le schéma du montage utilisé est présenté en figure 10.12. L’injecteur consiste en un ensemble de trois micro-vannes The Lee Company, chacune étant connectée à une entrée de la colonne. A l’entrée du milieu correspond la vanne permettant l’injection du gaz vecteur, et aux entrées de côtés correspondent les vannes permettant l’injection des deux échantillons. Les vannes sont contrôlées de telle manière que lorsque l’une ou l’autre des vannes d’échantillon est ouverte, le gaz vecteur est coupé. Cela se fait grâce à une porte logique NAND dont les entrées sont les commandes des vannes d’échantillon et la sortie est la commande de la vanne de gaz vecteur. On rappelle que pour deux booléens A et B , $A \text{ NAND } B = \overline{A \cdot B}$ ("non (A et B)").

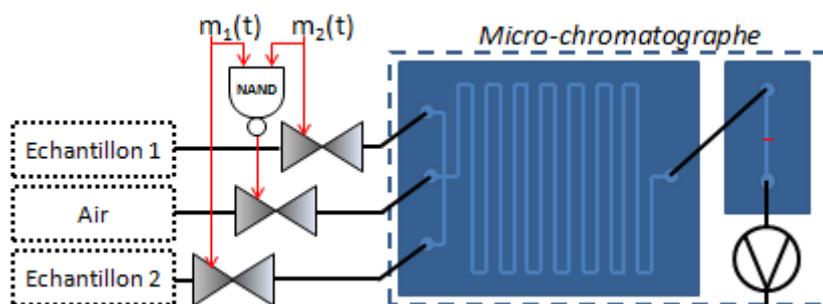


FIGURE 10.12 – Schéma du montage utilisé pour l’injection double dans une micro-colonne

Les deux échantillons utilisés sont les mêmes échantillons que considérés en première partie : des vapeurs d'hexane (échantillon 1) et de toluène (échantillon 2). La taille de chacun des pics peut être réglée par le temps d'injection de chacune des vannes d'échantillon. En pratique il est préférable de choisir des temps d'ouverture courts de manière à ne pas perturber le débit.

Cet essai préliminaire a été effectué en utilisant le détecteur en mode courant constant à une température d'équilibre de 200°C et un débit de 0,6mL/min. La durée d'injection de l'hexane a été fixée à 50ms et celle du toluène à 200ms afin d'équilibrer la taille des pics, comme le montre le graphe de gauche de la figure 10.13. Ces références sont obtenues par injection en M-séquence indépendante des échantillons seuls.

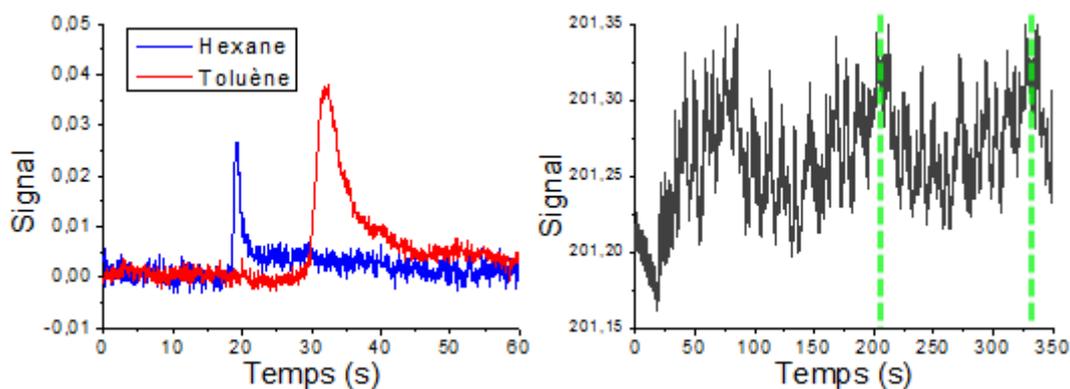


FIGURE 10.13 – Chromatogrammes de référence pour les deux échantillons avec le microchromatographe (gauche) et résultat expérimental d'une injection de taille 63 et de période $P=2s$ (droite)

Puisque le pic de toluène est plus grand que le pic d'hexane, l'opération de seuil a été effectuée sur celui-ci. Le résultat de l'algorithme après une opération est présenté en figure 10.14 pour l'hexane. Le toluène est quant à lui présenté avant filtrage. On remarque qu'il est facile de distinguer le pic de toluène et un filtrage à seuil est facilement applicable à celui-ci. Cependant, le pic d'hexane reconstitué est déformé. En effet, si celui-ci présente clairement un pic correspondant au pic de référence, il existe un bruit important. Ce bruit est probablement une fois de plus dû à des non-linéarités issues du système dont l'origine a été évoqué plus tôt. De plus, cela pourrait venir d'une différence des résistances hydrodynamiques entre les différentes vannes d'injection, ce qui peut perturber le débit et donc la ligne de base (de manière analogue au problème rencontré en partie 10.2.2).

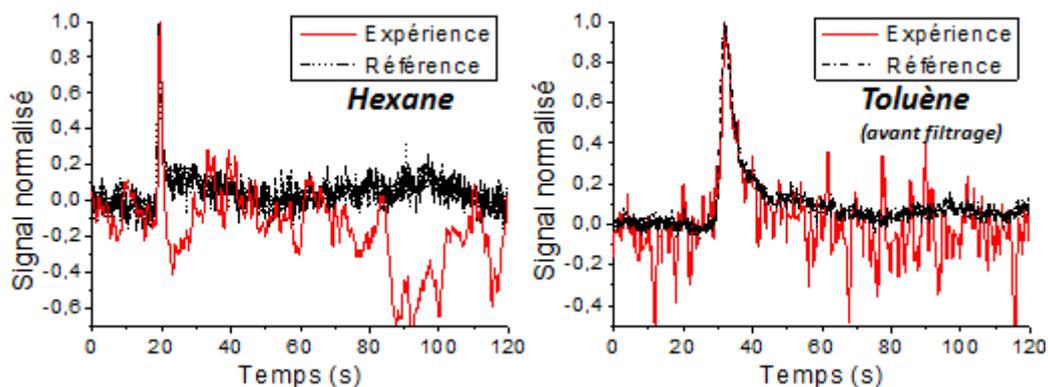


FIGURE 10.14 – Chromatogramme d’hexane obtenu après application de la méthode (gauche) et chromatogramme de toluène, avant filtrage, utilisé pour cela (droite)

Ces résultats prometteurs permettent de penser qu’avec un système dont les non-linéarités sont maîtrisées il serait possible d’analyser indépendamment deux échantillons quelconques en parallèle, et même, si la taille de la séquence le permet, analyser de la sorte davantage d’échantillons.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré l'applicabilité de la chromatographie de corrélation à la micro-chromatographie et soulevé les problèmes qui y sont liés.

Nous avons montré que l'amélioration des capacités de détection du fait d'une diminution du bruit de détection est possible, et que cette amélioration dépend de la taille de la séquence. Le faible volume des micro-chromatographes et la courte durée des chromatogrammes en résultant permettent d'injecter les échantillons à une fréquence élevée, ce qui permet d'envisager l'injection stochastique selon des séquences longues en des temps relativement courts.

L'intérêt de l'amélioration du seuil de détection est évident dans le cadre du monitoring de la qualité de l'air dans la mesure où le seul gaz vecteur disponible est l'air et où le système ne dispose pas de préconcentrateur. Pour que la méthode fonctionne, l'air utilisé devra être exempt de polluant, et un piège adsorbant devra alors être utilisé pour cela.

L'utilisation des M-séquences pour l'analyse continue a également été abordée et une méthode de calcul permettant de suivre cette évolution en temps réel a été développée. Cette méthode propose un calcul de la corrélation d'une complexité de l'ordre de I opérations alors que les méthodes directes et par transformée de Fourier rapide présentent une complexité de l'ordre I^2 et $I \ln(I)$ respectivement. Il a été constaté qu'une variation importante et rapide de la composition de l'échantillon d'entrée entraîne des modifications de la ligne de base du corrélogramme résultant. Cependant, les pics correspondant aux espèces majoritaires restent visibles. Le corrélogramme semble correspondre à la moyenne glissante des chromatogrammes correspondant aux injections ayant eu lieu précédemment et sur la durée d'une injection en M-séquence. Cela permet de détecter rapidement l'apparition d'un nouveau polluant même si la mesure quantitative nécessite un temps plus long.

Le suivi en temps réel de l'évolution des concentrations de polluants permet d'envisager un monitoring de la qualité de l'air particulièrement précis si les données peuvent être assimilées suffisamment rapidement par les algorithmes des modèles inverses. De plus, cela apporte un réel avantage par rapport à l'utilisation classique d'un chromatographe, qui ne permet une résolution temporelle que de l'ordre de la minute.

Enfin, nous avons développé une méthode originale permettant l'analyse multiple de plusieurs échantillons en parallèle sur un unique chromatographe. L'efficacité de cette méthode a été démontrée dans le cas de deux échantillons et dans la mesure où le chromatographe présente une réponse suffisamment linéaire. L'algorithme permettant la déconvolution des signaux s'est montré moins efficace pour des systèmes présentant des non-linéarités.

Dans le cadre de l'analyse de la qualité de l'air intérieur, cette méthode pourrait être utilisée afin de permettre la détection de polluants présents à divers endroits dans une pièce tout en n'utilisant qu'un unique appareil. Des tubes de prélèvement seraient ainsi déployés, permettant l'échantillonnage de volumes d'air issus de plusieurs points de mesure. Cette application est mentionnée dans le brevet portant sur la méthode d'injection multiple en cours de dépôt en janvier 2014.

Troisième partie

OUTILS NUMÉRIQUES POUR LA RECONSTRUCTION DE CHAMPS DE POLLUANTS ET DE VITESSES

Dans cette partie, nous présentons le développement d'outils numériques permettant la reconstruction spatio-temporelle de champs de polluants ainsi que de champs de vitesses à partir de mesures ponctuelles de concentration issues de capteurs de polluants.

Dans un premier chapitre, après avoir présenté les différentes approches de modélisation numérique dans le bâtiment, nous présentons les modèles utilisés ici pour le calcul instationnaire d'écoulements et de dispersion des polluants. Nous introduisons notamment les équations de Navier-Stokes pour la modélisation des écoulements et les équations d'advection-diffusion pour la modélisation de la dispersion de polluants. Nous résolvons ces équations grâce à la méthode des éléments finis.

Dans un second chapitre nous présentons, après un bref aperçu de la littérature sur les méthodes inverses, l'utilisation de la théorie du contrôle optimal pour la résolution de problèmes inverses liés aux équations d'advection diffusion.

Enfin, les deux derniers chapitres sont des applications des méthodes inverses pour, respectivement, la reconstruction de sources de polluants et d'écoulements dans un bâtiment. Nous illustrons leur résolution par des applications numériques. Outre la cartographie des polluants, une des applications numériques illustre le potentiel de l'utilisation combinée de micro-chromatographes et des méthodes inverses dans une démarche de diagnostic de l'aéroulque des bâtiments faisant appel à des gaz traceurs.

Modélisation de la dispersion de polluants dans le bâtiment

11.1 Modélisation numérique des phénomènes thermo-aérauliques du bâtiment : différentes échelles de modélisation

Les outils de modélisation du bâtiment permettent de prédire le comportement dynamique des grandeurs physiques du bâtiment en particulier d'un point de vue thermo-aéraulique. La question de l'énergétique du bâtiment est en effet intimement liée aux écoulements de l'air, mais elle fait également intervenir d'autres facteurs tels que l'hygrométrie, les matériaux de construction ou l'aspect comportemental de l'utilisateur [Saelens 2011].

La question du confort de l'utilisateur est également centrale. Il s'agit d'une notion multiforme qui dépend de nombreux paramètres tels que l'humidité, la température, la vitesse de l'air, l'éclairage, le fond sonore, ou encore la dispersion de particules et de gaz [ASHRAE 2009].

Afin d'appréhender ces phénomènes, différentes échelles de modélisation sont disponibles (figure 11.1). Elles se distinguent par la finesse de la discrétisation spatiale du bâtiment étudié.

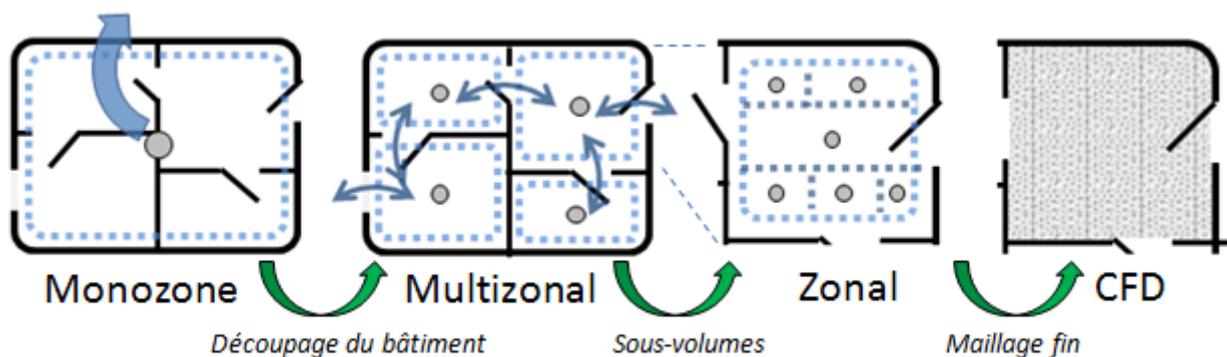


FIGURE 11.1 – Différentes classes de modèles en aéraulique du bâtiment avec des degrés divers de discrétisation

11.1.1 Modèles monozones

Les modèles monozones sont les modèles les plus simples. Ils sont construits à partir d'une équation bilan, le bâtiment étant considéré comme un seul volume communiquant avec l'extérieur. On s'intéresse à l'évolution de diverses grandeurs d'état qui lui sont associées, telles que la température, la pression, l'hygrométrie ou la concentration de polluants. Les échanges sont modélisés par des équations souvent empiriques en considérant des paramètres globaux tels que le volume

des pièces, les matériaux de l'enveloppe, le type de chauffage, le nombre de fenêtres ou le taux de renouvellement d'air. Ces modèles sont suffisants pour obtenir des ordres de grandeurs mais sont néanmoins incapables d'estimer des grandeurs locales [Roux 1984, Brau 1999, Merabtine 2011].

11.1.2 Modèles multizones

Les modèles multizones, également appelés modèles nodaux, découpent le bâtiment en sous-volumes (les zones) qui correspondent à une ou plusieurs pièces. On étudie alors les transferts thermiques, aérauliques et/ou massiques entre chacune de ces zones, en supposant que les variables d'état sont homogènes dans chaque zone. Là aussi, les modèles sont construits à partir des équations de conservation de la masse, de l'énergie et de la quantité de mouvement.

Initialement introduites au milieu des années 70 [Kusuda 1976], ces méthodes fondées sur des lois de conservation ont été complétées par l'ajout progressif de modules permettant de traiter les systèmes de chauffage, de climatisation, ou de ventilation. Elles ont ainsi donné lieu au développement de nombreux outils largement répandus aujourd'hui tels qu'EnergyPlus ou TRNSYS. Les travaux de recherche sur le sujet sont très nombreux et l'on peut citer pour exemples : des études d'évaluation de modèles (ex. pour COMVEN [Borchiellini 1999]), la modélisation hygro-thermo-aéraulique [Woloszyn 1999], etc.

Parallèlement au développement de ces programmes orientés vers les performances thermo-aérauliques du bâtiment est apparu le besoin de concevoir des outils traitant du transfert de masse dans un premier temps pour des besoins d'évaluation de la ventilation, et dans un deuxième temps pour l'étude de la qualité de l'air. C'est ainsi que les codes multizones les plus connus traitant du transfert de polluants, CONTAM [Walton 2005] et COMIS [Feustel 1999], ont été développés.

Cependant, ces modèles s'appuient sur l'hypothèse de base que les polluants sont instantanément mélangés à chaque pas de temps. Cette hypothèse n'est souvent pas valable lorsque les écoulements et les sources sont très localisés. Des travaux ont ainsi été menés afin d'évaluer et de prendre en compte le temps de mélange des polluants [Mora 2003] dû à la présence d'occupants. Aussi, des efforts ont été déployés afin de rendre les modèles multizones compatibles avec des modèles de plus petite échelle, tels que les modèles zonaux (ex. avec COMIS [Stewart 2003, Ren 2003]) ou les modèles CFD (ex. dans ESP-r [Clarke 1995] ou CONTAM [Wang 2010a]), que nous expliciterons ci-dessous.

Remarque: Les modèles monozones ou multizones pour le transport de polluant sont des approximations par éléments finis (de type \mathbb{P}_0 -Lagrange) des équations d'advection-diffusion. Nous développons ces notions plus loin.

11.1.3 Modèles zonaux

Les modèles zonaux se situent à un niveau de discrétisation plus fin que les modèles multizones puisqu'ils considèrent chaque pièce comme étant découpée en sous-volumes. Ces volumes n'ont généralement pas de frontière physique, mais sont construits en fonction de la connaissance préalable des phénomènes ayant lieu au sein de la pièce : jets de ventilation, zones de convection, phénomènes de stratification, etc.

Ces modèles sont nés du besoin de mieux représenter les phénomènes convectifs afin de pouvoir estimer avec une plus grande précision le comportement thermique d'une pièce. Introduits par

[Lebrun 1970], ils consistaient initialement en un ensemble de nœuds permettant de représenter la circulation de l'air le long des parois sous l'action d'un convecteur. D'autres modèles zonaux ont par la suite été développés permettant de prendre en compte des phénomènes supplémentaires comme la ventilation naturelle [Wurtz 1999] et de prédire ou dévaluer la distribution de grandeurs telles que la température [Inard 1996], la consommation électrique et le confort thermique [Inard 1998], l'humidité [Mendonça 2002] ou les concentrations de polluant [Damian 2003].

L'origine diverse des phénomènes pris en compte dans chaque zone représente une difficulté du modèle. Il n'est pas toujours aisé de représenter le bilan entre les différentes mailles et de construire un maillage adapté. [Musy 2002] propose alors une méthode pour la génération automatique de tels modèles. Ces modèles ont l'avantage d'être rapides tout en permettant une bonne approximation des grandeurs d'intérêt. Il est cependant possible d'utiliser des modèles plus fin si davantage de précision est désirée.

11.1.4 Modèles CFD

L'approche la plus fine consiste à résoudre les équations de la physique dans un domaine découpé en un grand nombre de mailles. Ces modèles, appelés "codes de champs" ou modèles CFD pour "Computational Fluid Dynamics" lorsqu'un écoulement est calculé, sont adaptés à des problèmes de petite échelle spatio-temporelle car ceux-ci sont généralement assez coûteux en calculs, ce qui peut dans certains cas limiter leur utilisation en temps réel.

La modélisation DNS ("Direct Numérical Simulation") est la méthode la plus précise. Elle se propose de résoudre les équations de la physique de manière directe. Les méthodes de résolution numérique définissent cependant sa précision mais elle reste la solution la plus coûteuse en calculs.

D'autres modèles CFD utilisent des simplifications afin de rendre la résolution moins coûteuse en calcul. On recense de nombreux types de tels modèles permettant d'appréhender les phénomènes de turbulence de manière différente. On peut citer :

- Les modèles RANS ("Reynolds Averaged Navier Stokes"). Dans cette approche, on considère des grandeurs moyennées dans le temps, et les grandeurs instationnaires sont alors découpées en une composante moyenne et une composante variable. Les équations qui en résultent doivent généralement être complétées par une ou plusieurs équations afin de fermer le système. Le modèle $k - \varepsilon$ introduit par exemple deux nouvelles équations portant sur l'énergie cinétique turbulente k et la dissipation ε . Les écoulements calculés par cette approche peuvent permettre le calcul de la dispersion de polluants ou de particules dans une pièce (ex. [Lai 2006]).
- Les modèles LES ("Large Eddy Simulation"). Cette approche propose de séparer spatialement les écoulements en une partie "large échelle" (dont la taille est plus grande que la taille de la maille) et une partie plus fine. Des équations supplémentaires portent alors sur le terme de petite échelle [Zhang 2000]. Ces modèles nécessitent un maillage généralement plus fin que les modèles RANS mais permettent de mieux appréhender les problèmes instationnaires. Il est nécessaire de bien définir les conditions initiales dans ces modèles.
- Les modèles DES ("Detached Eddy Simulation"). Il s'agit de méthodes hybrides entre RANS et LES [Wang 2010b].

Le maillage optimal des domaines est une question importante afin de garantir une meilleure précision et un temps de calcul le plus faible possible ; c'est ce que vise l'adaptation de maillage

[Dobrzynski 2005]. La plupart de ces modèles ont été développés pour les besoins spécifiques de l'industrie aéro-spatiale. Toutefois, ils sont largement utilisés dans le domaine du bâtiment, en particulier le modèles RANS $k - \varepsilon$ et LES.

Enfin, ces deux modèles permettent également d'appréhender la dispersion de polluants, en utilisant une décomposition de la concentration en une valeur moyenne en temps ou en espace et une valeur variable. Ces modèles sont exposés dans [van Hooff 2013], qui présente une étude comparative de ces modèles appliqués au mélange de polluants au sein d'une pièce. Il y montre l'utilisation d'un modèle de dispersion fondée sur l'hypothèse *gradient-diffusion* qui prend en compte la dispersion par advection dans le coefficient de diffusion.

11.1.5 Approche choisie dans ces travaux

Comme nous l'avons vu précédemment, les micro-chromatographes ont cet avantage d'offrir une mesure peu coûteuse en temps (de l'ordre de la minute), voire possiblement quasi-continue via l'utilisation des injections en M-séquence. Leur petite taille leur permet de plus d'être facilement déployés au sein d'une pièce. Etant donnée cette échelle spatio-temporelle et l'application de cartographie visée, il est alors paru convenable de s'intéresser, dans ces travaux, à des modèles CFD-DNS résolus grâce à la méthode des éléments finis. Les sections suivantes se proposent de présenter les modèles utilisés pour la modélisation de champs de vitesse (équations de Navier-Stokes) et le calcul de la dispersion de polluants (équations d'advection-diffusion).

11.2 Modèle d'écoulement : équations de Navier-Stokes

11.2.1 Forme générale utilisée dans le bâtiment

Les équations de Navier-Stokes sont des équations non-linéaires aux dérivées partielles qui permettent de décrire l'évolution spatio-temporelle des écoulements fluides de manière macroscopique. Elles sont issues des équations de conservation de la quantité de mouvement, de la masse et de l'énergie, ainsi que d'autres équations permettant de décrire la totalité du système : équations d'état, conditions aux limites et conditions initiales. Ces équations peuvent adopter des formes plus ou moins simples en fonction de la complexité du problème étudié.

Dans notre problème d'écoulement d'air dans une pièce soumise à des variations de vitesse au niveau de ses ouvertures Γ_o , les champs de vitesse $\vec{u}(\vec{x}, t)$ et de pression $P(\vec{x}, t)$ obéissent aux équations de Navier-Stokes suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} - \nu \Delta \vec{u} + \frac{1}{\rho_0} \vec{\nabla} P = \frac{\theta}{\theta_0} \vec{g} & \Omega \times [0, T] \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 & \Omega \times [0, T] \\ \vec{u} = \vec{0} & \Gamma_p \times [0, T] \\ \vec{u} = \vec{u}_j & \Gamma_o^j \times [0, T] \\ \vec{u}(0) = \vec{u}_0 & \Omega \end{array} \right. \quad (11.1)$$

où les différents termes sont explicités dans le tableau 11.1. Ces équations et les hypothèses sur lesquelles elles sont fondées sont détaillées en annexe B et de manière plus exhaustive dans [Boyer 2000]. Dans ces équations, on notera notamment la présence des termes $(\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u}$ et $\nu \Delta \vec{u}$

| Variable | Nom | Unité |
|---|-------------------------------|--------------------|
| $\vec{x} = x_1\vec{e}_{x_1} + x_2\vec{e}_{x_2}$ | Coordonnée spatiale | m |
| t | Coordonnée temporelle | s |
| \vec{u} | Vitesse | $m \cdot s^{-1}$ |
| P | Pression | Pa |
| θ | Température | K |
| θ_0 | Température ambiante | K |
| ν | Viscosité cinématique | $m^2 \cdot s^{-1}$ |
| ρ_0 | Densité de l'air à θ_0 | $kg \cdot m^{-3}$ |
| $\vec{g} = -g\vec{e}_{x_2}$ | Champ de gravité | $m \cdot s^{-2}$ |

TABLE 11.1 – Description des variables

appelés termes d'advection et de diffusion, respectivement. Ces équations sont valables sous les hypothèses suivantes :

- Approximation de Boussinesq : valable pour des écoulements de faible vitesse (inférieur à 0.3 fois la vitesse du son), l'approximation consiste à considérer que les variations de densité d'un fluide ne sont dues qu'au poids de celui-ci [Zeytounian 2003].
- Ecoulement incompressible : du fait de l'approximation précédente, la masse volumique est invariante en temps et en espace. La divergence de la vitesse est alors nulle.
- Viscosité de l'air isotrope : l'air présente la même viscosité quelle que soit l'orientation des contraintes qui lui sont appliquées
- L'air est en concentration majoritaire : seule la masse volumique de l'air est prise en compte car celui-ci est présent en concentration majoritaire : on néglige alors la masse des polluants
- Vitesse nulle aux parois Γ_p

On remarque que la solution \vec{u} dépend du champ de température θ . Ce couplage est important d'un point de vue thermique car il traduit les phénomènes de convection qui affectent les écoulements et l'énergétique du bâtiment. Par la suite, nous considérerons des écoulements isothermes, c'est-à-dire pour lesquels $\theta = \theta_0$, afin de se concentrer uniquement sur le couplage écoulement/concentration. En outre, nous utiliserons pour simplifier l'exposé le rapport p entre la pression et la densité tel que $p = P/\rho_0$ plutôt que la pression P , dans la mesure où l'on considère un écoulement incompressible.

La forme générale du problème de Navier-Stokes que nous considérons est alors :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\vec{u} - \nu \Delta \vec{u} + \vec{\nabla} p = \vec{g} & \Omega \times [0, T] \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 & \Omega \times [0, T] \\ \vec{u} = \vec{0} & \Gamma_p \times [0, T] \\ \vec{u} = \vec{u}_j & \Gamma_o^j \times [0, T] \\ \vec{u}(0) = \vec{u}_0 & \Omega \end{array} \right. \quad (11.2)$$

11.2.2 Formulation faible

Une formulation variationnelle d'une équation aux dérivées partielles est obtenue par intégration de cette équation après multiplication par un ensemble de fonctions test admissibles. Après

11.2.4 Discrétisation temporelle : méthode des caractéristiques

Les équations 11.2 peuvent être formulées à l'aide de l'opérateur de dérivée particulaire qui inclut le terme d'advection. Cet opérateur exprimé par l'équation 11.7 est équivalent à une dérivation temporelle tenant compte du déplacement du fluide que l'on suit dans son mouvement.

$$\left(\frac{D}{Dt}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\right) \quad (11.7)$$

Une manière de discrétiser en temps les équations de Navier-Stokes est d'approximer l'opérateur de dérivée particulaire par le terme :

$$\frac{D}{Dt} \vec{u} \simeq \frac{1}{\delta t} (\vec{u}^{n+1} - \vec{u}^n \circ \vec{X}^n)(\vec{x}) \quad (11.8)$$

où

$$\vec{u}^n \circ \vec{X}^n(\vec{x}) \approx \vec{u}^n(\vec{x} - \vec{u}^n(\vec{x})\delta t) \quad (11.9)$$

et où δt désigne le pas de temps et n l'indice temporel. Cette méthode est désignée sous le nom de méthode des caractéristiques, développée dans [Pironneau 1982].

Les termes de dérivation temporelle et de convection de l'équation 11.6 peuvent être réécrits en tenant compte des équations 11.8 et 11.9, de sorte qu'en utilisant un schéma implicite, l'équation 11.6 devienne :

$$\begin{cases} \frac{1}{\delta t} (\vec{u}_h^{n+1}, \vec{v}_h) + a(\vec{u}_h^{n+1}, \vec{v}_h) + b(\vec{v}_h, p_h^{n+1}) = (\vec{f}_h^n, \vec{v}_h) & \forall \vec{v}_h \in \mathbf{V}_h \\ b(\vec{u}_h^{n+1}, q_h) = 0 & \forall q_h \in Q_h \\ \vec{u}_h(0) = \vec{u}_{0,h} \end{cases} \quad (11.10)$$

avec

$$\vec{f}_h^n = \frac{1}{\delta t} \vec{u}_h^n(\vec{x} - \vec{u}_h^n \delta t) + \vec{g} \quad (11.11)$$

Le choix du schéma de discrétisation s'est porté sur un schéma implicite du fait de sa stabilité ([Ciarlet 1990] page 50).

11.2.5 Résolution par méthode des éléments finis

La méthode des éléments finis consiste à choisir comme fonctions \vec{v}_h et q_h des fonctions définies individuellement sur les éléments d'un maillage de Ω , de sorte qu'elles aient un support limité à quelques éléments. Ces fonctions, dites fonctions de forme, sont construites de manière à former une base propre de V_h et Q_h respectivement [Bathe 1996]. Il s'agit de fonctions polynomiales qui ont comme support chacun des éléments du maillage. Les espaces d'éléments finis V_h et Q_h doivent être compatibles de manière à ce que la condition de stabilité LBB [Gelhard 2005] soit vérifiée.

Soient $\psi = \{\psi_i\}_{i=1}^N$ et $\phi = \{\phi_i\}_{i=1}^N$ des fonctions formant une base engendrant V_h et Q_h respectivement, et on cherche une approximation \vec{u}_h^n de \vec{u}_n sur cette base, de sorte que :

$$\vec{u}_h = \sum_{i=0}^N \vec{U}_i \psi_i \quad (11.12)$$

avec $\vec{U}_i = U_{i,x_1} \vec{e}_{x_1} + U_{i,x_2} \vec{e}_{x_2}$ et

$$p_h = \sum_{i=0}^N P_i \phi_i \quad (11.13)$$

On pose :

$$U_h = \left\{ \begin{array}{l} \{U_{i,x_1}\}_{i=1}^N \\ \{U_{i,x_2}\}_{i=1}^N \end{array} \right\} \quad (11.14)$$

et

$$P_h = \{P_i\}_{i=1}^N \quad (11.15)$$

En utilisant les fonctions de forme comme fonctions test successives, le problème 11.10 peut alors s'exprimer sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & 0 & \mathbf{B}_{x_1}^T \\ 0 & \mathbf{A} & \mathbf{B}_{x_2}^T \\ \mathbf{B}_{x_1} & \mathbf{B}_{x_2} & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} U_h \\ P_h \end{Bmatrix}^{n+1} = \begin{Bmatrix} F_h \\ 0 \end{Bmatrix}^n \quad (11.16)$$

où l'on définit les matrices carrées, pour $(i, j) \in \llbracket 1, N \rrbracket^2$:

$$\begin{cases} \mathbf{A} = (A_{i,j}) = \frac{1}{\delta t} (\psi_i, \psi_j) + \nu \int_{\Omega} \vec{\nabla} \psi_i \cdot \vec{\nabla} \psi_j \\ \mathbf{B}_{x_1} = (B_{i,j}) = - \int_{\Omega} \phi_i \partial \psi_j / \partial x_1 \\ \mathbf{B}_{x_2} = (B_{i,j}) = - \int_{\Omega} \phi_i \partial \psi_j / \partial x_2 \end{cases} \quad (11.17)$$

et

$$F_h = \left\{ \begin{array}{l} \left\{ (\vec{f}_h \cdot \vec{e}_{x_1}, \psi_i) \right\}_{i=1}^N \\ \left\{ (\vec{f}_h \cdot \vec{e}_{x_2}, \psi_i) \right\}_{i=1}^N \end{array} \right\} \quad (11.18)$$

Les solutions \vec{u}_h et p_h sont calculées ici par résolution itérative du problème linéaire 11.16 pour tous les pas de temps.

11.2.6 Exemple de résolution

11.2.6.1 Environnement FreeFem++

La résolution des problèmes décrits dans ce chapitre a été effectuée grâce à l'environnement FreeFem++ [Hecht 2012], qui permet de résoudre des problèmes aux dérivées partielles (EDP) par la méthode des éléments finis.

Cet environnement, dont la programmation s'effectue à l'aide de scripts dont la syntaxe est proche du C++, permet notamment :

- La définition de géométries 2D et 3D
- Le maillage de ces géométries ainsi que des opérations liées (adaptation de maillage, raffinement, etc.)
- La définition de problèmes d'équations aux dérivées partielles sous forme variationnelle
- Le calcul des matrices liées à ces problèmes en fonction du type de fonctions V_h associées aux éléments finis (éléments finis de Lagrange \mathbb{P}_1 , \mathbb{P}_2 , discontinus etc.)

- La résolution de problèmes linéaires de type $Ax=b$ à l'aide de différents solveurs (LU, gradient conjugué, etc.)
- L'affichage des fonctions éléments finis avec diverses options d'affichage
- Des opérations sur les données (affichage, import/export, etc)
- L'exécution de commandes systèmes afin de communiquer avec des programmes externes

L'intégralité des problèmes présentés dans ces travaux ont été résolus sous l'environnement FreeFem++, à l'exception de la résolution de problèmes aux valeurs propres. Pour ces problèmes, un script a été écrit afin de pouvoir échanger des données entre FreeFem et le logiciel de calcul matriciel Scilab [Baudin 2010].

La figure 11.2 présente l'exemple d'un script permettant de résoudre un problème aux EDP, le problème de diffusion-advection instationnaire 11.35 décrit en page 146, avec terme de stabilisation. On y définit dans un premier temps un espace discret V_h construit sur le maillage Th avec des éléments \mathbb{P}_1 . On y définit ensuite un problème variationnel permettant de construire la matrice de masse M . Enfin, une boucle temporelle calcule à chaque pas de temps j les matrices et vecteurs permettant le calcul de la concentration.

```

fespace Vh(Th,P1);
C = 0;
varf MassDiff(C,Chv) = int2d(Th)(C*Chv); // Forme variationnelle (u,v)
matrix MDiff = MasseDiff(Vh,Vh); // Matrice M
for(int j = 0;j<nTps;j+=1){
    Pel[j] = sqrt(uxt[j]*uxt[j]+uyt[j]*uyt[j])*hTriangle/(2*diffu); // Peclet
    alphaSUPG[j] = hTriangle/(2*sqrt(uxt[j]*uxt[j]+uyt[j]*uyt[j]))
                *(cosh(Pel[j])/sinh(Pel[j])-1/Pel[j]); // Coef. SUPG optimal en 1D
    varf MasseRaideurDiff(C,Chv) =
        int2d(Th)(C*Chv) // d/dt
    + int2d(Th)(dt*diffu*(dx(C)*dx(Chv) + dy(C)*dy(Chv))) // Diffusion
    + int2d(Th)(dt*(uxt[j]*dx(C)+uyt[j]*dy(C)) // Advection
        *(Chv+alphaSUPG[j]*(uxt[j]*dx(Chv)+uyt[j]*dy(Chv)))) // Terme SUPG
    ;
    matrix MKDiff = MasseRaideurDiff(Vh,Vh); // Matrice M+dtK(j)
    varf ForceDiff(C,Chv) =
        int2d(Th)(dt*sourceTot[j]*Chv); // Forme variationnelle dt*(s,v)

    FDdiff[] = ForceDiff(0,Vh); // Vecteur S(j)
    bDiff[] = MDiff * C[]; // Vecteur M*C(j-1)
    bDiff[] += FDdiff[]; // Vecteur S(i)+ M*C(j-1)
    C[] = MKDiff^-1 * bDiff[]; // Calcul de C(j)
    plot(C,fill=true,value=1,wait=1,cmm="C au temps t="+j*dt); // Affichage
}

```

FIGURE 11.2 – Exemple de code FreeFem++ permettant la résolution du problème de diffusion-advection 11.35 stabilisé par méthode SUPG avec coefficient optimal du cas 1D (voir partie 11.3.6.

11.2.6.2 Cas test

La géométrie qui sera utilisée pour les applications numériques est inspirée du benchmark ADNBATI [Pons 2009], représentant la coupe longitudinale d'une pièce de 6m par 2,5m présentant deux bouches d'aération se faisant face (voir figure 11.3). Ce benchmark, initialement utilisé à des fins de validation de modèles dans le cadre de la ventilation naturelle, est inspirée d'un bâtiment expérimental situé à l'Institut d'Etudes Scientifiques de Cargèse en Corse.

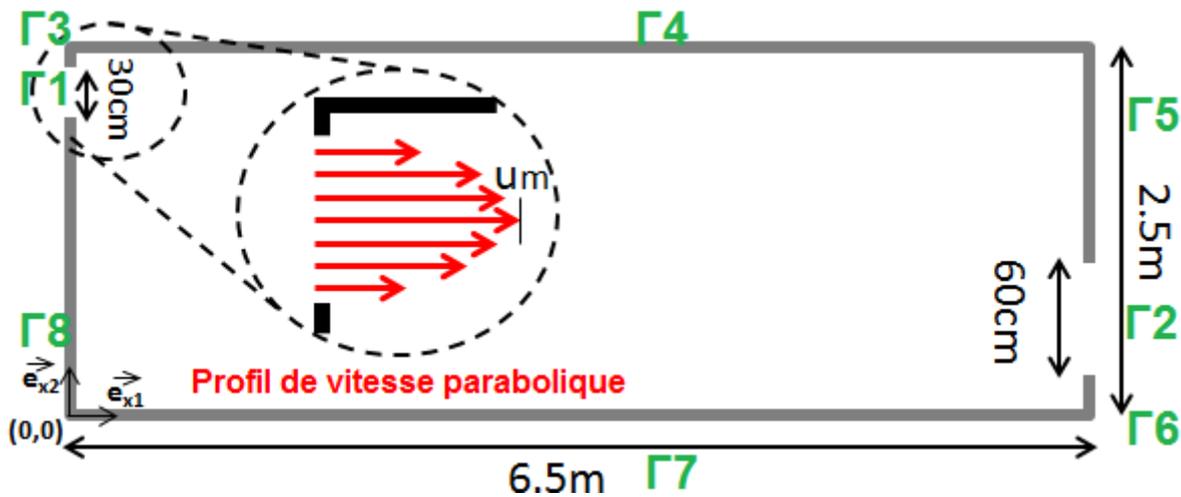


FIGURE 11.3 – Géométrie définie par le benchmark ADNBATI

11.2.6.3 Résolution du problème d'écoulement

L'exemple de la figure 11.2 montre la solution du problème de Navier-Stokes instationnaire (11.16) implémenté dans FreeFem++. La géométrie est maillée de manière régulière avec une maille d'environ 5cm (10000 noeuds) et le pas de temps est de 2s. La vitesse est nulle sur les parois à l'exception des ouvertures ; on impose une vitesse d'entrée avec un profil parabolique sur Γ_1 (ouverture de gauche sur la figure 11.3) et dont le maximum atteint $u_m = 0,5m/s$. On a ainsi ;

$$\vec{u}(\vec{x}) = -4 \frac{u_m}{l^2} (x_2 - x_{2,b})(x_2 - x_{2,h}) \vec{e}_{x_1} \quad \vec{x} \in \Gamma_1 \quad (11.19)$$

où u_m est la vitesse maximale, l la largeur de l'ouverture, et $x_{2,b}$ et $x_{2,h}$ sont les coordonnées des extrémités basse et haute de l'ouverture, respectivement.

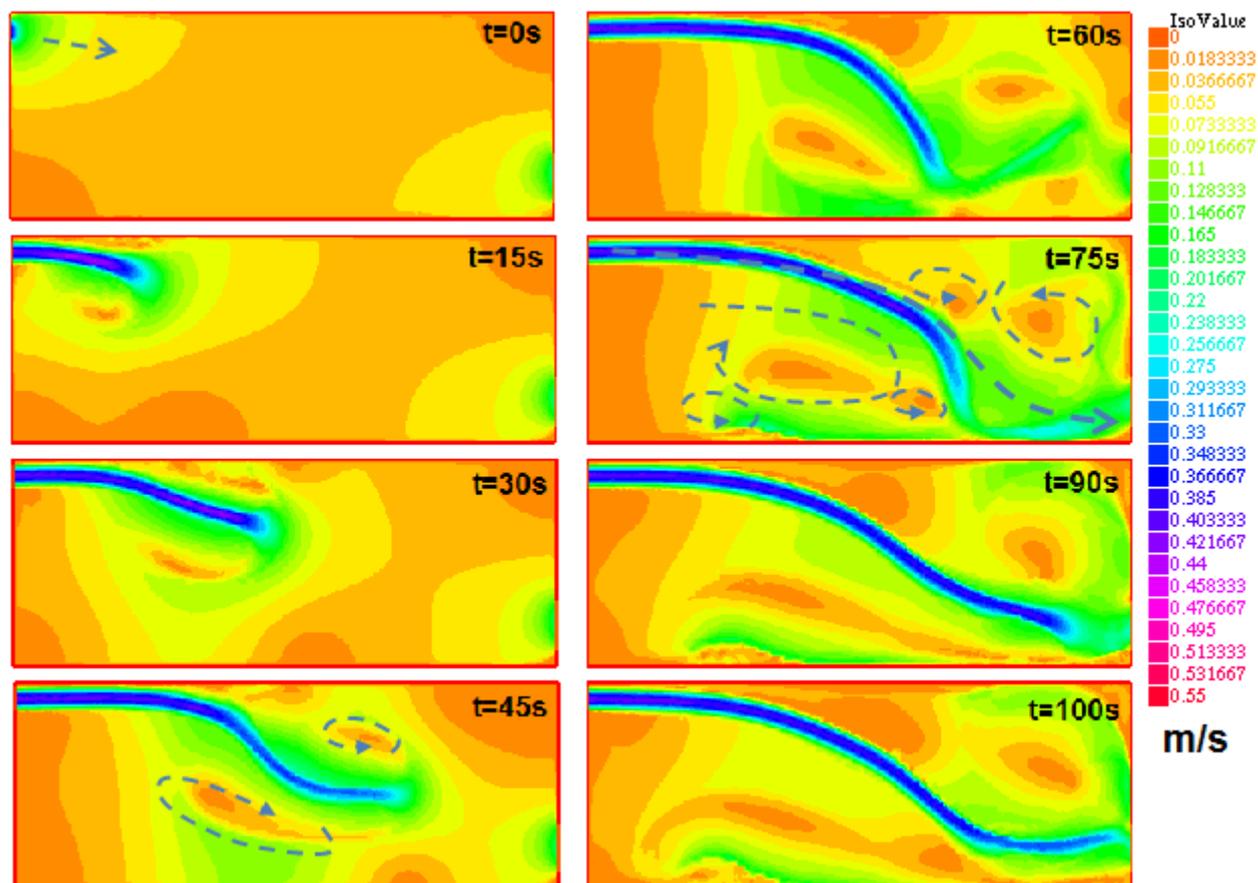


FIGURE 11.4 – Exemple d'écoulement (norme de la vitesse) obtenu par résolution des équations de Navier-Stokes par méthode des éléments finis

11.3 Modélisation de la dispersion de polluants : équation d'advection-diffusion

11.3.1 Forme générale

L'équation de diffusion-advection est une équation aux dérivées partielles instationnaire qui permet de décrire l'évolution spatio-temporelle du champ de concentration $c(\vec{x}, t)$ d'une espèce donnée. Dans notre problème, cette équation s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})c - D\Delta c = s & \Omega \times [0, T] \\ D\vec{\nabla}c \cdot \vec{n} = -\beta_a c & \partial\Omega \times [0, T] \\ c(x, 0) = c_0(x) & \Omega \end{cases} \quad (11.20)$$

où les différents termes sont explicités dans le tableau 11.2. Les conditions aux limites sont des conditions de Neumann. Le coefficient β_a modélise l'intensité d'absorption, tel que décrit dans [Balasubramanian 1997] par exemple. $\beta_a = 0$ dans le cas où il n'existe aucun transfert de polluant avec la paroi. C'est le cas que nous considérons par la suite.

| Variable | Nom | Unité |
|----------|--------------------------|--------------------|
| c | Concentration | ppm |
| D | Coefficient de diffusion | $m^2 \cdot s^{-1}$ |
| s | Source | $ppm \cdot s^{-1}$ |
| c_0 | Champ initial | ppm |

TABLE 11.2 – Description des variables

Remarque: On retrouve le terme de vitesse \vec{u} , qui peut être calculé indépendamment par résolution du problème d'écoulement. Dans l'hypothèse où les concentrations de polluants sont mineures par rapport à celle de l'air, la concentration n'a pas d'effet sur l'écoulement et il n'y a donc pas de couplage fort entre les deux systèmes d'équations.

A l'instar des équations de Navier-Stokes, l'équation d'advection-diffusion est obtenue à partir de l'équation de conservation de la masse :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = s \quad (11.21)$$

où \vec{j} désigne le flux massique total. Le terme source $s(\vec{x}, t)$ peut être positif ou négatif selon qu'il s'agit d'une création ou d'une perte de matière. Le flux massique peut être décomposé en deux termes, le premier étant le flux de diffusion (loi de Fick) et le second le flux de transport :

$$\vec{j} = -D\vec{\nabla}c + \vec{u}c \quad (11.22)$$

En remplaçant l'équation 11.22 dans 11.21, on retrouve l'équation de diffusion-advection 11.20.

11.3.2 Formulation variationnelle

Le problème 11.20 est un problème parabolique que l'on peut reformuler sous forme faible de la manière suivante, $s \in L^2(\Omega \times [0, T])$, $c_0 \in L^2(\Omega)$ et $V = H_0^1(\Omega)$, trouver $c \in L^2([0, T]; V)$ tel que :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}(c(t), v) + a(c(t), v) = (s(t), v) & \forall v \in V, t \in [0, T] \\ c(0) = c_0 \end{cases} \quad (11.23)$$

où le symbole (\cdot, \cdot) désigne le produit scalaire dans $L^2(\Omega)$, et a est une forme bilinéaire :

$$\begin{cases} (w, v) = \int_{\Omega} wv \, dx & w, v \in V \\ a(w, v) = \int_{\Omega} (D\vec{\nabla}w \cdot \vec{\nabla}v + \vec{u}(t) \cdot \vec{\nabla}wv) \, dx & w, v \in V \end{cases} \quad (11.24)$$

et où l'espace $L^2([0, T]; V)$ est défini comme :

$$L^2([0, T]; V) = \left\{ c : [0, T] \rightarrow V \mid c \text{ est mesurable et } \int_0^T \|c(t)\|_1^2 \, dt < \infty \right\} \quad (11.25)$$

La forme a perd sa coercivité lorsque l'advection domine la diffusion, ce qui entraîne des instabilités numériques, comme nous l'expliquons plus loin. Son expression est obtenue par intégration

par parties en utilisant la formule de Green (11.5) où le terme de bord est nul du fait des conditions aux limites de l'équation 11.20.

Ce type de problème est traité dans le cas où \vec{u} est constant dans [Quarteroni 2008] (p.405) et dans le cas dépendant du temps dans [Thomé 1984].

11.3.3 Forme semi-discrète

Soit l'espace discret V_h tel que $V_h \subset V$, et $c_h \in V_h$. On considère la forme semi-discrète suivante du problème 11.24, où $c_{0,h} \in V_h$:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}(c_h(t), v_h) + a(c_h(t), v_h) = (s(t), v_h) \quad \forall v_h \in V_h, t \in [0, T] \\ c_h(0) = c_{0,h} \end{cases} \quad (11.26)$$

11.3.4 Résolution par la méthode des éléments finis

Soient les fonctions $\psi = \{\psi_i\}_{i=1}^N$ formant une base engendrant V_h de sorte que :

$$c_h(t) = \sum_{i=1}^N C_{h,i}(t) \psi_i \quad (11.27)$$

Il découle de l'équation 11.6 le problème approximé suivant :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^N C_{h,i}(t) \psi_i, \psi_j \right) + a \left(\sum_{i=1}^N C_{h,i}(t) \psi_i, \psi_j \right) = (s(t), \psi_j) \quad \forall j \in \llbracket 1, N \rrbracket, t \in [0, T] \\ c_h(0) = c_{0,h} \end{cases} \quad (11.28)$$

On note :

$$C_h(t) = \{C_{h,i}(t)\}_{i=1}^N \quad (11.29)$$

Le problème 11.28 peut s'exprimer sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{cases} \mathbf{M} \frac{d}{dt} C_h(t) + \mathbf{K} C_h(t) = S(t) \quad \forall j \in \llbracket 1, N \rrbracket, t \in [0, T] \\ C_h(0) = C_{0,h} \end{cases} \quad (11.30)$$

où les matrices de masse \mathbf{M} et de raideur \mathbf{K} sont, pour $(i, j) \in \llbracket 1, N \rrbracket^2$:

$$\begin{cases} \mathbf{M} = (\mathbf{M}_{i,j}) = (\psi_i, \psi_j) \\ \mathbf{K} = (\mathbf{K}_{i,j}) = a(\psi_i, \psi_j) \end{cases} \quad (11.31)$$

et où

$$S(t) = \{(s(t), \psi_i)\}_{i=1}^N \quad (11.32)$$

11.3.5 Discrétisation temporelle

On approxime l'opérateur de dérivation temporelle par différences finies suivant le schéma d'Euler progressif :

$$\frac{d}{dt} C_h(t) \simeq \frac{C_h^{n+1} - C_h^n}{\delta t} \quad (11.33)$$

où n est l'indice temporel et δt le pas de temps.

On fait le choix d'un schéma implicite, ce qui signifie que tous les termes autres que la dérivée en temps du problème considéré sont considérés au pas de temps $n+1$. Le problème 11.30 devient :

$$\begin{cases} \mathbf{M} \frac{1}{\delta t} (C_h^{n+1} - C_h^n) + \mathbf{K}^{n+1} C_h^{n+1} = S^{n+1} & n \in \llbracket 0, T/\delta t - 1 \rrbracket \\ C_h^0 = C_{0,h} \end{cases} \quad (11.34)$$

où n est l'indice temporel et δt est le pas de temps. Le schéma d'Euler implicite est numériquement stable lorsque la diffusion domine, contrairement au schéma d'Euler explicite (stable sous conditions). Il est d'ordre 1. D'autres exemples de schémas (Runge-Kutta, Crank-Nicholson), d'ordre éventuellement supérieur, peuvent être trouvés dans [Allaire 2005].

Dans ce problème, seule la matrice de masse \mathbf{M} est constante et ne doit être calculée qu'une seule fois. La matrice de raideur \mathbf{K} et le vecteur S doivent être calculés à chaque pas de temps car ils dépendent, dans le cas général, de fonctions du temps.

Le problème 11.34 se réécrit sous la forme (11.35) de manière à faire apparaître un système de type $\mathbf{A}x = b$:

$$\begin{cases} (\mathbf{M} + \delta t \mathbf{K}^{n+1}) C_h^{n+1} = \delta t S^{n+1} + \mathbf{M} C_h^n & n \in \llbracket 0, T/\delta t - 1 \rrbracket \\ C_h^0 = C_{0,h} \end{cases} \quad (11.35)$$

La solution recherchée est alors :

$$C_h^{n+1} = \sum_{i=1}^N C_{h,i}^{n+1} \psi_i \quad (11.36)$$

11.3.6 Condition de stabilité, limitations

On démontre que dans le cadre de la méthode de Galerkin des instabilités numériques peuvent apparaître ([Quarteroni 2008] p.259) lors de la résolution de l'équation de diffusion-advection lorsque :

$$Pe_l = \frac{|\vec{u}|h}{2D} > 1 \quad (11.37)$$

où Pe_l est appelé nombre de Péclet local, et h est la taille de la maille. Le nombre de Péclet local est un nombre sans dimension qui permet de quantifier la prédominance du phénomène d'advection sur la diffusion à l'échelle du maillage.

En d'autres termes, les instabilités sous forme d'oscillations se manifestent lorsque la diffusion (paramètre D) est largement dominée par le transport (vitesse u). Lorsque le nombre de Péclet local est proche de 1, il est nécessaire de réduire la taille de la maille (paramètre h). Or, étant données les faibles constantes de diffusion des polluants de type COV ($O(10^{-5} m^2 \cdot s^{-1})$) et l'ordre de grandeur des écoulements dans le bâtiment ($O(0.1 m \cdot s^{-1})$), la taille de maillage nécessaire est de l'ordre de 10^5 nœuds par m^2 . Les temps de calcul sont alors prohibitifs.

Afin d'empêcher ces instabilités sans avoir à affiner exagérément le maillage, il est possible d'utiliser une méthode de stabilisation. Une des méthodes les plus répandues est la méthode SUPG pour "Streamline Upwind Petrov Galerkin", décrite dans [Svoboda 2000] dans le cas d'une application au bâtiment pour l'équation de la chaleur. Cette méthode consiste à remplacer la fonction

test v_h par une fonction test v'_h affectée d'un terme d'advection de sorte que :

$$v'_h = v_h + \alpha(\vec{u} \cdot \vec{\nabla} v_h) \quad (11.38)$$

où α est un coefficient à définir. En 1D, on montre que le coefficient α optimal est $\alpha_{opt} = \frac{h}{2|\vec{u}|}(\coth Pe_l - 1/Pe_l)$ ([Zienkiewicz 2005] p.36). En dimension supérieure, le choix de ce coefficient est moins trivial et dépend fortement de la manière dont on calcul la taille de la maille [Knobloch 2009].

On trouve également d'autres méthodes de stabilisation, telles que l'utilisation de fonctions bulles [Song 2010] ou les méthodes GLS et SGS, proches de SUPG, présentées dans [Chaple 2006].

11.3.7 Exemple de résolution

11.3.7.1 Exemple n°1

La figure 11.6 présente le résultat de la résolution du problème de diffusion-advection de l'équation (11.30) en utilisant l'écoulement décrit en figure 11.4. Le pas de temps est de 2s, la durée totale de 100s, le nombre de noeuds est de 10000 et les fonctions élément finis sont des éléments lagrangiens \mathbb{P}_1 . Le coefficient de diffusion est de $5 \cdot 10^{-5} m^2 \cdot s^{-1}$. La source est placée près de l'entrée d'aération et émet brièvement jusqu'à une intensité de $50 ppm \cdot s^{-1}$ (cf. figure 11.5). Son expression est :

$$s(\vec{x}, t) = \sigma \exp\left(-\frac{(x_1 - x_{1,s})^2 + (x_2 - x_{2,s})^2}{2d_s^2} - \frac{(t - t_s)^2}{2t_{sd}^2}\right) \quad (11.39)$$

avec

| Paramètre | Symbole | Unité | Valeur |
|---------------------------------|-----------|--------------------|--------|
| Intensité max. | σ | $ppm \cdot s^{-1}$ | 50 |
| Position horizontale | $x_{1,s}$ | m | 0.5 |
| Position verticale | $x_{2,s}$ | m | 2.2 |
| Diamètre | d_s | m | 0.05 |
| Temps auquel la source est max. | t_s | s | 10 |
| Temps de décroissance | y_{sd} | s | 3 |

TABLE 11.3 – Paramètres de la source $s(\vec{x}, t)$

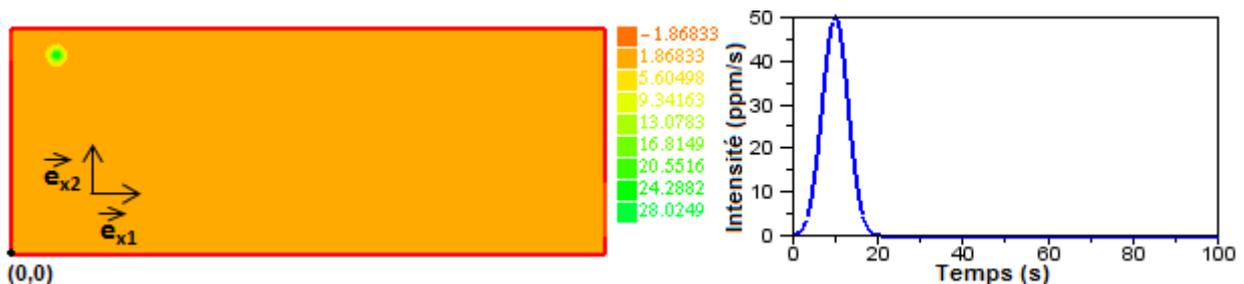


FIGURE 11.5 – Composante spatiale (à $t=8s$) de la source (gauche) et évolution temporelle de son intensité maximale (droite)

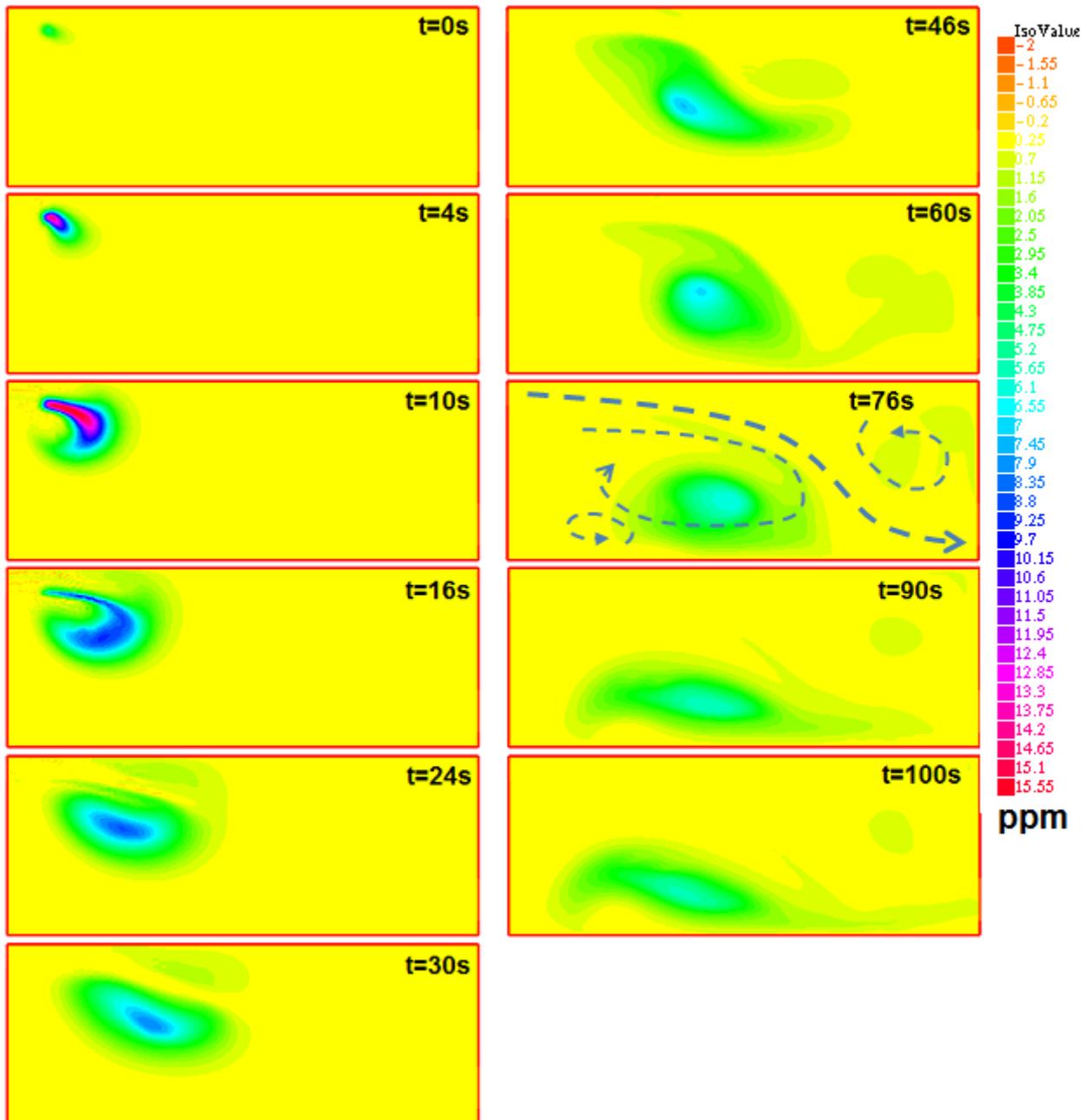


FIGURE 11.6 – Exemple de résolution du problème (11.34) de dispersion d'un polluant à partir d'une source placée en face de l'entrée d'aération, en utilisant l'écoulement de la figure 11.4

11.3.7.2 Exemple n°2 : faible vitesse d'écoulement

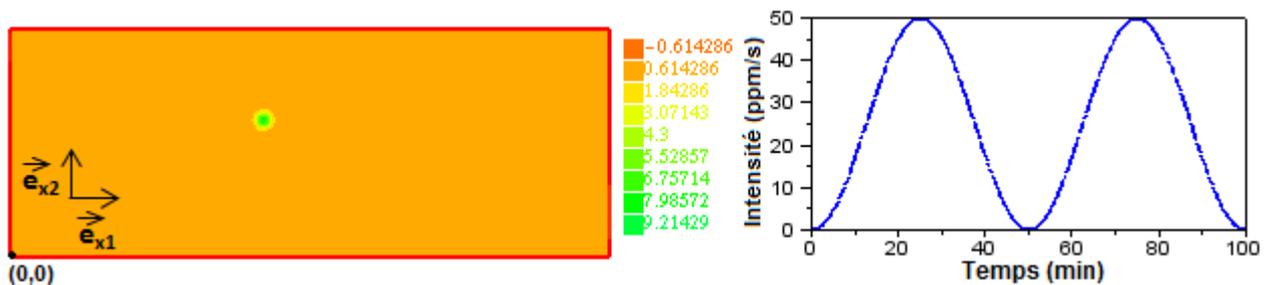
Pour second exemple, nous présentons la résolution d'un problème de diffusion-advection pour lequel l'écoulement considéré est plus lent (vitesse d'entrée maximale de $u_m = 0.02m/s$), dont le pas de temps est fixé à $dt = 1min$ et la durée totale à $T = 100min$. Le maillage est identique à l'exemple précédent. La source est placée proche du centre de la pièce en ($x_1 = 2.75m$ et $x_2 = 1.5m$). Le coefficient de diffusion est de $10^{-4}m^2/s$ est la source est décrite par l'équation :

$$s(\vec{x}, t) = \sigma \sin^2\left(2\pi \frac{t}{T}\right) \exp\left(-\frac{(x_1 - x_{1,s})^2 + (x_2 - x_{2,s})^2}{2d_s^2}\right) \quad (11.40)$$

| Paramètre | Symbole | Unité | Valeur |
|-----------------------------------|-----------|--------------|-----------------|
| Intensité max. | σ | $ppm.s^{-1}$ | 50 |
| Position horizontale | $x_{1,s}$ | m | 2.75 |
| Position verticale | $x_{2,s}$ | m | 1.5 |
| Diamètre | d_s | m | 0.05 |
| Temps auxquels la source est max. | t_s | min | $T/4$ et $3T/4$ |

TABLE 11.4 – Paramètres de la source $s(\vec{x}, t)$

La source forme deux pics à évolution lente centrés à $T/4$ et $3T/4$. Les composantes spatiales et temporelles de la sources sont décrites en figure 11.7.

FIGURE 11.7 – Composante spatiale (à $t=7min$) de la source (gauche) et évolution temporelle de son intensité maximale (droite)

Le résultat de la résolution de ce problème est présenté en figure 11.8.

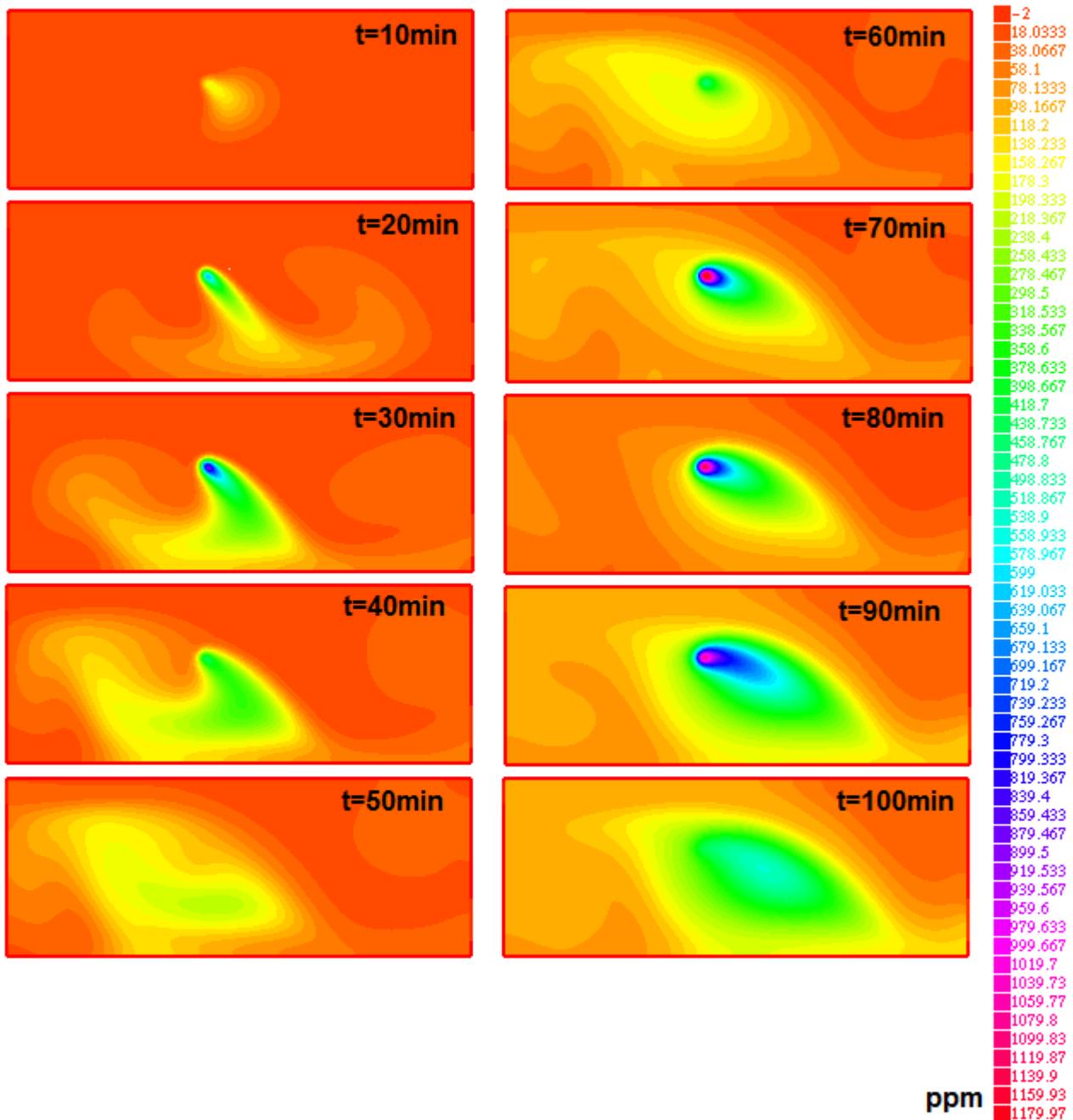


FIGURE 11.8 – Exemple de résolution du problème de dispersion d'un polluant 11.34 à partir d'une source placée proche du centre de la pièce et émettant progressivement, en utilisant un écoulement de faible vitesse

11.3.7.3 Exemple n°3 : Stabilisation SUPG

Le cas présenté ici est strictement identique à l'exemple précédent, excepté le fait que le gaz présente une faible constante de diffusion ($5 \cdot 10^{-6} m^2 \cdot s^{-1}$). Le nombre de Péclet est ainsi élevé et cela entraîne des instabilités numériques lors de la résolution du problème de diffusion-advection sans stabilisation.

La figure 11.9 présente la résolution de ce problème avec et sans méthode de stabilisation SUPG (voir partie 11.3.6). Le terme de stabilité α utilisé est le terme optimal pour le cas 1D

(comme présenté dans l'exemple de code source en figure 11.2) :

$$\alpha_{opt} = \frac{h}{2|\vec{u}|} \left(\coth Pe_l - \frac{1}{Pe_l} \right) \quad (11.41)$$

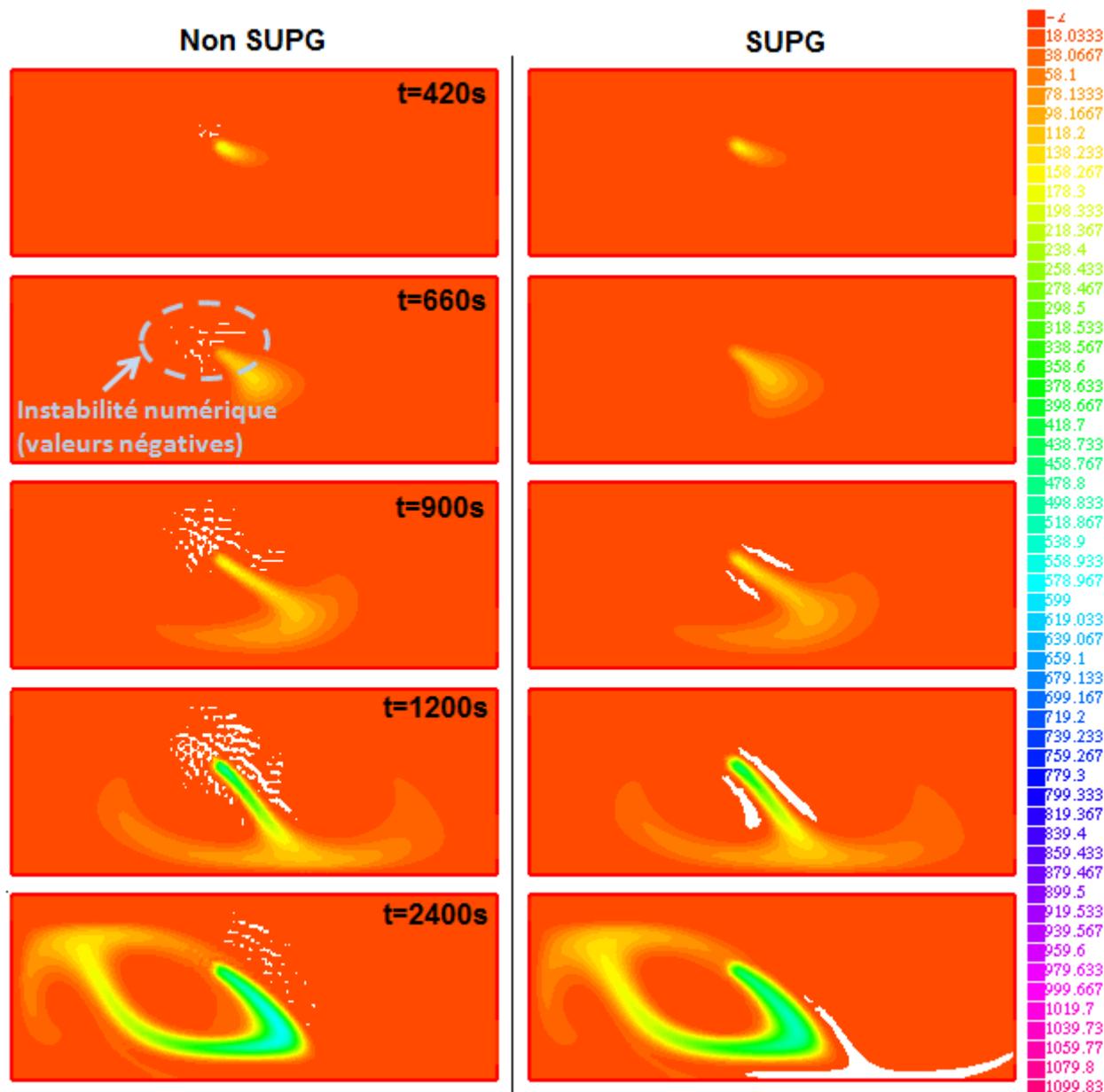


FIGURE 11.9 – Comparaison de la résolution du problème de diffusion-advection à grand nombre de Péclet avec et sans utilisation de la méthode de stabilisation SUPG

On remarque que la méthode SUPG permet d'obtenir un résultat de meilleure qualité que le cas sans stabilisation, mais cela n'empêche pas l'apparition d'une instabilité. Cela peut venir d'un mauvais choix du facteur α . En effet, en deux dimensions le facteur optimal dépend de la manière dont la taille de la maille est calculée ([Knobloch 2009]). Le calcul de ce facteur optimal peut ainsi s'avérer difficile avec certains outils tels FreeFEM++ qui ne fournit qu'une manière de calculer la taille de la maille. Nous nous limiterons par la suite à des cas de vitesses faibles, les problèmes liés à la qualité de l'air étant liés à des espace mal aérés.

Méthodes inverses pour la reconstruction de données

12.1 Problème général

Le problème que nous traitons dans cette partie est le suivant. On dispose d'un modèle direct \mathbb{M} permettant le calcul d'un état (la concentration c) dans un espace Ω en fonction de paramètres \mathbf{P} indéterminés. Cette concentration est alors notée $c(\mathbf{P}) \in \mathcal{V}$, où \mathcal{V} est appelé espace d'état, que nous définirons plus tard. En particulier, nous considérerons par la suite le modèle direct d'advection-diffusion décrit par l'équation 11.20 et les paramètres de source s et de vitesse \vec{u} , indépendamment.

Nous disposons également d'un nombre de N capteurs placés dans Ω , capables de mesurer la concentration localement, fournissant ainsi une information partielle sur l'état du système. On suppose que l'on sait modéliser le processus de mesure à travers l'opérateur \mathcal{C} appelé opérateur d'observation. La réponse de ces capteurs, étant donné le champ de concentration $c(\mathbf{P})$, est donnée par $\mathcal{C}c(\mathbf{P}) \in \mathcal{M}$ où \mathcal{M} est appelé espace des mesures.

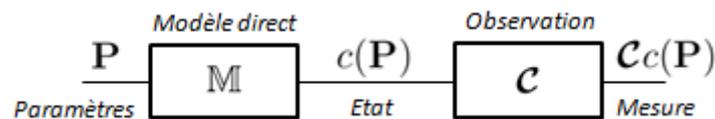


FIGURE 12.1 – Modélisation du processus de mesure d'un capteur à partir de paramètres à l'aide d'un modèle direct et d'un opérateur d'observation.

Supposons que nous disposions maintenant d'un jeu de données fourni par ces N capteurs. Notons $\mathbf{c}^d = \{c_k^d\}_{k=1}^N \in \mathcal{M}$ ce jeu de données. Le problème étudié, sous sa forme la plus générique, est alors : trouver \mathbf{P} tel que :

$$\mathcal{C}c(\mathbf{P}) = \mathbf{c}^d \quad (12.1)$$

Ce type de problème, où l'on cherche à identifier des paramètres d'un modèle à partir d'observations expérimentales est appelé "modèle inverse". Une difficulté généralement rencontrée dans ce type de problème est toutefois leur caractère mal posé, c'est-à-dire le fait qu'ils ne respectent pas l'un ou plusieurs des critères définissant un problème bien posé selon Hadamard ([Engl 2000] p.31) :

1. Pour toute donnée admissible, une solution existe.
2. Pour toute donnée admissible, la solution est unique.
3. La solution dépend de façon continue des données.

Si la condition 1 est violée il est possible dans certains cas de reformuler le problème de manière à trouver une solution approchante de la solution réelle en recherchant par exemple une

inverse généralisée. La violation de la seconde condition est plus sérieuse puisque si plusieurs solutions existent il faut être capable de déterminer laquelle est admissible, ce qui n'est pas toujours le cas. Enfin, la violation de la condition 3 implique qu'une variation infime des données peut donner lieu à des solutions très différentes, et cela rend la résolution du problème inverse instable.

Le caractère mal posé des problèmes inverses peut cependant être contourné à l'aide de méthodes de régularisation telle que la méthode de Tikhonov [Tikhonov 1977], que nous utilisons et exposons plus loin.

12.2 Méthodes de détermination de sources de polluants

La définition générale d'une source désigne son évolution spatio-temporelle dans le domaine considéré. Une source peut toutefois être désignée par l'une ou plusieurs de ses caractéristiques : sa position, sa forme ou son amplitude. Suivant le problème étudié localiser une source peut donc avoir différentes significations.

Les problèmes d'identification de sources de polluants ont de nombreuses applications. Les sciences environnementales sont notamment concernées lorsqu'il s'agit par exemple de déterminer les risques liés à la dispersion de polluants atmosphériques ou océaniques suite à une catastrophe écologique telle que l'explosion de la centrale nucléaire de Fukushima [Winiarek 2012]. Un autre exemple répond au besoin de déterminer les causes d'une contamination des eaux souterraines d'un aquifère afin de permettre la mise en oeuvre de mesures correctives [Ghafouri 2007]. A plus petite échelle, il est également important de pouvoir contrôler la qualité de l'eau dans les réseaux d'eau potable et d'être par exemple capable de déterminer les concentrations de chlore à partir de capteurs disséminés dans le réseau [Constans 2003]. Enfin, un dernier exemple illustrant l'utilité de ces problèmes concerne la qualité de l'air dans des espace confinés tels que les cabines d'avion [Zhang 2007a].

Ces applications ont justifié le développement de divers modèles et méthodes de résolution de ces problèmes inverses. On trouve à ce sujet divers travaux de revue de l'état de l'art appliqués à certains domaines comme l'identification de sources de polluants des eaux souterraines [Atmadja 2001], la dispersion atmosphérique [Rao 2007] ou la pollution de l'air intérieur [Liu 2007]. Ce dernier propose de classer ces méthodes en trois catégories :

- Les méthodes fondées sur la résolution d'un problème d'optimisation
- Les méthodes *backward* qui s'appuient sur des modèles réversibles résolus en remontant le temps à partir des conditions finales
- Les méthodes probabilistes

Ce classement est arbitraire et discutable, puisqu'il existe par exemple des méthodes à la fois probabilistes et *backward*.

Les méthodes d'approche par optimisation consistent à identifier les paramètres permettant de minimiser l'erreur (dont le sens est à définir) entre la sortie du modèle direct et les mesures. Cela se fait grâce à un algorithme qui ajuste les valeurs des paramètres jusqu'à ce que ces paramètres convergent vers la (ou une) solution. Dans ces méthodes, l'erreur est calculée par le biais d'une fonctionnelle $J(\mathbf{P})$ appelée fonction de coût, dont la définition est arbitraire et que l'on cherche à minimiser. Ainsi, dans ses travaux proposant de localiser des sources de polluants dans les eaux

souterraines, Gorelick [Gorelick 1983] a utilisé des données indépendantes du temps et la fonction :

$$J(\mathbf{P}) = \sum_{k=1}^N \left| \frac{c_k^{\text{calc}}(\mathbf{P}) - c_k^d}{c_k^d} \right|$$

en combinaison avec un modèle de diffusion-réaction-advection et où c_k^{calc} représente les données issues du modèle direct. Dans [Mahar 2001] est proposée la fonction :

$$J(\mathbf{P}) = \sum_{k=1}^N \int_0^T \left(\frac{c_k^{\text{calc}}(\mathbf{P}) - c_k^d}{c_k^d + \eta} \right)^2$$

dans le cadre de la détermination de flux de polluants dans un aquifère, où η est une constante permettant de limiter les erreurs de mesure à faibles concentrations. Enfin, un autre exemple de fonctionnelle, utilisée dans [Seibert 2002] à des fins de détermination de sources de sulfates à l'échelle de l'Europe à partir de mesures atmosphériques, est :

$$J(\mathbf{P}) = \|c^{\text{calc}} - c_d\|^2 + \theta_1^2 \|\mathbf{P}\|^2 + \theta_2^2 \|\mathbf{D}\mathbf{P}\|^2$$

où les deuxième et troisième termes sont des termes de régularisation permettant d'assurer le caractère bien posé du problème inverse. Le second terme (régularisation de Tikhonov) minimise la variance des paramètres et le troisième terme minimise sa rugosité à travers l'opérateur \mathbf{D} . Cette méthode est une méthode des moindres carrés régularisée, que nous utilisons et présentons plus loin.

Ces méthodes fondées sur un problème d'optimisation nécessitent la résolution, souvent répétée, d'un problème direct généralement couplé à des calculs de CFD. Cela peut s'avérer problématique dans le cas où les méthodes de calcul utilisées nécessitent beaucoup de ressources, ce qui peut limiter leur utilisation en temps réel.

Les méthodes *backward*, moins courantes, sont utilisées lorsque la position et le temps initial d'émission de la source sont connus. Il s'agit de considérer un modèle direct réversible dans le temps et de le résoudre en partant de la condition finale (les données) et en utilisant des pas de temps négatifs. Un exemple d'opérateur dit "quasi-réversible" introduit par [Lions 1967] est utilisé dans [Skaggs 1995] et [Zhang 2007b] et consiste à remplacer l'opérateur direct de diffusion par un nouvel opérateur :

$$\frac{\partial}{\partial t} - D\Delta \longrightarrow \frac{\partial}{\partial t} - D\Delta + \varepsilon\nabla^4$$

où ε est un coefficient de stabilisation qui doit être correctement choisi afin d'assurer la stabilité du modèle. Un autre exemple de méthode *backward* est la méthode dite "pseudo-réversible", utilisée dans [Kato 2004], consiste à inverser le sens de l'écoulement uniquement. Ce type de problème est applicable aux cas où l'advection est dominante par rapport à la diffusion. Ces méthodes, sont particulièrement rapides car elles ne nécessitent qu'une unique résolution du problème. Leur application est toutefois limitée à des problèmes spécifiques où le volume d'information à retrouver est peu important.

Les méthodes probabilistes sont largement utilisées. Elles s'appuient sur la détermination de fonctions de densité de probabilité (PDF) relatives aux paramètres à identifier. L'idée de ce type de

problème peut se résumer de la manière suivante. Calculer $f(\mathbf{c}^d|\mathbf{P})$ et trouver \mathbf{P} tel que :

$$f(\mathbf{P}|\mathbf{c}^d) = \sup_{\mathbf{P}'} f(\mathbf{P}'|\mathbf{c}^d)$$

où $f(\mathbf{P}|\mathbf{c}^d)$ représente la probabilité que les paramètres \mathbf{P} permettent l'observation des mesures \mathbf{c}^d . La détermination des PDF a l'avantage de permettre une évaluation de l'incertitude sur la solution. Il existe de nombreuses méthodes de résolution de ces problèmes, et elles sont généralement fondées sur l'inférence bayésienne :

$$f(\mathbf{P}|\mathbf{c}^d) \propto f(\mathbf{P})f(\mathbf{c}^d|\mathbf{P})$$

où $f(\mathbf{P})$ représente la loi *a priori* sur les paramètres, et $f(\mathbf{c}^d|\mathbf{P})$ est la vraisemblance des paramètres étant données les données observées. Cette loi permet donc de tenir compte d'une information que l'on possède à priori sur les paramètres. Par exemple dans [Sohn 2003], la loi *a priori* est obtenue par utilisation d'une méthode stochastique (simulation Monte-Carlo) avec le code de multi-zonal de dispersion COMIS. D'autres méthodes probabilistes utilisant des approches *backward* sont présentées dans [Zhang 2007a] et [Neupauer 2004].

On peut finalement mentionner l'utilisation possible de réseaux neuronaux pour la reconstruction de sources. Ces méthodes ne nécessitent aucun modèle de dispersion puisqu'elles sont fondées sur l'apprentissage de celui-ci. Malgré cette indispensable étape de rodage, ces méthodes sont capables de traiter en temps réel la localisation de sources comme l'a montré [Vukovic 2010] via l'utilisation d'un modèle multi-zone de dispersion CONTAM. [Rege 1996] a quant à lui utilisé une telle méthode afin de déterminer le taux d'émission de sources d'ammoniac. Ce type de méthode est particulièrement adapté aux problèmes mal connus et peu différentiables. Ici, la structure du problème est déjà bien connue et l'on peut se demander si l'emploi de ces méthodes est vraiment nécessaire.

12.3 Inverse généralisée et contrôle optimal

Nous proposons dans ces travaux d'utiliser une approche par optimisation pour la résolution du problème inverse 12.1. La théorie du contrôle optimal fournit des outils permettant d'appréhender ce type de problèmes d'optimisation fondés sur un système d'équations aux dérivées partielles. Nous exposerons dans cette section une formulation du problème étudié permettant de lever le caractère mal posé de celui-ci ainsi que les conditions nécessaires à la résolution de ce problème d'optimisation.

12.3.1 Inverse généralisée

Rappelons le problème inverse sous sa forme initiale :

$$\mathcal{C}_c(\mathbf{P}) = \mathbf{c}^d \tag{12.1}$$

où $\mathbf{P} \in \mathcal{U}$ et $\mathbf{c}^d \in \mathcal{M}$. Les espaces de Hilbert \mathcal{U} et \mathcal{M} sont l'espace des paramètres (que nous appelons espace de contrôle) et l'espace de mesure, respectivement. Introduisons l'opérateur T :

$\mathcal{U} \mapsto \mathcal{M}$, appelé opérateur direct, tel que $T\mathbf{P} = \mathcal{C}_c(\mathbf{P})$. Le problème inverse s'écrit alors :

$$T\mathbf{P} = \mathbf{c}^d \quad (12.2)$$

Nous considérerons par la suite que cet opérateur est linéaire. Comme nous l'avons vu au paragraphe 12.1 (page 153), ce problème est mal posé. Afin d'empêcher la violation de la condition n°1 de Hadamard qui implique l'existence d'une solution, on s'intéresse à trouver une solution $\mathbf{P}' \in \mathcal{U}$ au sens des moindres carrés [Larrouturou 1994] (p.33), c'est-à-dire telle qu'elle vérifie :

$$\|T\mathbf{P}' - \mathbf{c}^d\| = \inf_{\mathbf{P} \in \mathcal{U}} \|T\mathbf{P} - \mathbf{c}^d\|_{\mathcal{M}} \quad (12.3)$$

Cette solution existe mais n'est pas nécessairement unique. On définit alors la solution optimale \mathbf{P}^\dagger de (12.1) la solution au sens des moindres carrés dont la norme est minimale :

$$\|\mathbf{P}^\dagger\| = \inf(\|\mathbf{P}\| \mid \mathbf{P} \text{ est solution au sens des moindres carrés de } T\mathbf{P} = \mathbf{c}^d) \quad (12.4)$$

On introduit alors l'inverse généralisée (dite inverse généralisée de Moore-Penrose) T^\dagger qui aux mesures \mathbf{c}^d associe la solution optimale \mathbf{P}^\dagger [Engl 2000] :

$$\mathbf{P}^\dagger = T^\dagger \mathbf{c}^d \quad (12.5)$$

Par ailleurs, une solution au sens des moindres carrés \mathbf{P}' vérifie l'équation suivante, appelée équation normale :

$$T^*T\mathbf{P}' = T^*\mathbf{c}^d \quad (12.6)$$

où $T^* : \mathcal{M}' \mapsto \mathcal{U}'$ est appelé l'opérateur adjoint. L'espace \mathcal{M}' est ici l'espace dual de \mathcal{M} (l'espace des formes linéaires dans \mathcal{M}) et \mathcal{U}' est l'espace dual de \mathcal{U} (voir [Brezis 2005] pour la définition exacte). On suppose ici que les espaces \mathcal{U} et \mathcal{M} s'identifient avec leur propre dual, de sorte que $\mathcal{M}' = \mathcal{M}$ et $\mathcal{U}' = \mathcal{U}$. Cela est le cas lorsque les espaces sont de type L^2 .

L'opérateur adjoint T^* est alors tel qu'il vérifie :

$$(T\mathbf{u}, v)_{\mathcal{M}} = (\mathbf{u}, T^*v)_{\mathcal{U}} \quad (12.7)$$

Puisque \mathbf{P}^\dagger est solution de l'équation normale, on peut écrire ([Engl 2000]) :

$$T^\dagger = (T^*T)^{-1}T^* \quad (12.8)$$

Nous verrons, dans ce qui suit (section 12.3.4 et suivantes) comment cette inverse généralisée est calculée en pratique grâce, par exemple, à une approche itérative.

12.3.2 Décomposition en valeurs singulières

La décomposition en valeurs singulières permet de mettre en évidence certaines propriétés d'un opérateur. Nous l'introduisons très brièvement pour illustrer le caractère mal posé des problème sinverses et les liens avec l'inverse généralisée.

Considérons un opérateur $K : \mathcal{X} \mapsto \mathcal{X}$ auto-adjoint, c'est-à-dire vérifiant $K^* = K$, où \mathcal{X} est un espace de Hilbert. Si cet opérateur est linéaire et compact, il existe un système de valeurs et de vecteurs propres $\{\lambda_n, v_n\}_{n=1}^\infty$ tel que :

$$Kv_n = \lambda_n v_n \quad \forall n \in \mathbb{N}^{+*} \quad (12.9)$$

On peut alors écrire :

$$Kx = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n (x, v_n)_{\mathcal{X}} v_n \quad x \in \mathcal{X} \quad (12.10)$$

Dans notre problème, T n'est pas auto-adjoint et il n'est donc pas possible de le diagonaliser comme dans l'exemple ci-dessus. On introduit alors la notion de valeurs singulières, qui permet d'étendre la notion de valeurs propres aux systèmes qui ne sont pas auto-adjoints.

On appelle valeurs singulières les réels $\{\sigma_n\}_{n=1}^{\infty}$ tels que $\{\sigma_n^2\}_{n=1}^{\infty}$ soient les valeurs propres (non nulles) des opérateurs auto-adjoints T^*T et TT^* . Ces valeurs sont de plus rangées par ordre décroissant de valeurs et sont telles que $\lim_{n \rightarrow \infty} \sigma_n = 0$. Soient $\{v_n\}_{n=1}^{\infty}$ les valeurs propres de T^*T et $\{u_n\}_{n=1}^{\infty}$ tels que :

$$u_n = \frac{Tv_n}{\|Tv_n\|_{\mathcal{U}}} \quad (12.11)$$

Les vecteurs $\{u_n\}_{n=1}^{\infty}$ sont les vecteurs propres de TT^* . On appelle $\{u_n, v_n; \sigma_n\}$ le système singulier de T et T^* et on peut écrire :

$$\begin{aligned} Tv_n &= \sigma_n u_n \\ T^*u_n &= \sigma_n v_n \\ Tx &= \sum_{n=1}^{\infty} \sigma_n (x, v_n)_{\mathcal{U}} u_n \quad x \in \mathcal{U} \\ T^*y &= \sum_{n=1}^{\infty} \sigma_n (y, u_n)_{\mathcal{M}} v_n \quad y \in \mathcal{M} \end{aligned} \quad (12.12)$$

On démontre à partir de ces développements en valeurs singulières les propriétés suivantes :

$$y \in \mathcal{D}(T^\dagger) \iff \sum_{n=1}^{\infty} \frac{|(y, u_n)_{\mathcal{M}}|^2}{\sigma_n^2} < \infty \quad (12.13)$$

et

$$T^\dagger y = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(y, u_n)_{\mathcal{M}}}{\sigma_n} v_n \quad \forall y \in \mathcal{D}(T^\dagger) \quad (12.14)$$

converge. La condition (12.13), appelée critère de Picard, implique que la solution optimale au sens des moindres carrés existe à condition que la série

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{|(y, u_n)_{\mathcal{M}}|^2}{\sigma_n^2} \quad (12.15)$$

converge, c'est-à-dire uniquement si les coefficients de Fourier généralisés $(c^d, u_n)_{\mathcal{M}}$ décroissent suffisamment vite par rapport aux valeurs singulières σ_n .

Remarque: On peut ici faire un rapprochement avec la décomposition en série de Fourier, où les modes n croissants sont assimilables à des fréquences croissantes.

Cela est problématique par rapport à la troisième condition des problèmes bien posés de Hadamard (page 153). En effet, si de petites erreurs sur les mesures pour de faibles valeurs de n sont sans danger, celles-ci sont plus critiques pour les hautes fréquences car la valeur singulière σ_n associée à ces dernières tend vers 0. Ainsi, toute perturbation haute fréquence des données tend à être amplifiée d'autant plus que n est grand, et cela peut mener à une violation du critère de Picard.

Pour empêcher cela, on peut utiliser une méthode de régularisation.

12.3.3 Régularisation de Tikhonov

Introduisons la fonction de coût suivante :

$$\|\mathcal{C}c(\mathbf{P}) - \mathbf{c}^d\|_{\mathcal{M}}^2 \quad (12.16)$$

Tout minimum de cette fonctionnelle est une solution du problème 12.1 au sens des moindres carrés. Sous cette forme, la première condition des problèmes bien posés est satisfaite, mais les critères 2 et 3 peuvent ne pas être respectés. Pour empêcher cela, on peut utiliser une méthode de régularisation, dont la plus courante est la méthode de Tikhonov [Tikhonov 1977]. Cette méthode consiste à ajouter à la fonctionnelle un terme dépendant des paramètres de manière à supprimer des solutions trop grandes ou trop éloignées d'une estimation *a priori* \mathbf{P}_0 de la solution. Cette fonctionnelle régularisée s'écrit alors (on introduit un facteur 1/2 devant chaque terme quadratique par commodité) :

$$J(\mathbf{P}) = \frac{1}{2} \|\mathcal{C}c(\mathbf{P}) - \mathbf{c}^d\|_{\mathcal{M}}^2 + \frac{\varepsilon}{2} \|\mathbf{P} - \mathbf{P}_0\|_{\mathcal{U}}^2 \quad (12.17)$$

où \mathbf{P}_0 sont des valeurs de paramètres autour desquelles on cherche une solution. Le terme \mathbf{P}_0 est appelé terme d'ébauche. On choisit *a fortiori* $\mathbf{P}_0 = 0$ lorsqu'aucune information existe sur les valeurs des paramètres à reconstruire. Le problème que nous considérons est de trouver $\mathbf{P} \in \mathcal{U}$ vérifiant :

$$J(\mathbf{P}) = \inf_{\mathbf{P}' \in \mathcal{U}} J(\mathbf{P}') \quad (12.18)$$

De plus, on montre que la solution optimale \mathbf{P}^\dagger de ce problème régularisé s'écrit dans la base des valeurs singulières de T [Engl 2000] :

$$\mathbf{P}^\dagger = \sum_{n=1}^{\infty} f_n \frac{(\mathbf{c}^d, \mathbf{u}_n)_{\mathcal{M}}}{\sigma_n} \mathbf{v}_n, \quad f_n = \frac{\sigma_n^2}{\sigma_n^2 + \varepsilon} \quad (12.19)$$

Ainsi, le terme ε permet de borner la décroissance du dénominateur dans la série 12.19, ce qui permet de limiter l'amplification des hautes fréquences et garantit ainsi la satisfaction du critère n°3 des problèmes bien posés.

12.3.4 Système adjoint et condition d'optimalité

On peut écrire la fonctionnelle 12.17 sous la forme :

$$J(\mathbf{P}) = \frac{1}{2} \|T\mathbf{P} - \mathbf{c}^d\|_{\mathcal{M}}^2 + \frac{\varepsilon}{2} \|\mathbf{P} - \mathbf{P}_0\|_{\mathcal{U}}^2 \quad (12.20)$$

Si T est un opérateur linéaire, alors la fonctionnelle J est quadratique, c'est-à-dire qu'on peut l'écrire sous la forme :

$$J(\mathbf{v}) = \frac{1}{2} (A\mathbf{v}, \mathbf{v})_{\mathcal{U}} - (\mathbf{b}, \mathbf{v})_{\mathcal{U}} \quad \mathbf{v} \in \mathcal{U} \quad (12.21)$$

où A est un opérateur auto-adjoint, et $\mathbf{b} \in \mathcal{U}$. En effet, on peut écrire :

$$\begin{aligned} J(\mathbf{P}) - \|\mathbf{c}^d\|_{\mathcal{M}}^2 - \frac{\varepsilon}{2} \|\mathbf{P}_0\|_{\mathcal{U}}^2 &= \frac{1}{2} \|T\mathbf{P} - \mathbf{c}^d\|_{\mathcal{M}}^2 - \|\mathbf{c}^d\|_{\mathcal{M}}^2 + \frac{\varepsilon}{2} \|\mathbf{P} - \mathbf{P}_0\|_{\mathcal{U}}^2 - \frac{\varepsilon}{2} \|\mathbf{P}_0\|_{\mathcal{U}}^2 \\ &= \frac{1}{2} (T\mathbf{P}, T\mathbf{P})_{\mathcal{M}} - (T\mathbf{P}, \mathbf{c}^d)_{\mathcal{M}} + \frac{\varepsilon}{2} (\mathbf{P} - 2\mathbf{P}_0, \mathbf{P})_{\mathcal{U}} \\ &= \frac{1}{2} ((T^*T + \varepsilon)\mathbf{P}, \mathbf{P})_{\mathcal{U}} - (T^*\mathbf{c}^d + \varepsilon\mathbf{P}_0, \mathbf{P})_{\mathcal{U}} \end{aligned} \quad (12.22)$$

obtenu à partir de la relation liant les opérateurs direct et adjoint (12.7). Le terme $\|c^d\|_{\mathcal{M}}^2 - \frac{\varepsilon}{2} \|P_0\|_{\mathcal{U}}^2$ est une constante qui ne change pas la solution du problème de minimisation.

Le gradient d'une fonctionnelle quadratique est donné par ([Ciarlet 1990] p.157) :

$$\nabla J(v) = Av - b \quad (12.23)$$

En comparant avec l'équation (12.22), on a alors :

$$\begin{aligned} \nabla J(P) &= (T^*T + \varepsilon)P - (T^*c^d + \varepsilon P_0) \\ &= T^*(TP - c^d) + \varepsilon(P - P_0) \end{aligned} \quad (12.24)$$

Or, tout minimum P^* de la fonctionnelle J vérifie l'équation d'Euler ([Ciarlet 1990] p. 146) :

$$\nabla J(P^*) = 0 \quad (12.25)$$

Le système adjoint (T, T^*, P) vérifie ainsi la condition d'optimalité :

$$T^*(TP - c^d) + \varepsilon(P - P_0) = 0 \quad (12.26)$$

Remarque: L'équation 12.24 permet de calculer le gradient local de la fonctionnelle à partir des opérateurs directs et adjoints. La résolution du problème inverse ne nécessite pas toujours le calcul de ce gradient. Cependant, nous présentons par la suite une méthode qui propose de s'appuyer sur le calcul du gradient.

12.4 Méthode de résolution

12.4.1 Méthodes de résolution existantes

Les approches possibles permettant la minimisation de la fonctionnelle 12.20, et ainsi vérifier la condition d'optimalité 12.26, sont nombreuses. Dans le cadre de la reconstruction de sources de polluants utilisant une approche par optimisation, [Zheng 2011] en propose une classification :

1. Les méthodes utilisant le gradient. Elles consistent à trouver un minimum de la fonctionnelle à partir de la connaissance du gradient et/ou de la dérivée seconde de celle-ci. Le gradient donne en effet une indication de la direction d'un minimum local. Pour exemples, ces méthodes ont été utilisées par [Yumimoto 2006] pour l'estimation d'émission de monoxyde de carbone en Asie et par [Li 2005] pour estimer les taux d'émission initiaux de COV émanants de matériaux de construction.
2. Les méthodes à recherche de motifs. Ces méthodes n'utilisent pas de calcul du gradient, mais consistent à explorer l'espace des paramètres à partir de paramètres initiaux et selon un motif prédéterminé. A chaque étape de l'algorithme, la fonctionnelle est calculée en différents points et l'on sélectionne le point où la fonctionnelle est la plus faible. Cette méthode est présentée dans [Zheng 2010].
3. Les méthodes de recuit simulé. Il s'agit d'une méthode stochastique dans laquelle à chaque itération des paramètres sont calculés aléatoirement à partir des paramètres de l'itération précédente, et ces nouveaux paramètres sont acceptés ou non suivant une loi de probabilité portant sur les valeurs des fonctionnelles associées à ces jeux paramètres. Cette méthode est exploitée dans [Thompson 2006] pour la localisation d'une source de gaz dans un désert.

4. Les algorithmes génétiques. Ces méthodes s'inspirent des mécanismes génétiques permettant l'évolution du vivant. Chaque jeu de paramètres est l'équivalent d'un patrimoine génétique et à chaque itération de l'algorithme de nouveaux jeux de paramètres sont calculés selon des règles de sélection, de transmission et de mutations jusqu'à ce que la "population" de paramètres soit optimisée. Un exemple d'utilisation d'algorithme génétique pour la localisation de sources peut être trouvé dans [Allen 2007].

Ces méthodes peuvent être subdivisées en deux catégories : les méthodes locales (1 et 2) et les méthodes globales (3 et 4). Si les algorithmes utilisant le gradient permettent de trouver un minimum local proche du point de départ initial, les méthodes globales permettent de couvrir une large gamme de valeurs de paramètres et sont ainsi davantage capables de trouver un minimum global du problème, au prix de calculs généralement plus importants.

Nous nous appuyerons par la suite sur une méthode de résolution utilisant le gradient, à savoir la méthode du gradient conjugué à pas optimal que nous exposerons plus tard.

12.4.2 Méthode du gradient

La méthode du gradient est une méthode itérative qui consiste, à partir d'un jeu de paramètres initial \mathbf{P}^0 , de s'approcher d'une solution du problème (12.25) en suivant la direction de descente indiquée par le gradient local de la fonctionnelle $-\nabla J(\mathbf{P}^n)$. Ainsi, à chaque itération, de nouveaux paramètres plus pertinents sont calculés de sorte que :

$$\mathbf{P}^{n+1} = \mathbf{P}^n - \rho^n \nabla J(\mathbf{P}^n) \quad (12.27)$$

où ρ^n est un réel appelé "pas de descente" à l'itération n . Une solution exacte est atteinte lorsque les variables de contrôle \mathbf{P} annulent le gradient, ou approchée lorsque la norme du gradient est suffisamment faible (inférieur à une valeur à définir).

On rappelle que le gradient peut être calculé à partir des opérateurs direct et adjoint par la relation :

$$\nabla J(\mathbf{P}^n) = T^*(T\mathbf{P}^n - \mathbf{c}^d) + \varepsilon(\mathbf{P}^n - \mathbf{P}_0) \quad ((12.24))$$

12.4.3 Méthode du gradient conjugué à pas optimal

La méthode du gradient conjugué est similaire à la méthode du gradient, mais la direction de descente utilisée est différente. Plutôt que le gradient, on utilise le gradient conjugué :

$$\mathbf{d}^n = \nabla J(\mathbf{P}^n) + \frac{\|\nabla J(\mathbf{P}^n)\|_{\mathcal{U}}^2}{\|\nabla J(\mathbf{P}^{n-1})\|_{\mathcal{U}}^2} \mathbf{d}^{n-1} \quad (12.28)$$

$$\mathbf{d}^0 = \nabla J(\mathbf{P}^0) \quad (12.29)$$

Ces directions de descente sont toutes orthogonales entre elles, et dans le cas où la fonctionnelle est quadratique, on démontre qu'il existe un pas optimal qui permet de minimiser directement la fonctionnelle selon cette direction \mathbf{d}^n ([Ciarlet 1990] p.199) :

$$\begin{aligned} \rho_{\text{opt}}^n &= \inf_{\rho} J(\mathbf{P}^n - \rho \mathbf{d}^n) \\ &= \frac{(\nabla J(\mathbf{P}^n), \mathbf{d}^n)_{\mathcal{U}}}{((T^*T + \varepsilon)\mathbf{d}^n, \mathbf{d}^n)_{\mathcal{U}}} \end{aligned} \quad (12.30)$$

Pour des paramètres de taille finie, l'algorithme converge en un nombre fini de pas égal à la dimension du paramètre de plus grande dimension. Ainsi, si un paramètre de contrôle est une fonction, il existe une infinité de directions orthogonales, et donc l'algorithme n'annulera jamais le gradient. Cependant, cette méthode converge plus rapidement que la méthode du gradient simple. Le nouveau jeu de paramètre est alors :

$$P^{n+1} = P^n - \rho_{\text{opt}}^n d^n \quad (12.31)$$

12.4.4 Résumé de l'algorithme de résolution

Si la concentration est linéaire par rapport aux paramètres, alors la fonctionnelle J définie par l'équation (12.17) est quadratique et l'on peut résoudre le problème (12.25) par application de l'algorithme du gradient conjugué à pas optimal dont une représentation graphique est montrée en figure 12.2. Dans cette figure, le critère d'arrêt porte sur la norme du gradient ; on considère que l'équation d'Euler est satisfaite lorsque cette norme est inférieure à un petit nombre ε choisi arbitrairement.

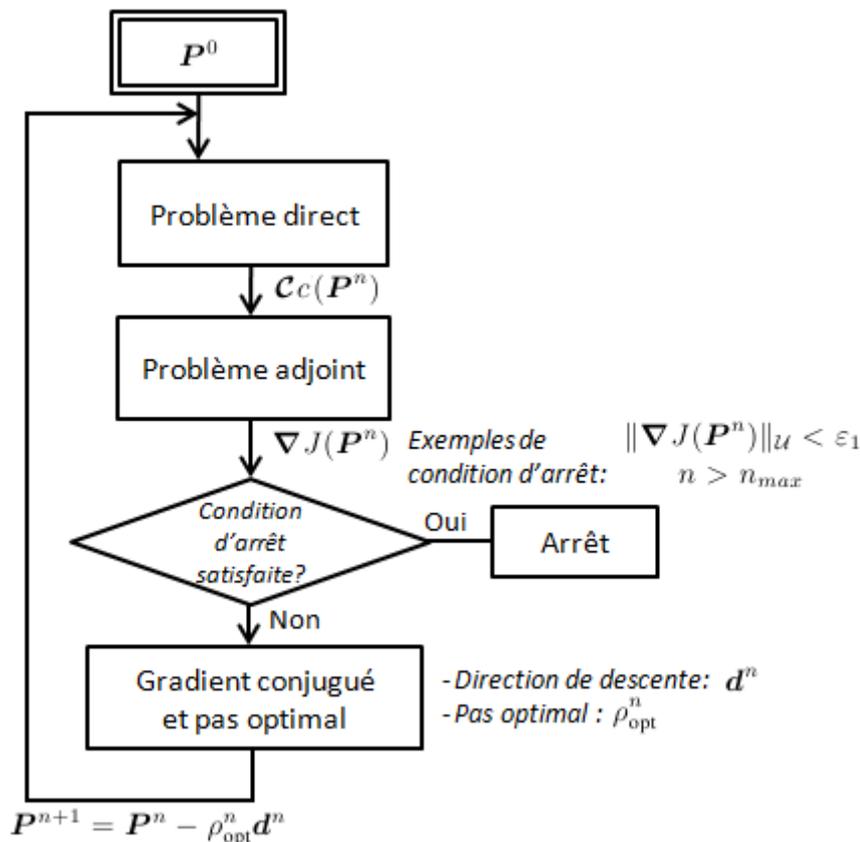


FIGURE 12.2 – Algorithme du gradient conjugué à pas optimal fondé sur la résolution du problème adjoint permettant le calcul du gradient

12.5 Modélisation de la mesure des micro-chromatographes

On rappelle que l'on note $c^d = \{c_k^d(t)\}_{k=1}^N$ le vecteur des N fonctions du temps fournies par chacun des capteurs, et $\vec{x}^d = \{\vec{x}_k\}_{k=1}^N$ les positions respectives de ces derniers. Ces fonctions

appartiennent à l'espace des mesures, noté \mathcal{M} . A cet espace, on associe également l'opérateur d'observation \mathcal{C} qui à un élément de l'espace d'état \mathcal{V} associe un élément de l'espace des mesures \mathcal{M} et tel qu'il modélise le processus de mesure du capteur.

Un opérateur d'observation usuel est le suivant :

$$\mathbf{v}(t) = \mathcal{C}c(\vec{x}, t) = \int_{\Omega} c(\vec{x}, t)\psi(\vec{x})dx \quad c \in \mathcal{V}, \mathbf{v} \in \mathcal{M} \quad (12.32)$$

où $\psi(\vec{x}) = \{\psi_k(\vec{x})\}_1^N \in L^1(\Omega)^N$ tel que $\int_{\Omega} \psi_k dx = 1 \quad \forall k \in \llbracket 1, N \rrbracket$, et où l'espace de mesure considéré est :

$$\mathcal{M} = L^2([0, T])^N \quad (12.33)$$

pour lequel on définit le produit scalaire :

$$(u, v)_{\mathcal{M}} = \sum_{k=1}^N \int_0^T u_k v_k dt \quad (12.34)$$

Les fonctions ψ_k modélisent le champ d'action du capteur k . Par exemple, une mesure ponctuelle peut être modélisée par :

$$\psi_k(\vec{x}) = \delta_{\Omega}(\vec{x}_k) \quad (12.35)$$

où δ_{Ω} est la fonction Dirac dans Ω . En pratique on préfère choisir des fonctions plus régulières centrées autour des capteurs, telles que des fonctions Gaussiennes :

$$\psi_k(\vec{x}) = \alpha_k e^{-\frac{(\vec{x}-\vec{x}_k)^2}{2r_k^2}} \quad (12.36)$$

où r_k représente le rayon moyen de mesure du capteur k et où α_k est un coefficient de normalisation.

On peut également définir d'autres opérateurs d'observation permettant de modéliser les différents modes d'action d'un chromatographe, tel que :

- Mesure continue mais retardée. Le temps de traversée des polluants dans la colonne entraîne un retard τ entre la prise d'échantillon et la mesure effective. Pour un gaz donné, ce retard τ correspond au minimum au temps d'éluion du pic de séparation correspondant à ce gaz. On a dans ce cas :

$$(\mathcal{C}c)(t) = \int_{\Omega} c(\vec{x}, t - \tau)\psi(\vec{x})dx \quad t \geq \tau \quad (12.37)$$

Le décalage temporel est aisé à implémenter dans les codes de calcul car cela revient à effectuer un décalage d'indice temporel. Il faudra en effet tenir compte dans les calculs que la mesure issue à un temps t donnée correspond à une concentration mesurée au temps $t - \tau$.

- Mesures espacées en temps. Les mesures sont effectuées à un intervalle de temps τ' plus large que le pas de temps de la simulation. C'est le cas lorsque l'on effectue des injections en M-séquence ; le temps de mesure est plus long que celui d'une injection simple car il faut atteindre le régime périodique pour pouvoir traiter le signal. L'opérateur d'observation, prenant en compte le retard τ' , est alors :

$$(\mathcal{C}c)(i) = \left\{ \int_{\Omega} c(\vec{x}, (i-1)\tau')\psi(\vec{x})dx \right\}_{i=1}^{T/\tau'} \quad (12.38)$$

L'observation a lieu tous les temps $i\tau'$.

- Moyenne glissante. Telle qu'il serait possible de l'obtenir avec une injection en M-séquence continue. Un opérateur d'observation serait alors :

$$(\mathcal{C}c)(t) = \frac{1}{\tau_m} \int_{(t-\tau_m)}^t \int_{\Omega} c(\vec{x}, t') \boldsymbol{\psi}(\vec{x}) dx dt' \quad t \geq \tau_m \quad (12.39)$$

où τ_m est la période d'une M-séquence.

- Préconcentration. La préconcentration effectue une opération d'intégration de la concentration sur la période de préconcentration τ_p , de sorte qu'en tenant compte du décalage temporel τ dû au temps d'élution du polluant hors de la colonne, on a :

$$(\mathcal{C}c) = \left\{ \int_{(i-1)(\tau_p+\tau)}^{(i-1)(\tau_p+\tau)+\tau_p} \int_{\Omega} c(\vec{x}, t') \boldsymbol{\psi}(\vec{x}) dx dt' \right\}_{i=1}^{T/(\tau_p+\tau)} \quad (12.40)$$

Reconstruction de sources

13.1 Avant-propos : difficulté de reconstruction d'une source quelconque sans information *a priori*

Reconstruire une source alors que l'on ne dispose d'aucune information sur celle-ci est un problème très difficile voire impossible à résoudre. Lorsqu'un polluant est détecté au niveau d'un capteur, on ne sait pas *a priori* à quel temps ce dernier a été émis, ni quel chemin celui-ci a emprunté. On peut trouver un grand nombre de sources possibles ayant une forme et une intensité particulière pouvant engendrer les données enregistrées.

Il est donc primordial de disposer et d'utiliser toute l'information disponible. Cette information est aussi bien constituée des données recueillies par les capteurs que l'information que l'on connaît par avance sur le placement ou l'intensité d'émission de la source. C'est par exemple la raison pour laquelle les sciences atmosphériques font appel à des techniques d'assimilation de données prenant en compte les données géophysiques, la météo et les incertitudes liés aux caractéristiques mal connues de la source [Bocquet 2008].

Dans ce chapitre, nous présentons la résolution de problèmes inverses pour la reconstruction de sources de polluants par la méthode exposée au chapitre précédent, et dans le cas où l'on possède une information *a priori* sur le placement des sources. Nous considérons deux cas : un cas simple où l'on connaît l'emplacement de la source mais on ne connaît pas l'évolution temporelle de son intensité et en le cas où l'on exploite une projection modale de la source sur quelques modes d'une base engendrant l'espace.

13.2 Reconstruction de l'intensité d'une source

13.2.1 Problème et définitions

On rappelle le modèle direct de diffusion-advection instationnaire étudié, dont la solution $c(\vec{x}, t)$ est définie dans l'espace d'état $\mathcal{V} = L^2(\Omega \times [0, T])$:

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})c - D\Delta c = s & \Omega \times [0, T] \\ D\vec{\nabla}c \cdot \vec{n} = 0 & \partial\Omega \times [0, T] \\ c(\vec{x}, 0) = c_0(\vec{x}) & \Omega \end{cases} \quad ((11.20))$$

Dans le cas où l'on connaît déjà l'emplacement et la forme de la source mais on ignore l'évolution temporelle de son intensité, alors on peut écrire $s(\vec{x}, t) = \sigma(t)s'(\vec{x})$ où $\sigma \in L^2([0, T])$ est

l'intensité inconnue et $s' \in L^2(\Omega)$ une fonction connue. Le problème 11.20 devient alors :

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})c - D\Delta c = \sigma s' & \Omega \times [0, T] \\ D\vec{\nabla}c \cdot \vec{n} = 0 & \partial\Omega \times [0, T] \\ c(\vec{x}, 0) = c_0(\vec{x}) & \Omega \end{cases} \quad (13.1)$$

On cherche alors à déterminer l'intensité $\sigma(t)$ du problème 13.1 sur l'espace de contrôle $\mathcal{U} = L^2([0, T])$ auquel on associe le produit scalaire :

$$(u, v)_{\mathcal{U}} = \int_0^T u(t)v(t)dt \quad \forall u, v \in \mathcal{U} \quad (13.2)$$

Nous cherchons alors $\sigma \in \mathcal{U}$ tel que :

$$\sigma \in \mathcal{U}, J(\sigma) = \inf_{\sigma' \in \mathcal{U}} J(\sigma') \quad (13.3)$$

où la fonctionnelle J considérée est :

$$J(\sigma) = \frac{1}{2} \|\mathcal{C}(c(\vec{x}, t; \sigma)) - \mathbf{c}^d(t)\|_{\mathcal{M}}^2 + \frac{\varepsilon}{2} \|\sigma\|_{\mathcal{U}}^2 \quad (13.4)$$

avec

$$\mathcal{C}c(\vec{x}, t) = \int_{\Omega} c(\vec{x}, t)\psi(\vec{x})dx \quad (13.5)$$

Ce cas correspond à l'utilisation d'un capteur fournissant une mesure directe, sans décalage temporel.

13.2.2 Equation de sensibilité

On considère une petite variation d'intensité de la source $\delta\sigma$, telle que $\tilde{\sigma} = \sigma + \delta\sigma$, qui entraîne une variation de concentration δc telle que $c(\sigma + \delta\sigma) = c(\sigma) + \delta c(\delta\sigma)$. On notera $\tilde{c} = c(\sigma + \delta\sigma)$. La grandeur \tilde{c} vérifie alors les équations :

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\tilde{c} - D\Delta\tilde{c} = \tilde{\sigma}s'(\vec{x}) & \Omega \times [0, T] \\ D\vec{\nabla}\tilde{c} \cdot \vec{n} = 0 & \partial\Omega \times [0, T] \\ \tilde{c}(\vec{x}, 0) = c_0(\vec{x}) & \Omega \end{cases} \quad (13.6)$$

L'écart δc vérifie alors l'équation suivante, appelée équation de sensibilité, obtenue en soustrayant l'équation 13.1 à l'équation 13.6 :

$$\begin{cases} \frac{\partial \delta c}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\delta c - D\Delta\delta c = \delta\sigma s' & \Omega \times [0, T] \\ D\vec{\nabla}\delta c \cdot \vec{n} = 0 & \partial\Omega \times [0, T] \\ \delta c(\vec{x}, 0) = 0 & \Omega \end{cases} \quad (13.7)$$

13.2.3 Détermination du gradient par le problème adjoint

La formule de Taylor au premier ordre permet d'exprimer le gradient de la fonctionnelle :

$$J(\sigma + \delta\sigma) - J(\sigma) = (\nabla J(\sigma), \delta\sigma)_{\mathcal{U}} + O(\|\delta\sigma\|^2) \quad (13.8)$$

On rappelle les notations $\tilde{\sigma} = \sigma + \delta\sigma$ et $\tilde{c} = c + \delta c$. Pour un $\delta\sigma$ infinitésimal, on peut écrire :

$$\begin{cases} \tilde{\sigma} - \sigma = \delta\sigma \\ \tilde{\sigma} + \sigma \simeq 2\sigma \end{cases} \quad (13.9)$$

En remarquant les propriétés suivantes :

$$\begin{cases} \|w - u\|_{\mathcal{M}}^2 - \|v - u\|_{\mathcal{M}}^2 = 2(v - w, u)_{\mathcal{M}} + (w - v, v + w)_{\mathcal{M}} \\ \|u + v\|_{\mathcal{M}}^2 - \|u\|_{\mathcal{M}}^2 = 2(u, v)_{\mathcal{M}} + \|v\|_{\mathcal{M}}^2 \\ (u, v)_{\mathcal{U}} + (u, w)_{\mathcal{U}} = (u, v + w)_{\mathcal{U}} \end{cases} \quad (13.10)$$

on a alors :

$$\begin{aligned} J(\sigma + \delta\sigma) - J(\sigma) &= \frac{1}{2} \left\| \int_{\Omega} \tilde{c}\psi dx - \mathbf{c}^d \right\|_{\mathcal{M}}^2 - \frac{1}{2} \left\| \int_{\Omega} c\psi dx - \mathbf{c}^d \right\|_{\mathcal{M}}^2 \\ &\quad + \frac{\varepsilon}{2} \|\sigma + \delta v\|_{\mathcal{U}}^2 - \frac{\varepsilon}{2} \|\sigma\|_{\mathcal{U}}^2 \\ &= \left(\int_{\Omega} (\tilde{c} - c)\psi dx, -\mathbf{c}^d \right)_{\mathcal{M}} + \frac{1}{2} \left(\int_{\Omega} (\tilde{c} - c)\psi dx, \int_{\Omega} (\tilde{c} + c)\psi dx \right)_{\mathcal{M}} \\ &\quad + \varepsilon(\sigma, \delta\sigma)_{\mathcal{U}} + \frac{\varepsilon}{2} \|\delta\sigma\|_{\mathcal{U}}^2 \\ &\simeq \left(\int_{\Omega} \delta c \psi dx, -\mathbf{c}^d \right)_{\mathcal{M}} + \left(\int_{\Omega} \delta c \psi dx, \int_{\Omega} c \psi dx \right)_{\mathcal{M}} + \varepsilon(\sigma, \delta\sigma)_{\mathcal{U}} \\ &\simeq \left(\int_{\Omega} \delta c \psi dx, \int_{\Omega} c \psi dx - \mathbf{c}^d \right)_{\mathcal{M}} + \varepsilon(\sigma, \delta\sigma)_{\mathcal{U}} \end{aligned} \quad (13.11)$$

or

$$\begin{aligned} \left(\int_{\Omega} \delta c \psi dx, \int_{\Omega} c \psi dx - \mathbf{c}^d \right)_{\mathcal{M}} &= \sum_{k=1}^N \int_0^T \left(\int_{\Omega} \delta c \psi_k dx \right) \left(\int_{\Omega} c \psi_k dx - c_k^d \right) dt \\ &= \sum_{k=1}^N \int_0^T \int_{\Omega} \left(\int_{\Omega} c \psi_k dx - c_k^d \right) \delta c \psi_k dx dt \\ &= \left(\sum_{k=1}^N \left(\int_{\Omega} c \psi_k dx - c_k^d \right) \psi_k, \delta c \right)_{\mathcal{V}} \end{aligned} \quad (13.12)$$

donc

$$J(\sigma + \delta\sigma) - J(\sigma) \simeq \left(\sum_{k=1}^N \left(\int_{\Omega} c \psi_k dx - c_k^d \right) \psi_k, \delta c \right)_{\mathcal{V}} + \varepsilon(\sigma, \delta\sigma)_{\mathcal{U}} \quad (13.13)$$

Ainsi, on obtient d'après les équations 13.8 et 13.13 :

$$\left(\sum_{k=1}^N \left(\int_{\Omega} c \psi_k dx - c_k^d \right) \psi_k, \delta c \right)_{\mathcal{V}} \simeq (\nabla J(s) - \varepsilon s, \delta s)_{\mathcal{U}} \quad (13.14)$$

Par ailleurs, exprimons la formulation variationnelle de l'équation de sensibilité (13.7) suivante :

$$\int_0^T \int_{\Omega} \left(\frac{\partial \delta c}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \delta c - D \Delta \delta c \right) p^* dx dt = \int_0^T \int_{\Omega} \delta \sigma s' p^* dx dt \forall p^* \in H^1 \quad (13.15)$$

Considérons les termes de 13.15 séparément et effectuons des intégrations par parties. On obtient :

$$\begin{aligned} \int_0^T \int_{\Omega} \frac{\partial \delta c}{\partial t} p^* dx dt &= - \int_0^T \int_{\Omega} \frac{\partial p^*}{\partial t} \delta c dx dt + \int_{\Omega} [\delta c p^*]_0^T dx \\ &= - \int_0^T \int_{\Omega} \frac{\partial p^*}{\partial t} \delta c dx dt + \int_{\Omega} \delta c(T) p^*(T) dx \end{aligned} \quad (13.16)$$

$$\begin{aligned} \int_0^T \int_{\Omega} (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \delta c p^* dx dt &= - \int_0^T \int_{\Omega} ((\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) p^* + p^* (\vec{\nabla} \cdot \vec{u})) \delta c dx dt + \int_0^T \int_{\partial \Omega} \vec{u} \cdot \vec{n} p^* \delta c dx dt \\ &= - \int_0^T \int_{\Omega} (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) p^* \delta c dx dt + \int_0^T \int_{\partial \Omega} \vec{u} \cdot \vec{n} p^* \delta c dx dt \end{aligned} \quad (13.17)$$

$$\begin{aligned} - \int_0^T \int_{\Omega} D \Delta \delta c p^* dx dt &= - \int_0^T \int_{\Omega} D \Delta p^* \delta c dx dt - \int_0^T \int_{\partial \Omega} D \vec{\nabla} \delta c \cdot \vec{n} p^* dx dt + \int_0^T \int_{\partial \Omega} D \vec{\nabla} p^* \cdot \vec{n} \delta c dx dt \\ &= - \int_0^T \int_{\Omega} D \Delta p^* \delta c dx dt + \int_0^T \int_{\partial \Omega} D \vec{\nabla} p^* \cdot \vec{n} \delta c dx dt \end{aligned} \quad (13.18)$$

Si l'on choisit p^* comme solution du problème suivant :

$$\begin{cases} - \frac{\partial p^*}{\partial t} - (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) p^* - D \Delta p^* &= \sum_{k=1}^N \left(\int_{\Omega} c(\sigma) \psi_k dx - c_k^d \right) \psi_k & \Omega \times [0, T] \\ (D \vec{\nabla} p^* + \vec{u} p^*) \cdot \vec{n} &= 0 & \partial \Omega \times [0, T] \\ p^*(T) &= 0 & \Omega \end{cases} \quad (13.19)$$

et considérant les égalités ci-dessus, alors l'équation 13.15 devient :

$$\int_0^T \int_{\Omega} \left(- \frac{\partial p^*}{\partial t} - (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) p^* - D \Delta p^* \right) \delta c dx dt = \int_0^T \int_{\Omega} \delta \sigma s' p^* dx dt \quad (13.20)$$

ou en termes de produits scalaires :

$$\left(- \frac{\partial p^*}{\partial t} - (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) p^* - D \Delta p^*, \delta c \right)_{\mathcal{V}} = \left(\int_{\Omega} s' p^* dx, \delta \sigma \right)_{\mathcal{U}} \quad (13.21)$$

Rappelons l'équation 13.14 :

$$\left(\sum_{k=1}^N \left(\int_{\Omega} c \psi_k dx - c_k^d \right) \psi_k, \delta c \right)_{\mathcal{V}} = (\nabla J(\sigma) - \varepsilon \sigma, \delta \sigma)_{\mathcal{U}} \quad ((13.14))$$

En identifiant les différents termes des équations 13.21 et 13.14, on obtient :

$$\nabla J(\sigma) = \int_{\Omega} s' p^* dx + \varepsilon \sigma \quad (13.22)$$

La condition d'Euler sur le minimum de J s'écrit donc :

$$\int_{\Omega} s' p^* dx + \varepsilon \sigma = 0 \quad (13.23)$$

Le gradient de la fonctionnelle s'obtient donc en résolvant le problème 13.19, appelé problème adjoint et où p^* est appelé état adjoint. On remarque par ailleurs que ce problème adjoint a la même structure que le problème direct, avec les différences suivantes :

- Le modèle est rétrograde en temps. Les termes de vitesse et de dérivée temporelle sont de signe opposé par rapport au modèle direct.
- Le terme de source correspond à l'écart entre les mesures et la sortie du modèle direct.
- Présente un terme supplémentaire faisant apparaître la vitesse.
- La condition finale est nulle.

Le fait que la condition finale soit nulle dans ce problème est important, car cela implique qu'au temps final, le gradient de la fonctionnelle est également proche de zéro (au terme faisant apparaître ε près). Cela a pour conséquence qu'il ne sera pas possible de reconstruire une valeur finale de σ différente de la valeur finale de la fonction σ^0 choisie comme état initial de l'algorithme de minimisation. Cette contrainte peut être évitée en adaptant les espaces de résolution et leurs produits scalaires associés [Bourquin 2011].

Ce problème peut être résolu par méthode des éléments finis de manière analogue à ce qui est explicité en section 11.3. L'algorithme de minimisation mis en œuvre permet de déterminer le triplet (c, p^*, σ) vérifiant les équations 13.1, 13.19 et 13.23 respectivement.

Remarque: L'expression du modèle adjoint dépend de l'opérateur d'observation, décrivant le comportement du capteur considéré. Le calcul de cette expression peut alors nécessiter d'autres hypothèses et/ou la définition d'un produit scalaire plus adapté que pour l'exemple étudié ici.

13.2.4 Application numérique

Dans l'exemple que nous présentons, nous résolvons le problème en considérant trois lots de capteurs différents : un lot de 3 capteurs, un lot de 6 capteurs, et un lot de 9 capteurs. Ces configurations sont illustrées en figure 13.1.

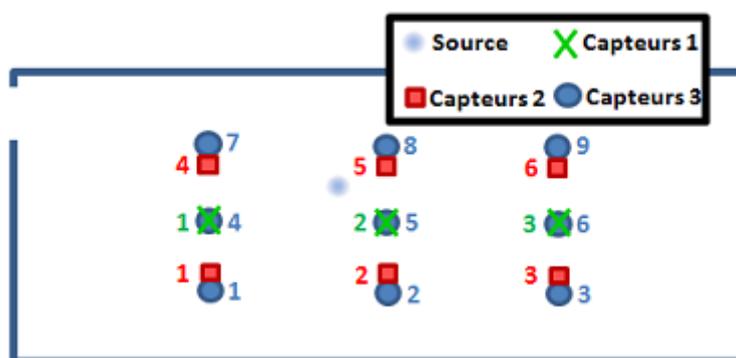


FIGURE 13.1 – Différentes configurations de placement de capteurs pour des lots de 3 (croix), 6 (carrés) et 9 capteurs (ronds) (on rappelle que la pièce fait 6,5m par 2,5m)

Nous considérons une source ayant la même composante spatiale que la source décrite dans l'exemple de la 149, c'est-à-dire une source de forme gaussienne, de 5cm de diamètre et placée proche du centre de la pièce. L'écoulement utilisé est calculé par résolution des équations de Navier-Stokes instationnaires, de manière analogue à l'exemple de la figure 11.4. On utilise un

maillage de 10000 noeuds, une vitesse d'écoulement d'entrée maximale de $u_m = 0.05m/s$, un coefficient de diffusion de $10^{-4}m^2/s$, un pas de temps de $dt = 60s$, un temps final $T = 100min$ et un paramètre de régularisation de $\varepsilon = 10^{-7}$.

Remarque: Le pas de temps correspond au temps de mesure moyen d'un micro-chromatographe. Ce large pas de temps introduit des erreurs, et l'utilisation d'un pas de temps plus faible s'avère préférable. Cependant, la durée de mesure est un paramètre incompressible inhérent à la nature du capteur, et que celui-ci n'est pas capable de "voir" les variations dont le temps caractéristique est inférieur à la durée de la mesure. En pratique, si l'on souhaite diminuer le pas de temps de simulation, des mesures fictives peuvent être simulées par interpolation des mesures réelles, ce que nous ne traitons pas ici. Il se pose dans ce cas le problème de savoir comment interpoler au mieux ces mesures.

13.2.4.1 Cas numéro 1 : source à variation temporelle lente

L'intensité de la source σ que nous cherchons à reconstruire est dans cet exemple la même que dans l'exemple de la page 149, c'est-à-dire tel que :

$$\sigma(t) = 50\sin^2\left(2\pi\frac{t}{T}\right) \quad (13.24)$$

de sorte que celle-ci présente deux pics d'émission "arrondis" de 50ppm/s à $T/4$ et $3T/4$ (cf. figure 13.3). Les données des capteurs sont simulées à partir de la résolution de l'équation de diffusion-advection en utilisant la source $\sigma(t)$ exacte et l'opérateur d'observation. Pour le lot 2 comprenant 6 capteurs, ces mesures sont représentées en figure 13.2 pour un pas de temps de $\delta t = 1min$.

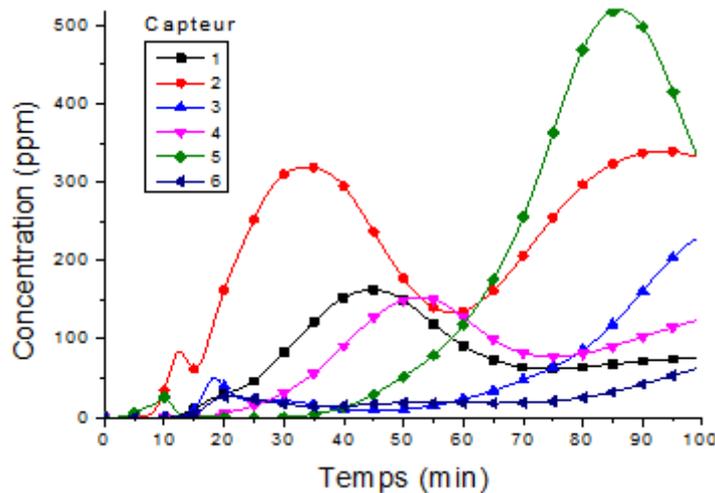


FIGURE 13.2 – Mesures simulées pour le lot 2 de 6 capteurs

Les variations temporelles que l'on observe sur la figure 13.2 témoignent à la fois de la variabilité d'émission de la source, mais également des effets d'entraînement des polluants par les mouvements d'air.

La figure 13.3 montre la reconstruction de l'intensité de la source au cours de itérations de l'algorithme de reconstruction pour le lot de 3 capteurs.

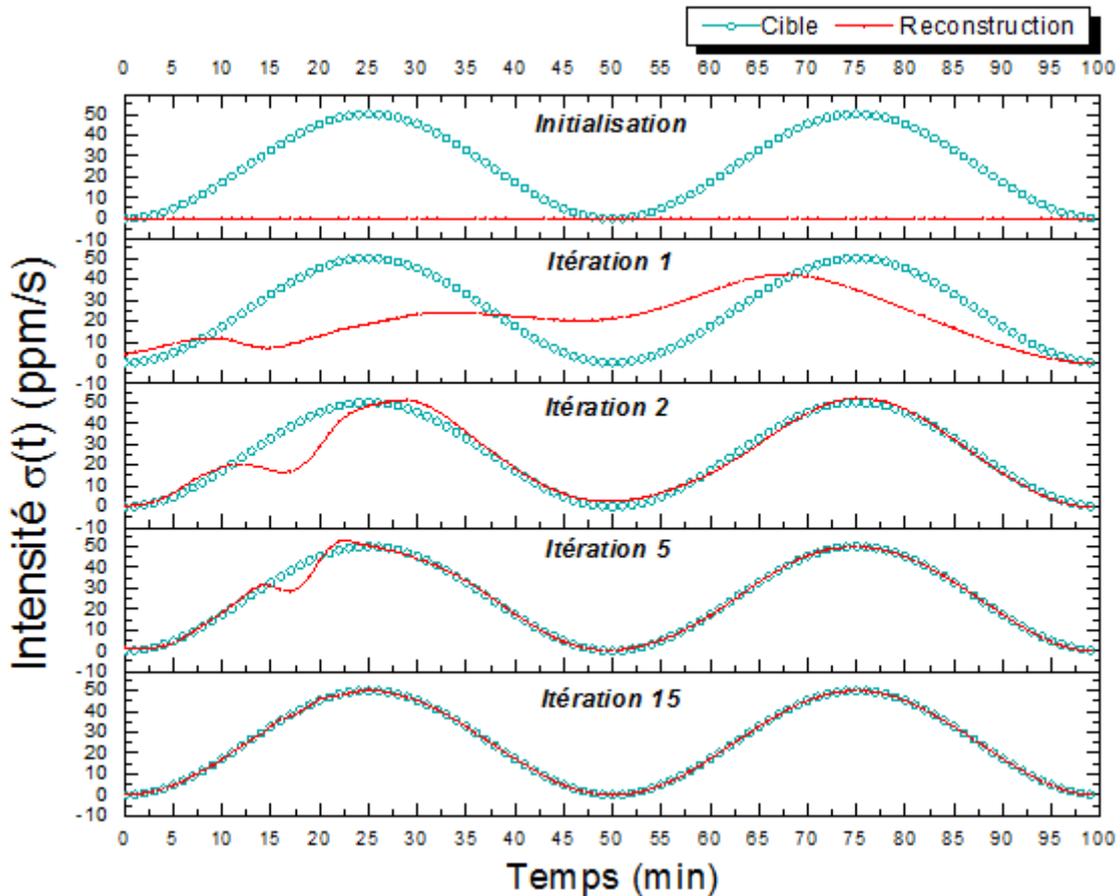


FIGURE 13.3 – Reconstruction de l'intensité de la source $\sigma_n(t)$ au cours des itérations n de l'algorithme de reconstruction pour le cas du lot 1 comprenant 3 capteurs.

A partir de la supposition initiale ($\sigma_0(t) = 0$), on se rapproche petit à petit de la fonction σ exacte (cible), que l'on notera σ^* . Dès l'itération 2, on observe que les deux pics caractéristiques sont déjà reconnaissables. On peut mesurer la précision de la reconstruction à l'itération n grâce au calcul de l'erreur relative sur la source $\varepsilon_\sigma(n)$, telle que :

$$\varepsilon_\sigma(n) = \frac{\|\sigma^* - \sigma_n\|_{\mathcal{U}}}{\|\sigma^*\|_{\mathcal{U}}} \quad (13.25)$$

où σ_n est la source reconstruite à l'itération n . La figure 13.4 présente l'évolution de cette erreur au cours des itérations pour les 3 lots de capteurs. Celle-ci décroît rapidement au cours des 30 premières itérations et cette décroissance s'affaiblit ensuite, alors que la fonctionnelle tend à se stabiliser. L'erreur atteint, pour les trois lots de capteurs, une valeur inférieure à 1% au bout d'une quinzaine d'itérations.

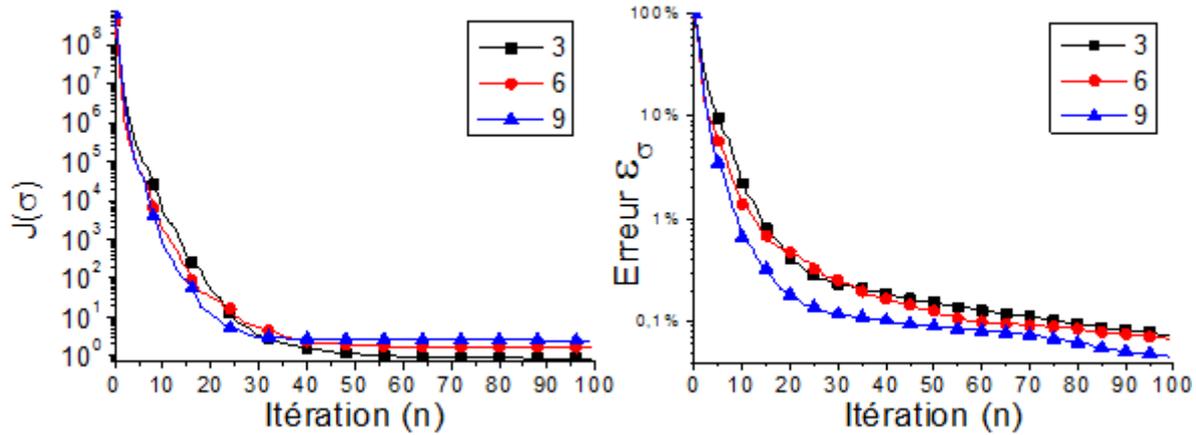


FIGURE 13.4 – Evolution de la fonctionnelle (à gauche) et de l’erreur relative sur la source (à droite) au cours des itérations et pour les lots de 3, 6 et 9 capteurs

Le graphe de gauche de la figure 13.5 représente l’évolution des erreurs sur la concentration et sur la source au cours des itérations. L’erreur sur la concentration ε_c est donnée par :

$$\varepsilon_c = \frac{\|c^* - c_n\|_{\mathcal{V}}}{\|c^*\|_{\mathcal{V}}} \quad (13.26)$$

où $c^* = c(\sigma^*)$ et $c_n = c(\sigma_n)$. Celle-ci décroît de manière similaire à l’erreur sous la source, mais en étant plus faibles de deux ordres de grandeurs. Cela ne paraît pas étonnant puisque la minimisation de la fonctionnelle est fondée sur la minimisation de l’écart entre des concentrations.

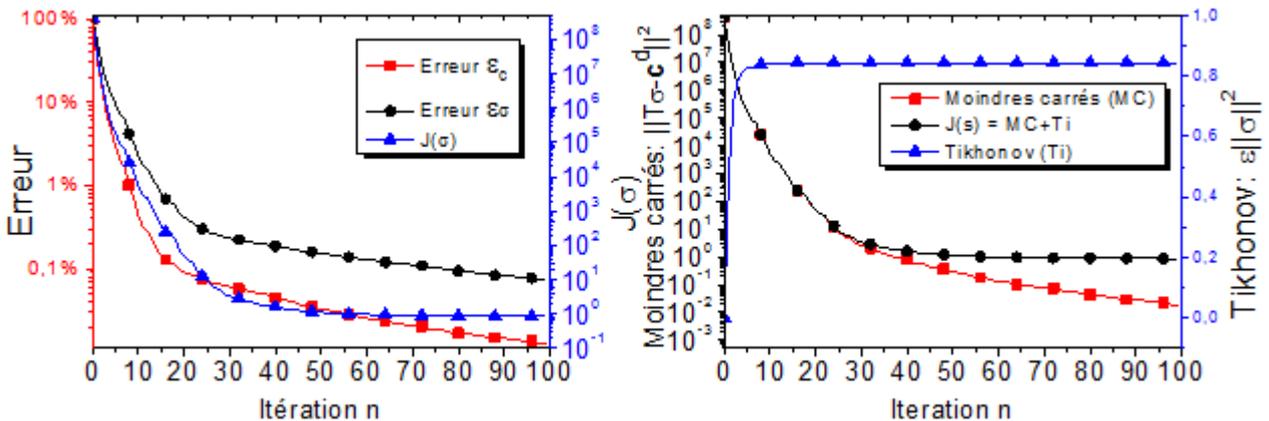


FIGURE 13.5 – Erreurs sur la concentration et sur la source en fonction des itérations (gauche) et évolution des différents termes de la fonctionnelle au cours des itérations (droite) obtenues pour le lot de 6 capteurs

Enfin, l’effet de la régularisation est montré sur le graphe de droite de la figure 13.5. Le terme de Tikhonov $\varepsilon \|\sigma\|^2$ n’a au départ qu’une très faible contribution dans la fonctionnelle jusqu’à ce qu’il atteigne un seuil lorsque l’on s’approche de la solution. La fonctionnelle continue alors à décroître jusqu’à ce que le terme de la régularisation domine sur le terme des moindres carrés $\|T\sigma - c^d\|$.

13.2.4.2 Cas numéro 2 : source à évolution temporelle rapide

On considère cette fois une évolution plus abrupte de la source (voir figure 13.6), telle que :

$$\sigma(t) = \begin{cases} 50 & t \in [T/6, T/3] \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (13.27)$$

Cette évolution rapide implique que la contribution de modes de haute fréquence dans la décomposition de la source reste élevée. La figure 13.6 montre la reconstruction de l'intensité de la source au cours des itérations. On observe une plus grande difficulté de convergence près de la discontinuité. A la 100^{ème} itération, des oscillations apparaissent encore près de celle-ci : il s'agit du phénomène de Gibbs. Cette plus grande difficulté à converger est à interpréter à l'aide de la théorie de la décomposition spectrale introduite au chapitre 12.3.2. Si les composantes basse-fréquence de la solution sont rapidement reconstruites, la reconstruction est plus difficile pour les contributions de haute fréquence.

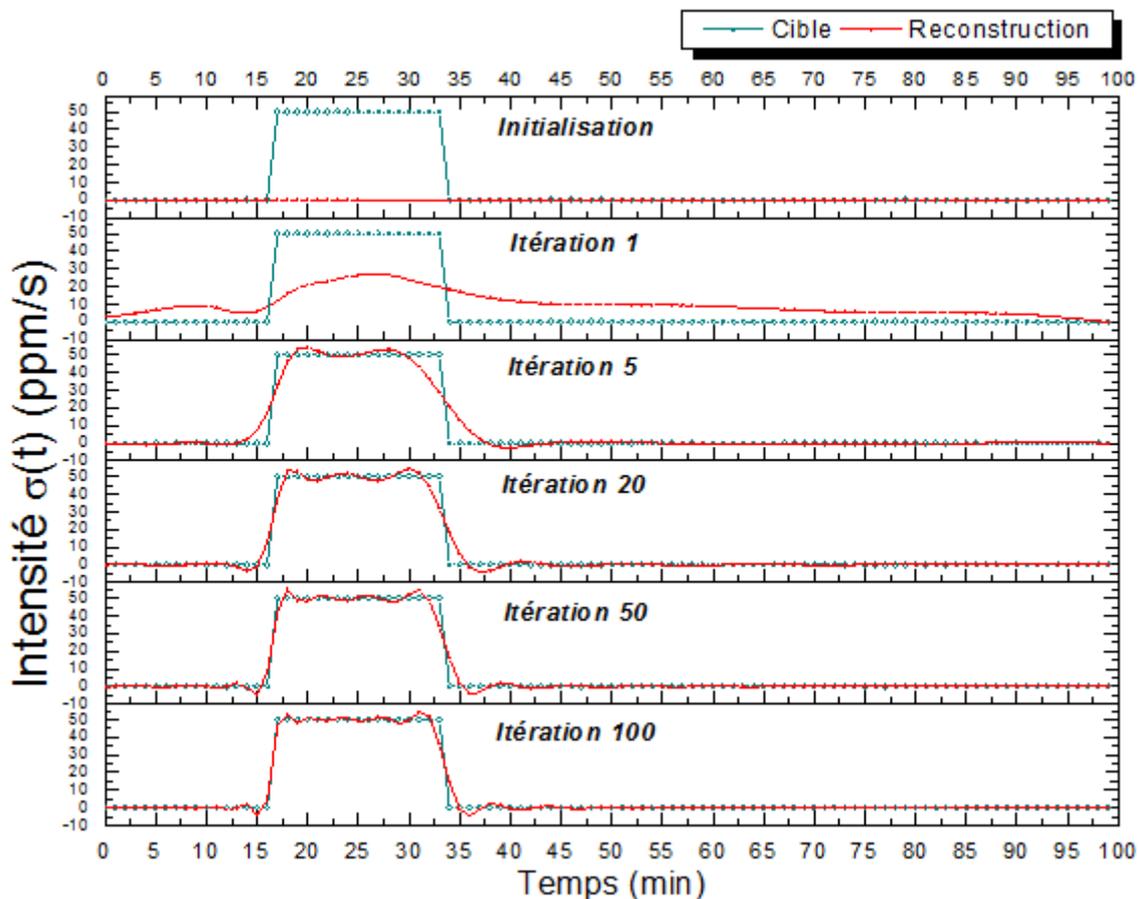


FIGURE 13.6 – Reconstruction de l'intensité de la source $\sigma(t)$ au cours des itérations de l'algorithme de reconstruction pour le cas du lot 1 de 3 capteurs

Comme dans l'exemple précédent, la fonctionnelle décroît fortement lors des 20 premières itérations (figure 13.7). Il en est de même pour l'erreur de reconstruction ε_σ . Le lot qui permet la meilleure reconstruction est le lot de 3 capteurs, ce qui peut paraître surprenant car la quantité d'information correspondante est moindre par rapport aux autres lots. Cela pourrait relever de la question du placement optimal des capteurs, sujet étudié par ailleurs dans [Waeytens 2013].

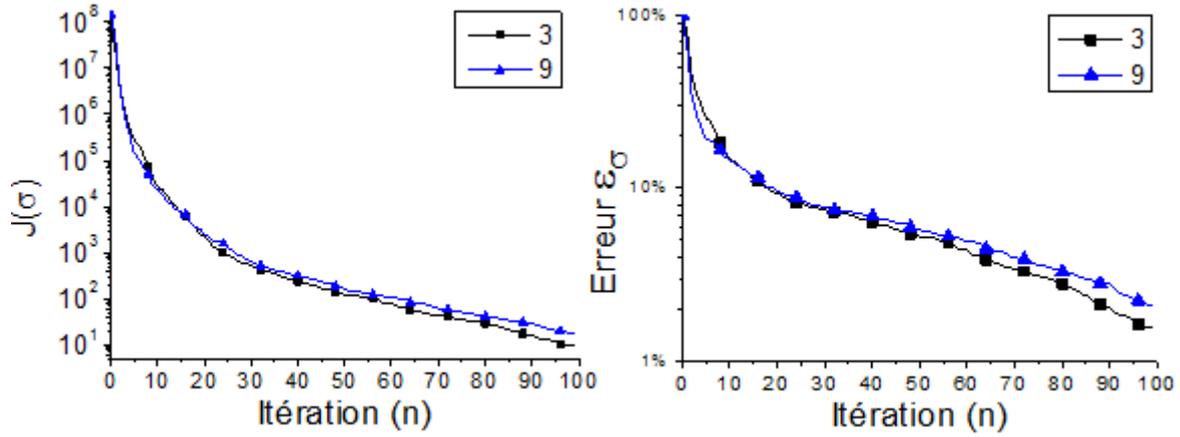


FIGURE 13.7 – Evolution de la fonctionnelle (à gauche) et de l’erreur relative sur la source (à droite) au cours des itérations et pour les lots de 3 et 9 capteurs

13.3 Reconstruction d’une source réduite

Comme nous l’avons vu précédemment, la reconstruction d’une source quelconque est difficile sans *a priori*. Une manière d’apporter de l’information sur la source est de la réduire sur une base spatiale de taille finie, en supposant que cette base puisse décrire la source de manière suffisamment précise. Nous présentons la reconstruction d’une telle source à l’aide de la méthode proposée.

13.3.1 Projection de la source dans une base spatiale orthonormée

Soit $s(\vec{x}, t) \in L^2(\Omega) \times [0, T]$ et ξ une base de \mathcal{U} telle que $\text{span}\{\xi_i\}_{i=1}^\infty = \mathcal{U}$. On peut alors décomposer $s(\vec{x}, t)$ de sorte que :

$$s(\vec{x}, t) = \sum_{i=1}^{\infty} S_i(t) \xi_i(\vec{x}) \quad (13.28)$$

avec

$$S_i(t) = \int_{\Omega} s(\vec{x}, t) \xi_i(\vec{x}) dx \quad (13.29)$$

On propose alors de ne considérer qu’un nombre M fini d’éléments de ξ , et l’on note s_M la projection de s sur les M premiers modes de ξ :

$$s_M(\vec{x}, t) = \sum_{i=1}^M S_i(t) \xi_i(\vec{x}) \quad (13.30)$$

Lorsque la base est choisie de manière adéquate, on a :

$$s_M(\vec{x}, t) \xrightarrow{M \rightarrow \infty} s(\vec{x}, t) \quad (13.31)$$

et cette convergence peut être très rapide. On appellera s_M la source réduite.

Une simplification du problème de reconstruction de la source consiste à chercher un ensemble de M fonctions du temps $S = \{S_i(t)\}_{i=1}^M$ plutôt qu’une unique fonction du temps et de l’espace.

On cherche donc à voir si un nombre faible de modes nous permet d'obtenir une reconstruction correcte de la source.

Remarque: L'approximation de Galerkin utilisée pour la résolution des problèmes par éléments finis consiste déjà à considérer des fonctions, dont fait partie la source, décomposée sur une base de dimension finie. Il s'agira ici de décomposer s sur une autre base de dimension plus faible.

L'utilisation d'une projection dans une base modale est également utilisée dans les techniques de réduction de modèle qui consistent à écrire $c = \sum_{i=1}^M c_i \xi_i$ et à résoudre les problèmes direct et adjoint avec c_i comme inconnue.

13.3.2 Problème et définitions

On considère que la source peut être écrite comme une combinaison linéaire de M modes de la base ξ . Le problème de diffusion advection s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})c - D\Delta c = \sum_{i=1}^M S_i(t)\xi_i(\vec{x}) & \Omega \times [0, T] \\ D\vec{\nabla}c \cdot \vec{n} = 0 & \partial\Omega \times [0, T] \\ c(\vec{x}, 0) = c_0(\vec{x}) & \Omega \end{cases} \quad (13.32)$$

On cherche alors à reconstruire les composantes associées aux modes de ξ , de sorte que la variable de contrôle du problème de contrôle optimal considéré soit $\mathbf{S} = \{S_i(t)\}_{i=1}^M \in \mathcal{U}$. On associe à l'espace de contrôle $\mathcal{U} = L^2([0, T])^M$ le produit scalaire :

$$(u, v)_{\mathcal{U}} = \sum_{i=1}^M \int_0^T u_i v_i dx dt \quad (13.33)$$

Et l'on cherche à minimiser la fonctionnelle $J(\mathbf{S})$ telle que :

$$J(\mathbf{S}) = \frac{1}{2} \|\mathcal{C}c(\mathbf{S}) - \mathbf{c}^d\|_{\mathcal{M}}^2 + \frac{\varepsilon}{2} \|\mathbf{S}\|_{\mathcal{U}}^2 \quad (13.34)$$

13.3.3 Equation de sensibilité

On obtient l'équation de sensibilité par rapport au paramètre \mathbf{S} de manière analogue à ce qui est présenté en section 13.2.2 et en considérant δc comme une petite variation de c autour de $c(\mathbf{S})$ résultant d'une petite variation $\delta \mathbf{S}$ autour de \mathbf{S} , avec $\delta \mathbf{S} = \{\delta S_i\}_{i=1}^M$:

$$\begin{cases} \frac{\partial \delta c}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\delta c - D\Delta \delta c = \sum_{i=1}^M \delta S_i \xi_i & \Omega \times [0, T] \\ D\vec{\nabla} \delta c \cdot \vec{n} = 0 & \partial\Omega \times [0, T] \\ \delta c(\vec{x}, 0) = 0 & \Omega \end{cases} \quad (13.35)$$

13.3.4 Détermination du gradient par le problème adjoint

Le problème adjoint s'écrit :

$$\begin{cases} -\frac{\partial p^*}{\partial t} - (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})p^* - D\Delta p^* = \sum_{k=1}^N \left(\int_{\Omega} c \psi_k dx - c_k^d \right) \psi_k & \Omega \times [0, T] \\ (D\vec{\nabla} p^* + \vec{u} p^*) \cdot \vec{n} = 0 & \partial\Omega \times [0, T] \\ p^*(T) = 0 & \Omega \end{cases} \quad (13.36)$$

Comme précédemment (voir équation 13.14), on a :

$$\left(\sum_{k=1}^N \left(\int_{\Omega} c \psi_k dx - c_k^d \right) \psi_k, \delta c \right)_{\mathcal{V}} \simeq (\nabla J(\mathbf{S}) - \varepsilon \mathbf{S}, \delta \mathbf{S})_{\mathcal{U}} \quad (13.37)$$

et de manière analogue à l'équation 13.21 :

$$\left(-\frac{\partial p^*}{\partial t} - (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) p^* - D \Delta p^*, \delta c \right)_{\mathcal{V}} = \left(\int_{\Omega} p^* \xi dx, \delta \mathbf{S} \right)_{\mathcal{U}} \quad (13.38)$$

d'où l'expression du gradient de la fonctionnelle :

$$\nabla J(\mathbf{S}) = \int_{\Omega} p^* \xi dx + \varepsilon \mathbf{S} \quad (13.39)$$

Remarque: Si l'on considère une base constituée d'un unique mode, le problème se réduit au cas étudié en partie 13.2.

13.3.5 Choix d'une base orthonormée

N'ayant pas d'information *a priori* sur la forme des sources ou leur emplacement, on propose d'utiliser comme base de projection les modes propres du Laplacien qui sont solution du problème :

$$\begin{cases} -\Delta \xi_i = \lambda_i \xi_i & \Omega \\ \xi_i = 0 & \partial\Omega \end{cases} \quad (13.40)$$

Ce problème est un problème de diffusion et ses modes propres correspondants sont dits "modes de la diffusion". Ce choix suppose que les sources sont nulles sur les bords du domaine considéré. La théorie des opérateurs garantit que cette base fournit des approximations convergentes dans L^2 . Ces vecteurs sont orthogonaux entre eux et permettent ainsi d'engendrer l'espace par combinaison linéaire de ces derniers. La figure 13.8 montre la forme de quelques modes ξ_i .

13.3.6 Application numérique

13.3.6.1 Calcul des modes

Quelques modes correspondant au problème aux valeurs propres du Laplacien (équation 13.40) sont représentés en figure 13.8. On remarque que plus l'indice d'un mode est grand, plus celui-ci tend à présenter de fines variations spatiales. On en déduit que plus la source est petite, plus il faudra de modes d'indice élevé pour approximer correctement cette dernière.

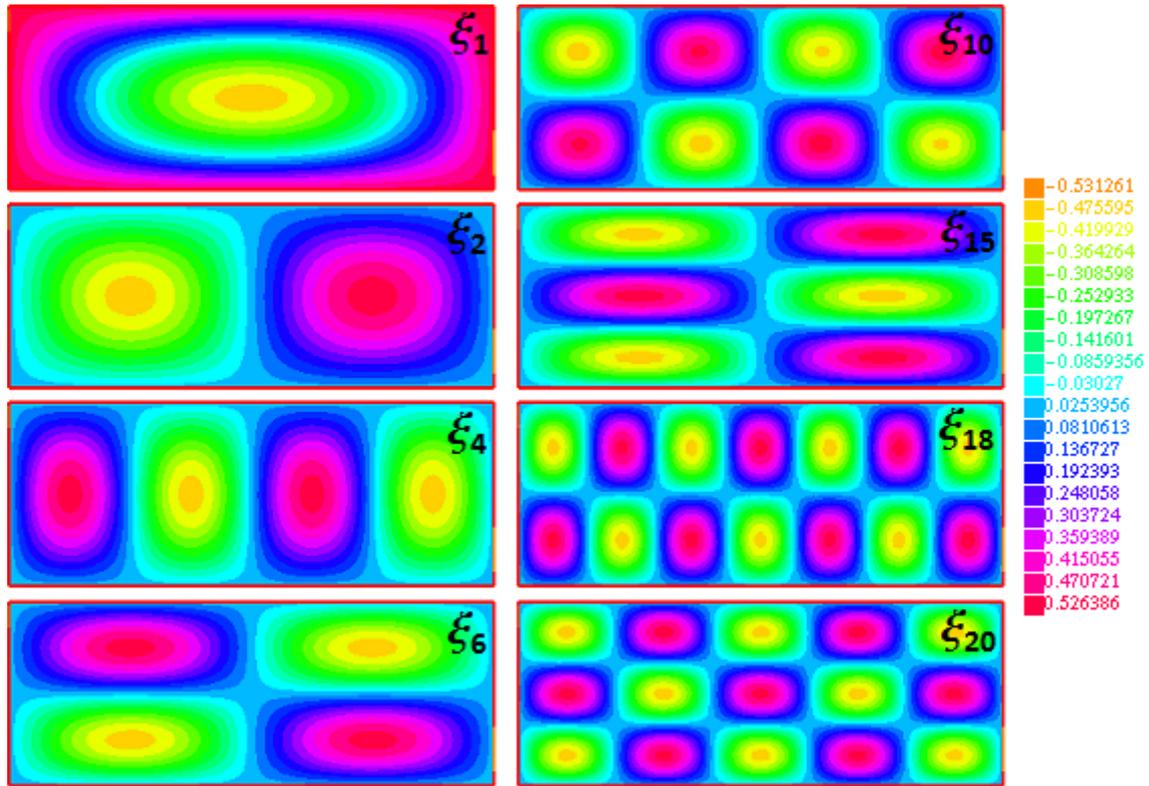


FIGURE 13.8 – Premiers modes utilisés pour l'approximation de la source S

13.3.6.2 Evaluation de l'erreur introduite par la projection de la source

L'intérêt de chercher une solution sur une base de petite taille est de stabiliser le problème et d'apporter de l'information *a priori* sur la source. Pour que la reconstruction soit suffisante, cette base doit pouvoir engendrer une bonne représentation de la source. Nous allons vérifier dans quelle mesure la base construite sur les vecteurs propres du Laplacien permettent de reconstruire une source.

On considère qu'une source $s(\vec{x}, t)$ (que nous supposons fixe) peut être décrite par une fonction Gaussienne centrée en \vec{x}_s et de rayon r telle que :

$$s(\vec{x}, t) = \sigma(t)s'(\vec{x}) \quad (13.41)$$

où $\sigma(t)$ est l'intensité d'émission de la source et $s'(\vec{x})$ sa composante spatiale telle que :

$$s'(\vec{x}) = \exp\left(-\frac{(\vec{x} - \vec{x}_s)^2}{2r^2}\right) \quad (13.42)$$

La projection de s' sur M modes de la base ξ est notée s'_M telle que :

$$s'_M(\vec{x}) = \sum_{i=1}^M \int_{\Omega} (s'(\vec{x})\xi_i(\vec{x})) dx \xi_i(\vec{x}) \quad (13.43)$$

La question qui se pose ici est de savoir si cette projection sur M modes propres du Laplacien permet de représenter correctement une source quelconque. Nous présentons dans ce qui

suit quelques résultats numériques permettant d'estimer la qualité de cette projection. Définissons d'abord l'erreur de projection $\varepsilon_p(M)$ définie comme :

$$\varepsilon_p(M) = \sqrt{\frac{\int_{\Omega} (s' - s'_M)^2 dx}{\int_{\Omega} s'^2 dx}} \quad (13.44)$$

De plus, de manière à estimer cette erreur quelle que soit la position de la source, on effectue une évaluation statistique de ε_p en tirant aléatoirement les positions \vec{x}_s de 50 sources, et ce pour 4 rayons r de sources différents (50cm, 25cm, 10cm et 5cm). La figure 13.9 présente un exemple de tirage aléatoire de sources dans l'espace, où les positions sont volontairement éloignées du bord afin de respecter la condition $s(\vec{x}, t) = 0 \quad \forall \vec{x} \in \partial\Omega$.

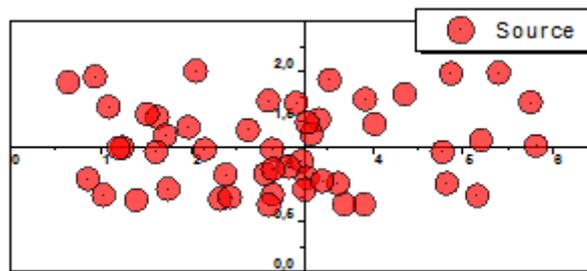


FIGURE 13.9 – Exemple de placement aléatoire de 50 sources dans la pièce

Le résultat du calcul statistique de ε_p pour des bases ayant jusqu'à 250 modes est présenté sur la figure 13.10 de gauche. On observe que les sources ayant un rayon de 50cm ne nécessitent que peu de modes (moins de 25) afin d'être représentées avec une erreur de l'ordre de 1%. Il apparaît également que plus la source est de petite taille, moins l'erreur moyenne diminue rapidement avec la taille de la base, bien que celle-ci décroisse rapidement.

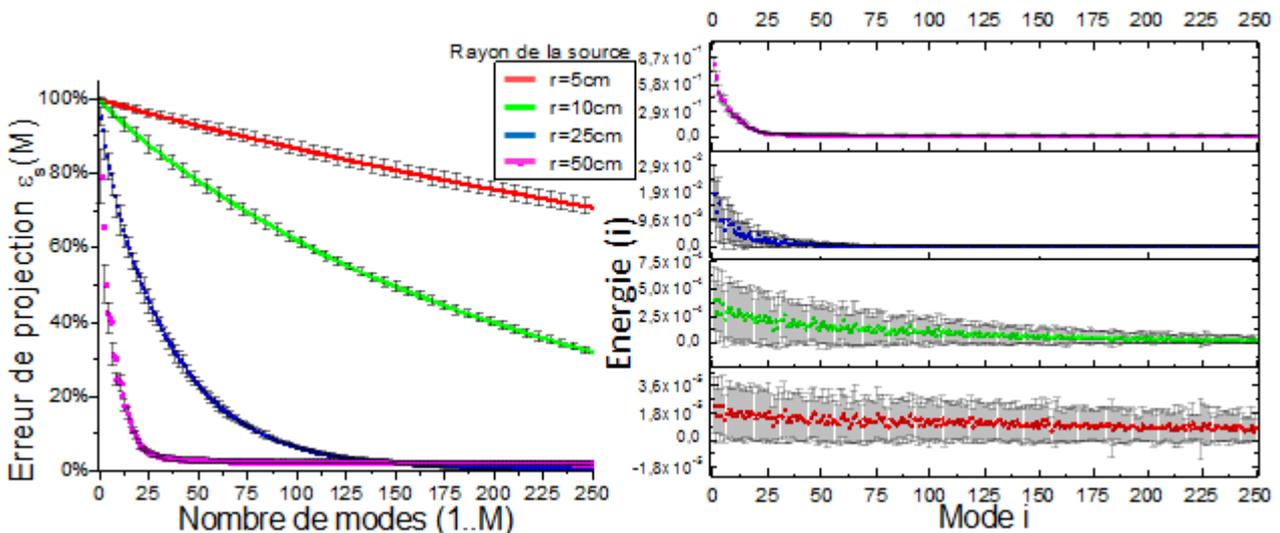


FIGURE 13.10 – Erreur $\varepsilon_p(M)$ due à la projection de la source sur une base constituée de 1 à M modes (gauche) et spectre représentant la distribution de l'énergie associée à chaque mode (droite). Données statistiques (moyenne, et écart-type représenté par des barres verticales) obtenues pour 50 sources placées aléatoirement dans l'espace et pour 4 rayons de sources différents.

Les graphes de droite de la figure 13.10 présentent, pour chaque rayon de source, la distribution de l'énergie (moyenne et écart-type) associée à chacun des modes, l'énergie E associée au mode i étant donnée par :

$$E(i) = \left(\int_{\Omega} s' \xi_i dx \right)^2 \quad (13.45)$$

Il apparaît que plus la source est petite, plus l'énergie est distribuée sur chacun des modes. De plus, l'énergie portée par le $i^{\text{ème}}$ mode tend à décroître lorsque i augmente.

En conclusion, la base obtenue à partir du problème aux valeurs propres du Laplacien permet de représenter, avec un nombre de modes raisonnable, des sources de diamètre important seulement. Au delà de 25cm, plus de 100 modes sont nécessaires pour cela. Ce résultat n'a rien d'étonnant et est conforme avec la théorie. Pour représenter des variations très locales d'une source ou d'un champ, un autre type de base pourrait être utilisé. Le choix d'une base doit être guidé par l'information *a priori* sur la régularité des inconnues qui est disponible. Le choix fait ici des modes propres du Laplacien correspond à un choix générique lorsqu'aucune information n'est disponible.

13.3.6.3 Reconstruction d'une source ayant peu de composantes modales

Nous cherchons ici à reconstruire une source pouvant être écrite de manière exacte comme une combinaison linéaire des M premiers modes de ξ , c'est-à-dire à reconstruire l'ensemble de fonctions du temps \mathcal{S} , tel que :

$$\mathcal{S} = \{S_i\} = \begin{cases} \int_{\Omega} s_s(\vec{x}, t) \xi_i dx & 1 \leq i \leq M \\ 0 & i > M \end{cases} \quad (13.46)$$

où s_s est la source à variation sinusoïdale d'un rayon de 50cm analogue (au diamètre près) à celle décrite dans l'exemple précédent (voir figure 13.3) de reconstruction d'une source de placement connu :

$$s_s(\vec{x}, t) = 50 \sin^2(2\pi \frac{t}{T}) * \exp\left(-\frac{(x-2,75)^2 + (y-1,5)^2}{2 * (0,5)^2}\right) \quad (13.47)$$

La source s exacte à reconstruire est alors :

$$s(\vec{x}, t) = \sum_{i=1}^M S_i(t) \xi_i(\vec{x}) \quad (13.48)$$

Ce cas permet de tester si une telle source peut être correctement reconstruite. Un large diamètre correspondrait dans la réalité par exemple à une flaque de solvant dispersée. Dans ces exemples, les données sont générées à partir de ces sources et l'on cherche à savoir si l'on peut reconstruire correctement ces sources à l'aide de la méthode proposée, par calcul du gradient par l'adjoint présenté en section 13.3.4.

Nous considérerons par la suite des lots de 9, 16, 25 et 36 capteurs placés de la manière suivante :

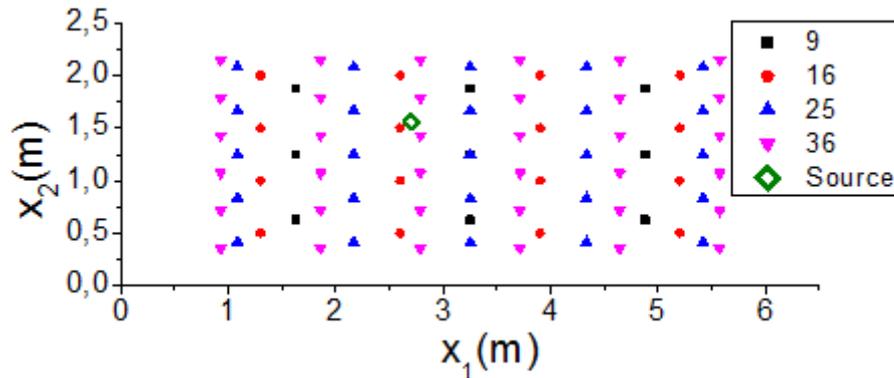


FIGURE 13.11 – Placement de différents lots de capteurs (9, 16, 25 et 36 capteurs)

La figure 13.12 décrit l'évolution de l'erreur de reconstruction ε_s et de la fonctionnelle au cours des itérations de l'algorithme pour une source projetée sur les 4 premiers modes de la base des vecteurs propres du Laplacien, et un lot de 36 capteurs. L'erreur de reconstruction ε_s s'écrit à l'itération n :

$$\varepsilon_s(n) = \sqrt{\frac{\int_0^T \int_{\Omega} (s^* - s_n)^2 dx dt}{\int_0^T \int_{\Omega} s^{*2} dx dt}} \quad (13.49)$$

où s^* est la source exacte et s_n est la source reconstruite à l'itération n .

On remarque qu'une telle source pouvant être représentée par 4 modes peut être reconstruite avec une erreur de 1% en environ 20 itérations.

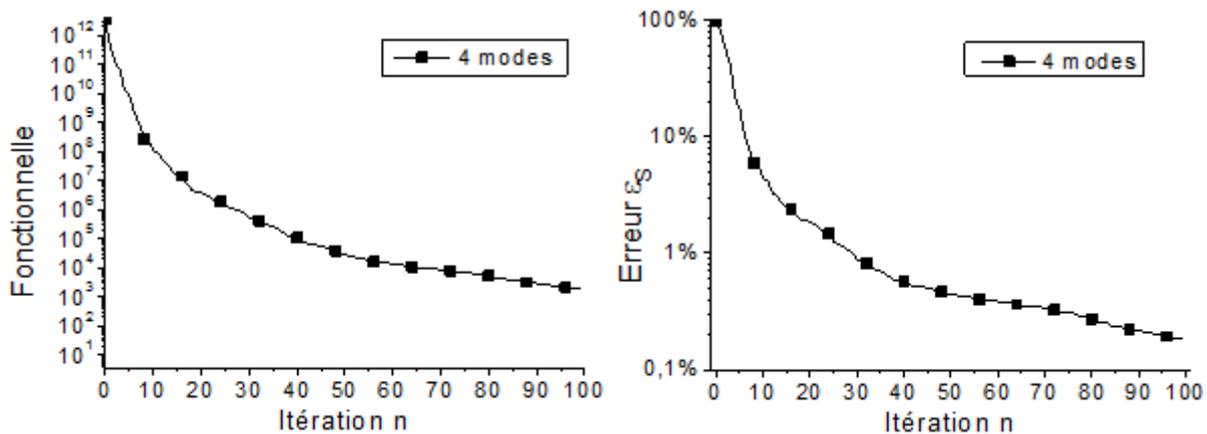


FIGURE 13.12 – Evolution de l'erreur de reconstruction ε_s et de la fonctionnelle au cours des itérations pour des sources pouvant être décrites comme la projection de la source (13.47) sur les 4 premiers modes de la base des vecteurs propres du Laplacien.

On remarque sur la figure 13.13 représentant la reconstruction des modes au cours des itérations, que les premiers modes sont reconstruits plus rapidement et de manière plus exacte que les modes de haute fréquence, comme l'on pouvait s'y attendre d'après la théorie (section 12.3.2). De plus, le fait que proche du temps final la source continue d'émettre a une influence sur la reconstruction. L'information n'a en effet pas le temps d'arriver aux capteurs aux derniers instants, d'autant plus que la source présente des modes spatiaux de haute fréquence.

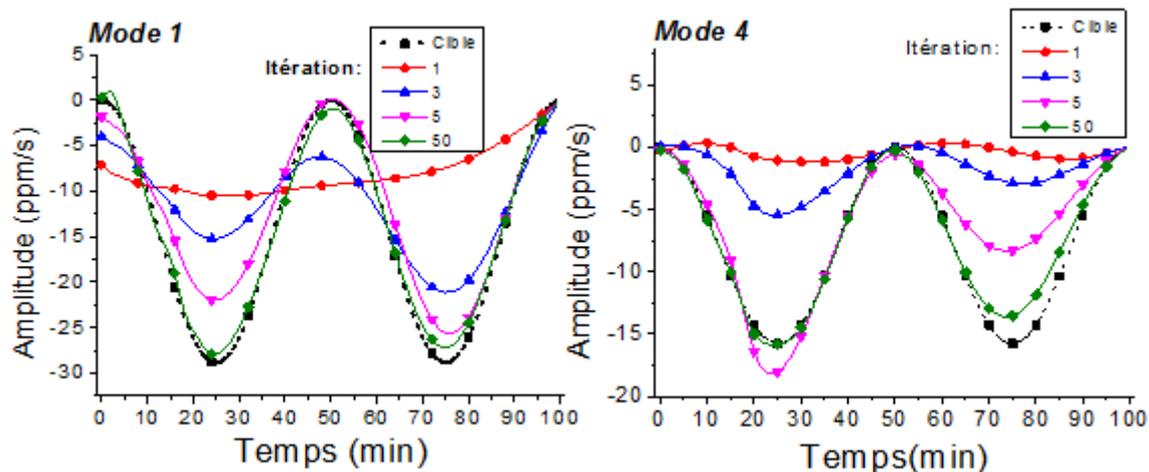


FIGURE 13.13 – Modes 1 et 10 reconstruits à différentes itérations (milieu et droite, respectivement)

13.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la reconstruction de sources à partir de la méthode introduite dans le chapitre précédent.

Nous avons montré que la méthode permet de reconstruire efficacement l'évolution temporelle d'une source dont on connaît l'emplacement et la forme.

Si l'évolution spatio-temporelle de la source est totalement inconnue, il s'avère difficile de reconstruire celle-ci sans *a priori*, en particulier concernant la régularité de celle-ci. Une manière de contourner le problème serait de considérer la source dans des espaces de fonction plus réguliers.

Nous avons montré qu'une source peut être reconstruite si l'on est capable de l'exprimer à partir d'un nombre peu important de modes d'une base spatiale orthonormée. Nous avons utilisé pour cela une base générique, mais on peut imaginer l'utilisation d'une base plus spécifique tenant compte de l'information déjà connue comme la source comme par exemple leurs emplacements les plus probables. Nous montrons dans le chapitre suivant l'utilisation d'une base obtenue par POD, qui permet de construire une base orthonormée tenant compte d'une information déjà connue.

Reconstruction d'un champ de vitesses

Les écoulements dans les bâtiments sont très souvent difficiles à évaluer. Pourtant, ils ont un rôle essentiel dans les mécanismes d'échange thermique et massique, et leur compréhension est nécessaire pour les applications de monitoring des performances énergétiques et de la qualité de l'air. Leur mesure permet de répondre à des questions telles que "quel impact les fuites d'air ont-elles sur l'efficacité du système de chauffage ?", "le renouvellement d'air est-il suffisant pour permettre une qualité d'air saine ?", ou bien "existe-il des zones de confinement des polluants ?".

Plusieurs techniques ont été développées à cet effet. Parmi elles, les méthodes de mesure directes consistent à mesurer directement les vitesses d'écoulement à l'aide de capteurs tels que les anémomètres à fil chaud [Mueller 1994]. Ces techniques sont toutefois difficiles à mettre en œuvre car les capteurs sont généralement incapables de mesurer des vitesses dans toutes les directions avec suffisamment de précision, et cela sans perturber l'écoulement lui-même.

La reconstruction d'un champ de vitesses à l'aide de données provenant d'un ou de plusieurs capteurs de gaz peut être assimilée à une technique de gaz traceurs. Ces techniques, dont l'usage a émergé dans les années 1980, consistent à utiliser un gaz dont on connaît les caractéristiques (comme le CO₂ rejeté par les occupants, un gaz inerte comme le SF₆ ou autre [Grimsrud 1980]) et à déduire des informations sur la ventilation à partir des données recueillies.

Nous présentons brièvement dans la section suivante une revue des techniques de gaz traceur employées, puis nous argumentons sur les avantages d'utiliser la technique de reconstruction que nous proposons par rapport aux techniques existantes.

14.1 Techniques de gaz traceur

Il est possible de classer les techniques de gaz traceurs en fonction de la géométrie et de la taille de l'espace considéré, comme le propose [McWilliams 2002]. Ainsi, on distingue les techniques de gaz traceurs qui considèrent une unique pièce des techniques s'intéressant aux échanges entre plusieurs pièces, à l'instar des approches de modélisation mono-zones et multizones.

Les techniques mono-zones se contentent de considérer la pièce comme une unique zone dans laquelle on injecte un gaz traceur et où l'on cherche à déterminer les mouvements d'air à travers les frontières, que celles-ci communiquent avec l'extérieur ou avec une autre pièce [Sherman 1990]. Plusieurs variantes de ces méthodes existent en fonction du mode d'injection du gaz :

- Méthode de décroissance (decay) : Un gaz est injecté dans la pièce, est uniformisé à l'aide d'un ventilateur, et l'on mesure la décroissance de la concentration au cours du temps en supposant que celle-ci est uniforme. Cette technique est par exemple utilisée dans [Labat 2013] pour mesurer le taux de renouvellement d'air d'un bâtiment sous conditions naturelles.
- Injection pulsée : Cette méthode consiste à injecter brièvement du gaz au niveau de l'entrée d'air et à mesurer l'évolution de la concentration à un point distant au cours du

temps. On estime l'âge moyen de l'air en effectuant des opérations simples sur les mesures [Stymne 1998].

- Injection constante : le gaz est injecté en continu. Cette technique est appropriée lorsque les fuites sont importantes [Totzke 1984].
- Concentration constante : une boucle de rétroaction module le taux d'émission de la source en fonction de la concentration mesurée afin de maintenir celle-ci constante. Cela permet une estimation plus précise de l'étanchéité [Kvisgaard 1989].

Pour le cas multizone, on retrouve ces différentes méthodes d'injection, celles-ci pouvant être utilisées indépendamment sur chacune des zones considérées. [Bohac 1987] utilise par exemple une technique de concentration constante dans une pièce afin d'estimer les échanges entre les différentes pièces de tout le bâtiment. Dans [Flourentzou 1997], du SF₆ est injecté en continu afin de mesurer des coefficients de décharge dans le cas d'un bâtiment soumis à de la ventilation naturelle.

Il existe également des techniques multigaz qui consistent à associer à chaque zone un gaz différent, ce qui permet d'obtenir davantage d'information sur les échanges entre chaque pièce [Kvisgaard 1988].

Nous proposons dans ce chapitre une technique de reconstruction fine de champs de vitesse fondée sur l'utilisation de capteurs tels que les micro-chromatographes placés au sein d'une pièce ou du bâtiment.

14.2 Problème inverse de reconstruction d'un écoulement

Le problème se présente de manière identique à la reconstruction de source, mais cette fois on cherche le paramètre de vitesse $\vec{u}(\vec{x}, t)$. On cherche cette vitesse dans l'espace de contrôle $\mathcal{U} = (L^2(\Omega \times [0, T]))^2$ auquel on associe le produit scalaire :

$$(\vec{u}, \vec{v})_{\mathcal{U}} = \int_0^T \int_{\Omega} \vec{u} \cdot \vec{v} dx dt \quad (14.1)$$

Pour rappel, le problème direct de diffusion-advection s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})c - D\Delta c = s & \Omega \times [0, T] \\ D\vec{\nabla}c \cdot \vec{n} = 0 & \partial\Omega \times [0, T] \\ c(\vec{x}, 0) = c_0 & \Omega \end{cases} \quad (14.2)$$

On remarque que la concentration ne varie pas linéairement par rapport à la vitesse. Par conséquent l'opérateur direct T défini comme $T\vec{u} = \mathcal{C}c(\vec{u})$ n'est pas linéaire et la fonctionnelle

$$J(\vec{u}) = \|T\vec{u} - \mathbf{c}^d\|_{\mathcal{M}} \quad (14.3)$$

n'est pas quadratique. L'algorithme du gradient conjugué à pas optimal n'est alors plus directement applicable. Afin de contourner ce problème, nous utilisons ici la méthode de minimisation de Levenberg-Marquardt qui consiste à linéariser successivement le modèle.

14.3 Algorithme de Levenberg-Marquardt

On considère une petite variation $\delta\vec{u}$ autour d'un point de linéarisation \vec{u}^i tel que :

$$c(\vec{u}^i + \delta\vec{u}) \simeq c(\vec{u}^i) + \delta c(\delta\vec{u}) \quad (14.4)$$

où δc est solution de l'équation de sensibilité du problème 14.5 linéarisé au premier ordre :

$$\begin{cases} \frac{\partial \delta c}{\partial t} + (\vec{u}^i \cdot \vec{\nabla}) \delta c - D \Delta \delta c \simeq -(\delta\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) c(\vec{u}^i) & \Omega \times [0, T] \\ D \vec{\nabla} \delta c \cdot \vec{n} = 0 & \partial\Omega \times [0, T] \\ \delta c(\vec{x}, 0) = 0 & \Omega \end{cases} \quad (14.5)$$

On introduit la fonctionnelle construite sur ce problème linéarisé et tangente à $J(\vec{u})$ en \vec{u}^i :

$$J'_i(\delta\vec{u}) = \frac{1}{2} \|\mathbf{C}(c(\vec{u}^i) + \delta c(\delta\vec{u})) - \mathbf{c}^d\|_{\mathcal{M}}^2 + \frac{\varepsilon}{2} \|\delta\vec{u}\|_{\mathcal{U}}^2 \quad (14.6)$$

L'algorithme de descente consiste alors à trouver à chaque étape le paramètre $\delta\vec{u}$ tel que :

$$J'_i(\delta\vec{u}) = \inf_{\delta\vec{u}' \in \mathcal{U}} J'_i(\delta\vec{u}') \quad (14.7)$$

puis de poser

$$\vec{u}^{i+1} = \vec{u}^i + \delta\vec{u} \quad (14.8)$$

En d'autres termes, il s'agit de minimiser de proche en proche les fonctionnelles J'_i afin de s'approcher du minimum de J . Or chaque fonctionnelle J'_i est quadratique car δc est linéaire par rapport à $\delta\vec{u}$. Il est alors possible d'appliquer la méthode du gradient conjugué à pas optimal présentée précédemment. On remarque par ailleurs que ce sous-problème revient alors au problème de reconstruction de source puisqu'on cherche à reconstruire un second membre assimilable à une source.

L'algorithme de Levenberg-Marquardt peut être schématisé tel qu'en figure 14.1.

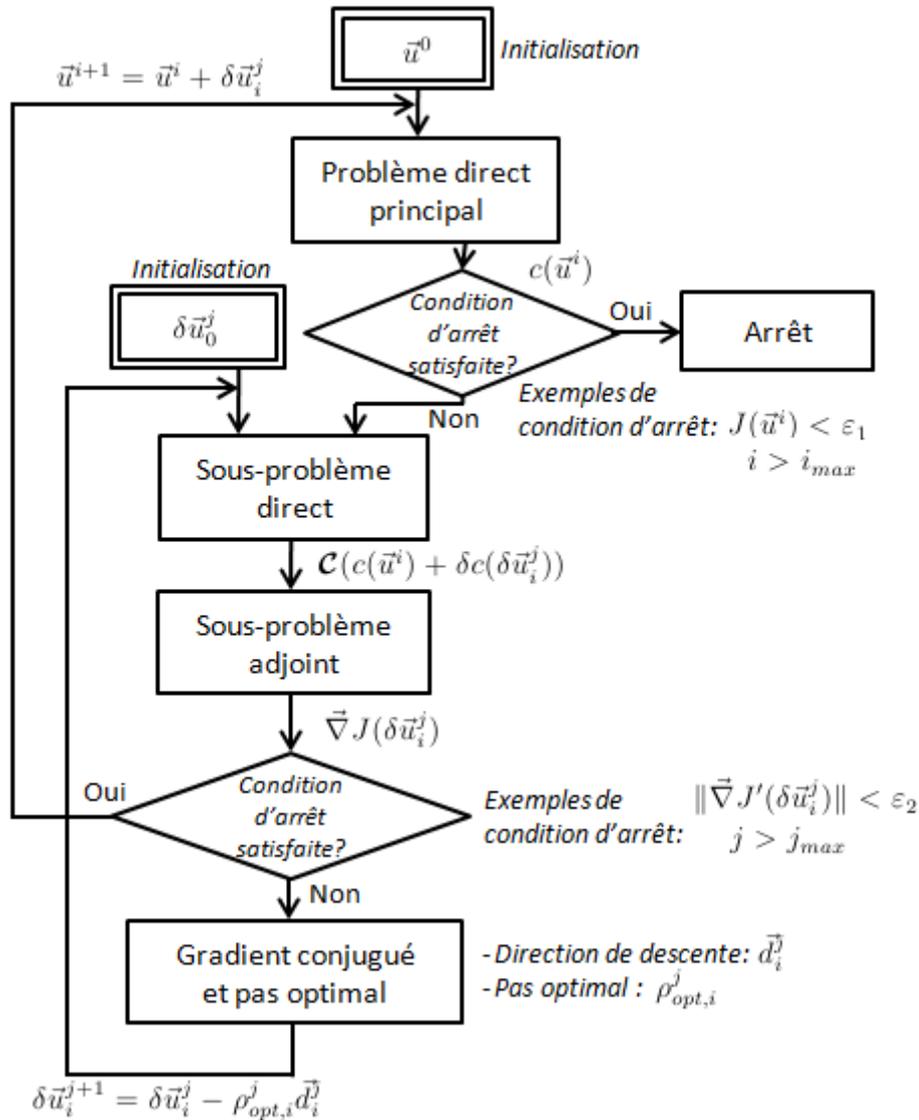


FIGURE 14.1 – Algorithme de Levenberg-Marquart utilisé dans ces travaux pour traiter le cas non-linéaire de reconstruction de la vitesse. Le "problème direct général" fait référence à l'équation 14.2, les "sous-problèmes" directs et adjoints font référence à l'équation de sensibilité du problème linéarisé (14.5) et à son problème adjoint (14.10), respectivement.

14.3.1 Equation de sensibilité

On considère l'équation de sensibilité (par rapport à δc) du problème linéarisé 14.5, où l'on note $\delta'c = \delta c(\vec{u}^i + \delta \vec{u}) - \delta c(\vec{u}^i)$:

$$\begin{cases} \frac{\partial \delta'c}{\partial t} + \vec{u}^i \cdot \vec{\nabla} \delta'c - D \Delta \delta'c \simeq -(\delta \vec{u} \cdot \vec{\nabla}) c(\vec{u}^i) & \Omega \times [0, T] \\ D \vec{\nabla} \delta'c \cdot \vec{n} = 0 & \partial \Omega \times [0, T] \\ \delta'c(\vec{x}, 0) = 0 & \Omega \end{cases} \quad (14.9)$$

14.3.2 Détermination du gradient par le problème adjoint

L'équation de sensibilité 14.9 a la même structure que l'équation de sensibilité (13.7) (p. 166) dérivée pour le problème de reconstruction d'une source. Ici, le terme source est simplement multiplié (en terme de produit scalaire) par un facteur supplémentaire. Le problème adjoint est ici :

$$\begin{cases} -\frac{\partial p^*}{\partial t} - (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})p^* - D\Delta p^* = \sum_{k=1}^N \left(\int_{\Omega} (\delta c + c(\vec{u}^i)) \psi_k dx - c_k^d \right) \psi_k & \Omega \times [0, T] \\ (D\vec{\nabla} p^* + \vec{u} p^*) \cdot \vec{n} = 0 & \partial\Omega \times [0, T] \\ p^*(\vec{x}, T) = 0 & \Omega \end{cases} \quad (14.10)$$

On a alors, de manière analogue à l'équation 13.14, en tenant compte du terme supplémentaire $c(\vec{u}^i)$ apparaissant dans la fonctionnelle (14.6) :

$$\left(\sum_{k=1}^N \left(\int_{\Omega} (c(\vec{u}^i) + \delta c) \psi_k dx - c_k^d \right) \psi_k, \delta' c \right)_{\mathcal{V}} \simeq (\nabla J'_i(\delta \vec{u}) - \varepsilon \delta \vec{u}, \delta' \vec{u})_{\mathcal{U}} \quad (14.11)$$

et, de manière analogue à l'équation (13.21), on a :

$$\left(-\frac{\partial p^*}{\partial t} - (\vec{u}^i \cdot \vec{\nabla})p^* - D\Delta p^*, \delta' c \right)_{\mathcal{V}} = (-p^* \vec{\nabla} c(\vec{u}^i), \delta' \vec{u})_{\mathcal{U}} \quad (14.12)$$

Par identification des termes des équations (14.11) et (14.12) on obtient l'expression du gradient de la fonctionnelle :

$$\vec{\nabla} J'_i(\delta \vec{u}) = -p^* \vec{\nabla} c(\vec{u}^i) + \varepsilon \delta \vec{u} \quad (14.13)$$

14.4 Approximation modale du champ de vitesse

14.4.1 Expression de la vitesse dans une base orthonormée

Considérons la vitesse sous une forme réduite sur M modes d'une base orthonormée $\vec{\xi} = \{\vec{\xi}_i\}_{i=1}^n \in (L^2(\Omega)^2)^M$, de manière analogue au cas étudié dans la partie 13.3 traitant de la reconstruction d'une source réduite. On peut écrire :

$$\vec{u}(\vec{x}, t) = \sum_{n=1}^M a_n(t) \vec{\xi}_n(\vec{x}) \quad (14.14)$$

où

$$a_n(t) = \int_{\Omega} \vec{u}(\vec{x}, t) \cdot \vec{\xi}_n dx \quad (14.15)$$

On note $\mathbf{a} = \{a_n\}_{n=1}^M \in \mathcal{U}$ avec $\mathcal{U} = L^2([0, T])^M$.

Comme pour le cas de la source réduite, cette simplification introduit des erreurs dans le processus d'identification mais cela a l'avantage de régulariser le problème. Nous verrons par la suite que l'on peut choisir une base de faible dimension permettant de représenter correctement l'écoulement à partir d'une connaissance *a priori* de celui-ci.

Le problème direct de diffusion advection s'écrit alors :

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} + \left(\sum_{n=0}^M a_n(t) \vec{\xi}_n(\vec{x}) \cdot \vec{\nabla} \right) c - D \Delta c = s & \Omega \times [0, T] \\ D \vec{\nabla} c \cdot \vec{n} = 0 & \partial \Omega \\ c(x, 0) = c_0 & \Omega \end{cases} \quad (14.16)$$

14.4.2 Sous-problèmes direct et inverse associés pour l'algorithme de Levenberg-Marquardt

De manière analogue à ce qui est présenté en section 14.3, on cherche ici à minimiser, à chaque itération de la boucle principale de l'algorithme de Levenberg-Marquardt, la fonctionnelle :

$$J'_i(\delta \mathbf{a}) = \frac{1}{2} \left\| \int_{\Omega} (c(\mathbf{a}^i) + \delta c) \boldsymbol{\psi} dx - \mathbf{c}^d \right\|_{\mathcal{M}}^2 + \frac{\varepsilon}{2} \|\delta \mathbf{a}\|_{\mathcal{U}}^2 \quad (14.17)$$

où $\mathcal{U} = L^2([0, T])^M$ est associé au produit scalaire :

$$(u, v)_{\mathcal{U}} = \sum_{n=1}^M \int_0^T uv dt \quad (14.18)$$

où $\delta c(\delta \mathbf{a})$ est solution du problème direct :

$$\begin{cases} \frac{\partial \delta c}{\partial t} + \left(\sum_{n=1}^M a_n^i \vec{\xi}_n \right) \cdot \vec{\nabla} \delta c - D \Delta \delta c = - \left(\sum_{n=1}^M \delta a_n \vec{\xi}_n \cdot \vec{\nabla} \right) c(\mathbf{a}^i) & \Omega \times [0, T] \\ \vec{\nabla} \delta c \cdot \vec{n} = 0 & \partial \Omega \\ \delta c(x, 0) = 0 & \Omega \end{cases} \quad (14.19)$$

auquel on associe le problème adjoint :

$$\begin{cases} -\frac{\partial p}{\partial t} - \left(\sum_{n=1}^M a_n^i \vec{\xi}_n \right) \cdot \vec{\nabla} p - D \Delta p = \sum_{k=1}^N \left(\int_{\Omega} (\delta c + c(\mathbf{a}^i)) \psi_k dx - c_k^d \right) \psi_k & \Omega \times [0, T] \\ (D \vec{\nabla} p + \left(\sum_{n=1}^M a_n^i \vec{\xi}_n \right) p) \cdot \vec{n} = 0 & \partial \Omega \times [0, T] \\ p(x, T) = 0 & \Omega \end{cases} \quad (14.20)$$

Le gradient de la fonctionnelle s'obtient par l'expression :

$$\nabla J'_i(\delta \mathbf{a}) \int_{\Omega} -p \vec{\nabla} c(\mathbf{a}^i) \cdot \vec{\xi} dx + \varepsilon \delta \mathbf{a} \quad (14.21)$$

14.4.3 Choix de la base orthonormée : calcul par POD

Contrairement au cas d'une source inconnue exposé dans le chapitre précédent, une base construite à partir des modes propres du Laplacien n'est pas adaptée pour "capturer" la variabilité des composantes spatiales d'un champ de vitesse avec quelques modes. Ici, il est possible d'exploiter la connaissance *a priori* des formes possibles d'écoulement qui peuvent se former. La

technique de la POD, pour "Proper Orthogonal Decomposition" permet de construire une base de modes orthogonaux à partir d'un certain nombre de champs de vitesses possibles. Ces champs de vitesse peuvent être observés expérimentalement ou bien obtenus par simulation, comme nous le proposons.

La POD est grandement employée en CFD depuis sa première utilisation [Lumley 1967], mais également dans nombreux problèmes de simulation (exemple : simulation rapide d'un champ de température [Sempey 2009]) et de contrôle (exemple : contrôle de l'environnement thermique du bâtiment [Li 2012]) car elle est particulièrement adaptée aux techniques de réduction de modèles (exemple appliqués au transport de polluants : [John 2010, Allery 2008]), mais elle est également employée en traitement d'images pour des problèmes de reconnaissance de motifs (exemple : reconnaissance faciale [Sirovich 1987]).

Différents types de méthodes POD sont présentés dans [Luchtenburg 2009]. Parmi ces méthodes, nous utiliserons la "méthode des snapshots", qui consiste à construire une base spatiale $\vec{\xi}$ de taille M à partir d'un jeu de M champs de vitesses (les snapshots) résultants de la résolution des équations de Navier-Stokes et pris à différents temps $t_i \in [0, T]$ tels que :

$$\vec{u}_i = \vec{u}(\vec{x}, t_i), \quad i \in \llbracket 1, M \rrbracket \quad (14.22)$$

On calcule alors la matrice de corrélation C suivante :

$$C_{ij} = \frac{1}{M} \int_{\Omega} \vec{u}_i \cdot \vec{u}_j dx \quad (14.23)$$

C est Hermitienne puisqu'elle est positive et symétrique. Elle est donc diagonalisable et ses valeurs propres $\{\lambda_i\}_{i=1}^M$ sont positives. Les vecteurs propres $\mathbf{v}^{[i]} = (v_1^{[i]}, \dots, v_M^{[i]})$ vérifient l'équation :

$$C\mathbf{v}^{[i]} = \lambda_i \mathbf{v}^{[i]} \quad (14.24)$$

Avant d'utiliser les vecteurs propres dans le calcul de la base POD, ces derniers sont normalisés par :

$$\mathbf{v}'^{[i]} = \sqrt{M\lambda_i} \frac{\mathbf{v}^{[i]}}{\|\mathbf{v}^{[i]}\|} \quad (14.25)$$

on a ainsi :

$$\mathbf{v}'^{[i]} \cdot \mathbf{v}'^{[j]} = M\lambda_i \delta_{ij} \quad (14.26)$$

Les modes $\{\vec{\xi}_i\}_{i=1}^M$ de la base POD sont finalement calculés suivant la relation :

$$\vec{\xi}_i = \frac{1}{M\lambda_i} \sum_{m=1}^M v_m'^{[i]} \vec{u}_m \quad (14.27)$$

Il est également possible de construire une base POD à partir de snapshots réalisés dans d'autres espaces que l'espace temporel, tel que l'espace des paramètres. Par exemple, on peut considérer une famille de snapshots pris à M temps t_j ($j \in \llbracket 1, M \rrbracket$) différents, et ce pour M' vitesses d'entrée différentes $u_{m,k}$ ($k \in \llbracket 1, M' \rrbracket$) (u_m étant le maximum du profil de vitesse d'entrée comme représenté en figure 11.3). Dans ce cas les $M.M'$ snapshots seront donnés par :

$$\vec{u}(\vec{x}, t_j; u_{m,k}), \quad (j, k) \in \llbracket 1, M \rrbracket \times \llbracket 1, M' \rrbracket \quad (14.28)$$

Le but est d'obtenir une collection de snapshots la plus représentative des configurations d'écoulements possibles. La matrice de corrélation résultante peut alors être de très grande taille et par conséquent le calcul des différents modes peut être très coûteux en temps. Cependant, ces calculs ne sont effectués qu'une fois, et cela permet par la suite de travailler avec une base d'ordre très faible. En effet, les valeurs propres de la matrice de corrélation permettent de mesurer l'énergie associée à chacun des modes. En se limitant à quelques modes de plus grande énergie, on obtient une base de faible taille. Cette base peut être réutilisée par exemple dans l'approximation de Galerkin à la place des éléments finis afin d'effectuer des calculs de CFD très rapidement.

14.5 Applications numériques

14.5.1 Calcul d'une base POD par méthode des snapshots

Pour illustrer le calcul d'une base spatiale orthonormée par POD, nous utilisons la collection de snapshots calculée de la manière suivante. On résout les équations de Navier-Stokes de manière similaire à l'exemple de la page 143 sur une durée de 30 minutes et avec un pas de temps de 1 minute, pour une vitesses d'entrée de $u_m = 0.02m/s$ (voir figure 11.3). On choisit autant de snapshots que de pas de temps, soit un total de 30 snapshots. Quelques snapshots issus de cette collection sont montrés en figure 14.3.

Le graphe de gauche de la figure 14.2 présente les valeurs propres associées à chacun des modes (dont des exemples sont montrés en figure 14.4) de la base POD ξ calculée ainsi que le pourcentage cumulé de l'énergie totale associée à ces modes. Le pourcentage de l'énergie associée au mode n , E_n , s'écrit :

$$E_n = \frac{\lambda_n}{\sum_i \lambda_i} \quad (14.29)$$

Le pourcentage de l'énergie cumulée sur les M premiers modes est alors $\sum_{n=1}^M E_n$. On remarque que l'énergie associée au premier mode représente 77% de l'énergie totale, et que les 6 premiers modes supportent plus de 98% de l'énergie totale. Cette convergence rapide est souhaitable afin de pouvoir se limiter à seulement quelques modes.

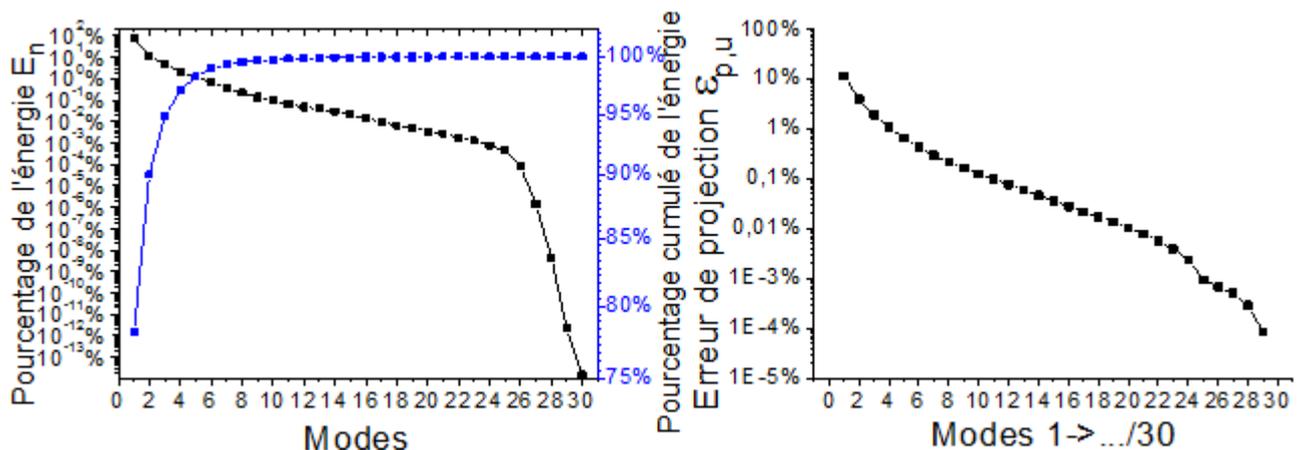


FIGURE 14.2 – Pourcentage de l'énergie associée à chacun des modes et pourcentage cumulé de l'énergie totale (gauche) et erreur de projection sur M modes de la base POD pour 3 vitesses d'entrée.

Le graphe de droite de la figure 14.2 présente l'erreur $\varepsilon_{p,u}(M)$ correspondant à la projection d'un écoulement \vec{u}^* (résultant d'une vitesse d'entrée u_m donnée) sur les M premiers modes de la base POD. Cette erreur s'exprime de la manière suivante :

$$\varepsilon_{p,u} = \left(\frac{\int_0^T \int_{\Omega} (\vec{u}^* - \sum_{n=1}^M \int_{\Omega} (\vec{u}^* \cdot \vec{\xi}_n) dx \vec{\xi}_n)^2 dx dt}{\int_0^T \int_{\Omega} \vec{u}^{*2} dx dt} \right)^{1/2} \quad (14.30)$$

On observe que la base permet de construire le champ avec une erreur inférieure à 1% avec seulement les 4 premiers modes de la base.

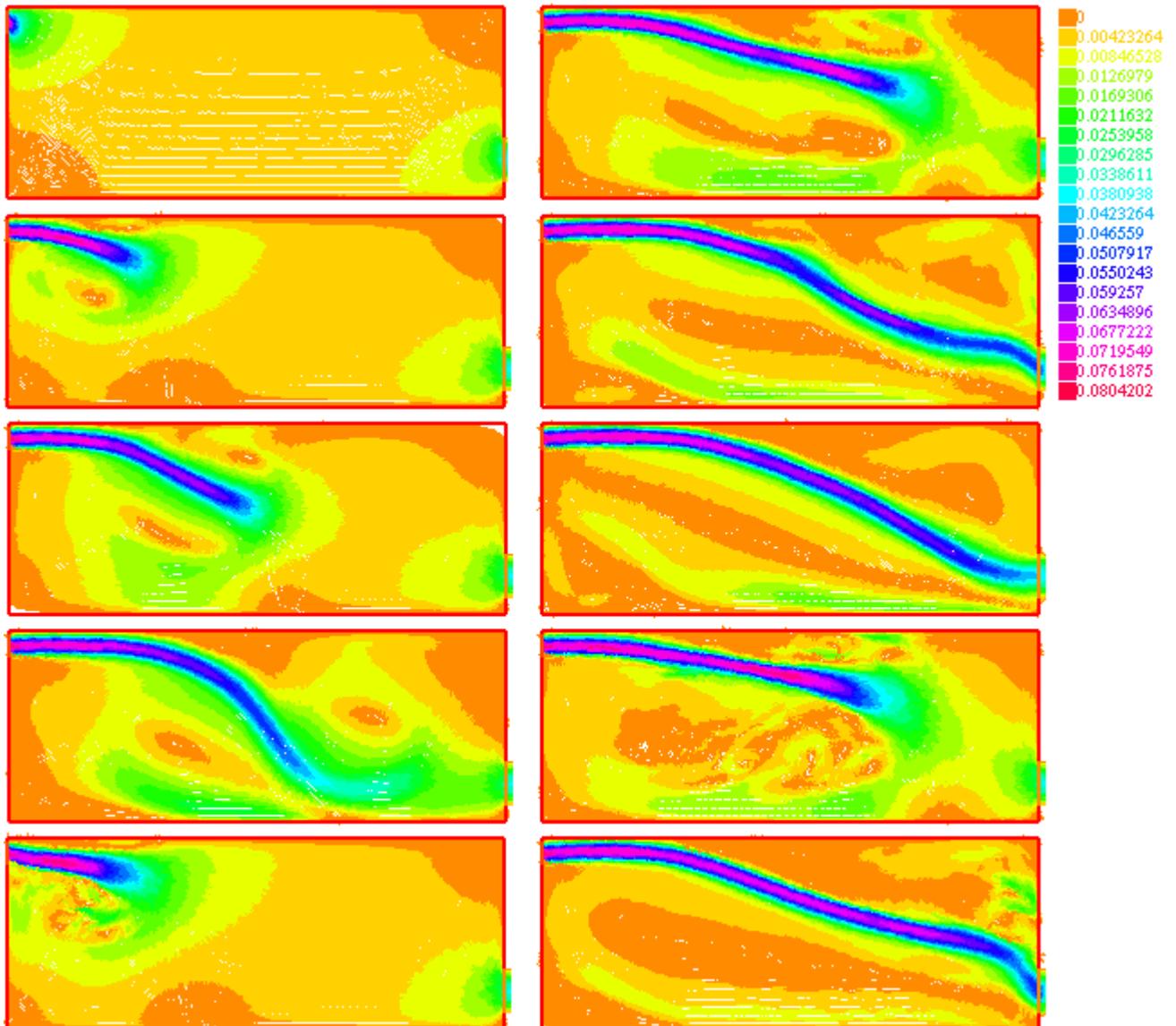


FIGURE 14.3 – Exemple de snapshots utilisés pour le calcul de la base POD ξ

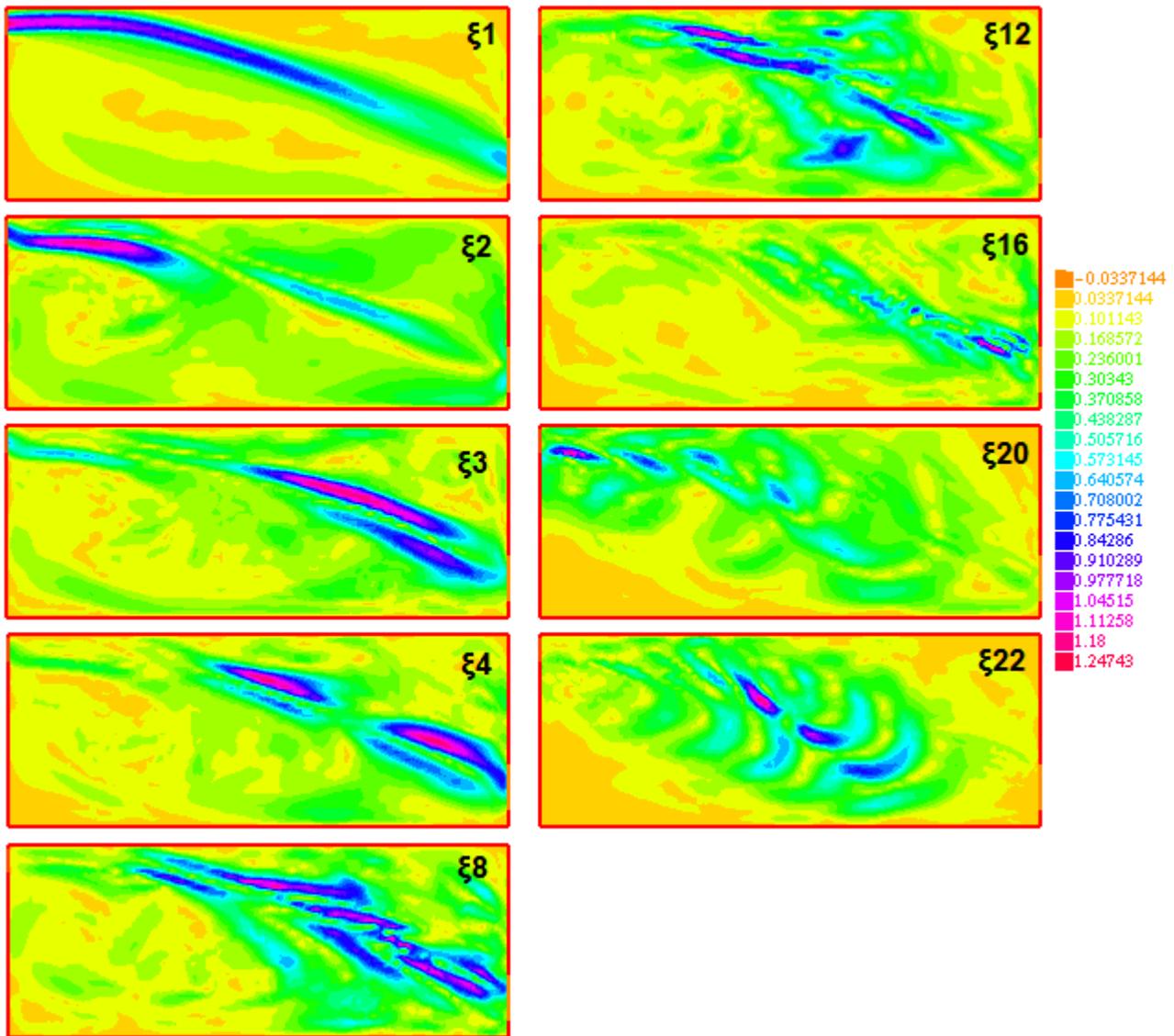


FIGURE 14.4 – Norme euclidienne de différents modes de la base orthonormée ξ obtenue par POD

14.5.2 Reconstruction d'un champ de vitesse sur un seul mode

Un champ de vitesse porté sur un seul mode est un champ dont on connaît la direction spatiale mais pour lequel on ignore l'évolution de son intensité. Le problème de reconstruction d'un tel champ peut alors être rapproché au problème de reconstruction de l'intensité d'une source (voir section 13.2). On a ici :

$$\vec{u} = a_1(t)\vec{\xi}_1(\vec{x}) \quad (14.31)$$

Dans cet exemple, la source de gaz traceur connue est placée en face de l'ouverture de gauche et émet brièvement du gaz, de manière analogue à l'exemple de la figure 11.5 (page 147) mais avec un pas de temps de 1 minute et une durée totale de 30 minutes. Cette méthode de gaz traceur qui consiste à injecter une brève quantité de gaz au niveau des aérations est connue sous le nom de "pulse injection".

On considère que le champ à reconstruire peut s'exprimer sur le premier mode de la base POD calculée dans l'exemple précédent (figure 14.4), où la vitesse est rendue nulle au temps final afin de

respecter la contrainte imposée par $p^*(T) = 0$ qui empêche au temps final la reconstruction d'une grandeur différente de la valeur initiale de cette grandeur (voir figure 14.5 droite). Enfin, on choisit de minimiser sur 10 itérations les fonctionnelles J'_i (14.6) associées aux problèmes linéarisés, et on arrête la reconstruction au bout de 20 itérations de la boucle principale. Les données sont calculées pour un lot de 9 capteurs.

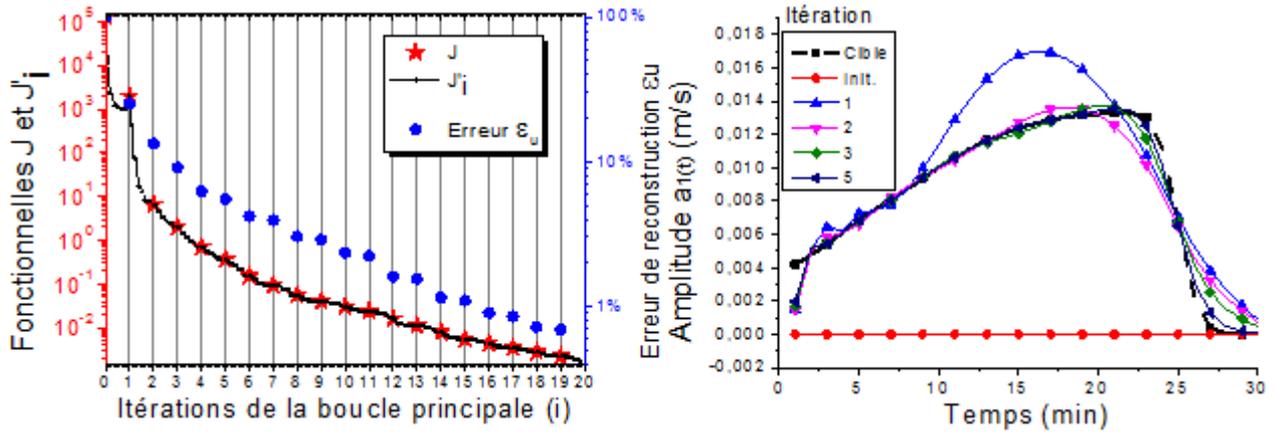


FIGURE 14.5 – Evolution de la fonctionnelle principale J , des fonctionnelles J'_i associées aux problèmes linéarisés et de l'erreur de reconstruction du champ de vitesse ϵ_u (gauche) et reconstruction de l'évolution temporelle de l'amplitude $a_1(t)$ au cours des premières itérations principales (droite)

La figure 14.5 présente, au cours des itérations de l'algorithme, la fonctionnelle principale J , les fonctionnelles des problèmes linéarisés J'_i (equation 14.17) ainsi que l'erreur de reconstruction de la vitesse $\epsilon_u(i)$ définie par :

$$\epsilon_u(i) = \left(\frac{\int_0^T \int_{\Omega} (\vec{u}^* - \vec{u}_{r,i})^2 dx dt}{\int_0^T \int_{\Omega} \vec{u}^{*2} dx dt} \right)^{1/2} \quad (14.32)$$

où \vec{u}^* est la vitesse réelle utilisée pour le calcul des données des capteurs, et $\vec{u}_{r,i}$ est la vitesse reconstruite à l'itération i .

Une erreur inférieure à 10% est rapidement atteinte au bout de 3 itérations. La reconstruction d'un champ de vitesse porté sur un unique mode semble donc efficace avec la méthode proposée.

14.5.3 Reconstruction d'un champ de vitesse sur une base POD

Cet exemple est analogue à l'exemple précédent, mais l'on cherche cette fois à reconstruire le champ de vitesse issu de la résolution des équations de Navier-Stokes correspondant à une vitesse d'entrée de $u_m = 0.02m/s$ projetée sur 5 modes de la base POD calculée en partie 14.5.1. On cherche ainsi à reconstruire la vitesse \vec{u}^* pouvant être décrite entièrement par seulement 5 modes de la base $\vec{\xi}$, telle que :

$$\vec{u}^*(\vec{x}, t) = \sum_{n=1}^5 a_n(t) \vec{\xi}_n(\vec{x}) \quad (14.33)$$

La figure 14.6 présente l'évolution de la fonctionnelle principale J ainsi que de l'erreur de reconstruction ϵ_u au cours des itérations principales de l'algorithme de Levenberg-Marquart, pour des vitesses recherchées sur des bases constituées de 5 premiers modes de la base calculée par POD

en section 14.5.1, avec un lot de 16 capteurs, et pour une nombre d'itérations principales de 20, et 10 itérations secondaires (soit un total de 200 itérations).

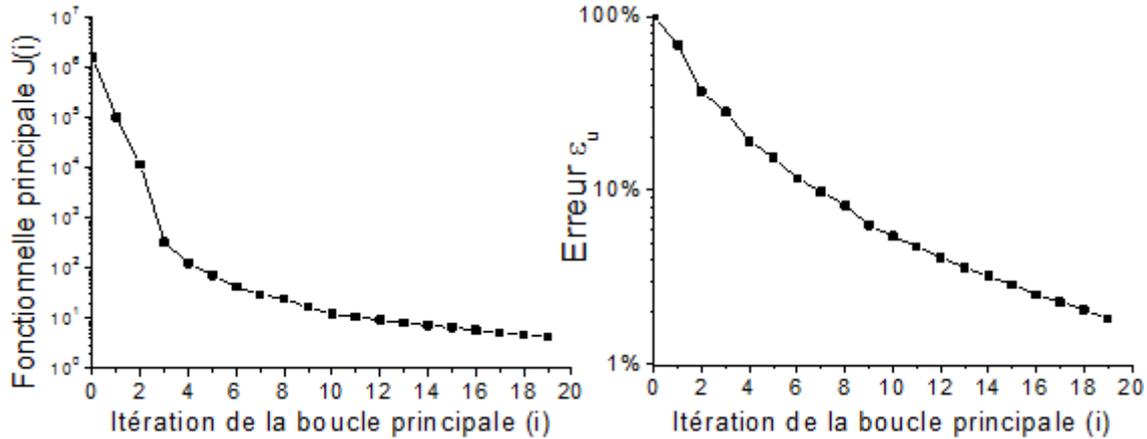


FIGURE 14.6 – Evolution de la fonctionnelle principale J (gauche) et de l'erreur de reconstruction du champ de vitesse ε_u (droite) au cours des itérations de la boucle principale, pour un champ recherché sur les 5 premiers modes de la base POD calculée en section 14.5.1.

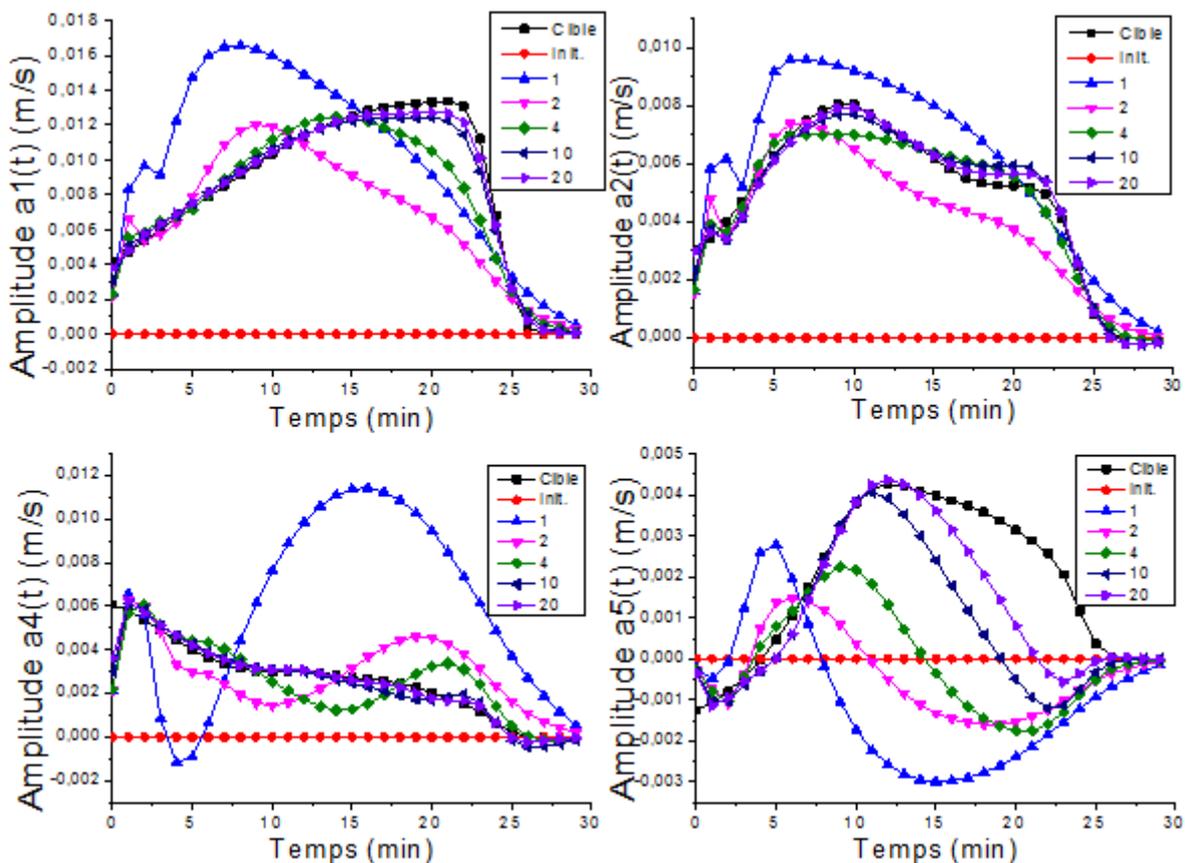


FIGURE 14.7 – Reconstruction des fonctions $a_n(t)$ (équation 14.15) associées aux modes 1, 2, 4 et 5 au cours de différentes itérations de la boucle principale (0,1,2,4, 10 et 20) de l'algorithme pour un champ de vitesse reconstruit sur 5 modes de la base POD décrite en section 14.5.1

On observe que la reconstruction se fait correctement avec une erreur finale sur la vitesse ε_u de

l'ordre de 1%. La reconstruction de certaines fonctions $a_n(t)$ (voir équation 14.15) est représentée en figure 14.7, où l'on voit les courbes $a_n(t)$ se rapprocher de la cible au cours des itérations.

Si la base est suffisamment représentative de la vitesse de sorte que celle-ci peut être exprimée correctement sur un petit nombre de modes, il est donc possible d'obtenir une reconstruction correcte de la vitesse en un nombre raisonnable d'itérations, comme le montre cet exemple.

Conclusion de la partie

Dans cette partie, nous avons présenté le développement d'outils numériques permettant la reconstruction spatio-temporelle de sources de polluants et de champs de vitesses à partir de mesures ponctuelles issues de capteurs de polluants tels que des micro-chromatographes, qui permettent de mesurer un grand nombre de polluants avec une résolution temporelle de l'ordre de la minute.

Après avoir brièvement présenté les approches de modélisation thermo-aéraulique du bâtiment existantes, nous avons explicité les modèles utilisés dans ces travaux pour le calcul instationnaire de champ de vitesses et de dispersion des polluants. Nous avons utilisé la méthode des éléments finis pour résoudre les équations de Navier-Stokes et l'équation de diffusion-advection. Le terme non-linéaire de l'équation de Navier-Stokes a été traité par la méthode des caractéristiques. Nous avons choisi de nous limiter à de faibles vitesses d'écoulement dans la mesure où les problèmes liés à la qualité de l'air concernent en particulier les locaux mal aérés.

Nous avons ensuite défini, dans un chapitre dédié, le problème général de reconstruction de paramètres liés à l'équation de diffusion-advection, et nous avons présenté les différentes approches existantes de résolution d'un tel problème inverse.

Ce chapitre présente également l'utilisation de la théorie du contrôle optimal pour la résolution de ces problèmes inverses. Il détaille la méthode adjointe que nous avons utilisée par la suite, grâce à laquelle il est possible de reconstruire des paramètres inconnus par la méthode itérative du gradient conjugué à pas optimal.

Dans le chapitre suivant, nous avons présenté la résolution de problèmes de reconstruction de sources de polluants dans l'espace L^2 grâce à la méthode présentée au chapitre précédent.

Nous avons montré que cette méthode est capable de reconstruire efficacement l'évolution temporelle de l'intensité d'une source si la forme et la position de celle-ci est connue, pour des sources dont on connaît la valeur au temps final. Nous avons également vu que le nombre et la position des capteurs a un effet sur la qualité de la reconstruction et/ou sa vitesse de convergence.

Nous avons ensuite exploré la possibilité de reconstruire la source dans l'espace et le temps en considérant que celle-ci peut être exprimée sur un nombre fini de modes d'une base orthonormée engendrant l'espace. Le choix de cette base s'est porté sur la base des valeurs propres du Laplacien, n'ayant pas de connaissance *a priori* sur les sources. Cependant, puisque la diffusion est dominante dans les problèmes considérés, cette base permet de capter naturellement les sources. Nous avons vu que les sources pouvant être décomposées sur quelques modes d'une telle base peuvent être correctement reconstruites, mais que la reconstruction est plus difficile lorsque les sources contiennent un grand nombre de composantes modales. De plus, les sources de faible rayon sont mal reconstruites.

Enfin, nous avons étudié dans le dernier chapitre la reconstruction de champs de vitesses. Ce problème, où l'on connaît la source de polluant, est assimilable à une technique de gaz traceur.

La vitesse étant un paramètre non-linéaire par rapport à la concentration, la méthode de minimisation de Levenberg-Marquardt, permettant de traiter les cas non-linéaires, a été utilisée pour la

résolution du problème inverse.

Contrairement aux sources, les formes et les évolutions des champs de vitesses possibles peuvent être connus grâce à la résolution des équations de Navier-Stokes, et cela a permis de construire des bases orthonormées par décomposition orthogonale aux valeurs propres (POD). La reconstruction d'une source sur une telle base s'est avérée efficace dans le cas où on cherche à reconstruire celle-ci sur un nombre de modes permettant la description représentative de la vitesse recherchée.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La qualité de l'air intérieur est une notion multiforme. Elle est située à la croisée de multiples domaines tels que la santé ou les technologies liées au bâtiment. Un air intérieur malsain peut avoir des conséquences graves sur notre santé mais également sur notre confort alors que nous passons la plus grande partie de notre temps dans des espaces clos.

Pourtant, la qualité de l'air intérieur est une préoccupation récente. En France, l'émergence de cette problématique a eu lieu au début des années 2000. Une campagne nationale visant à faire le bilan de l'état de la qualité de l'air dans le parc immobilier français a permis de mettre en évidence le mauvais état de la qualité de l'air intérieur alors même que la réglementation sur les nouvelles constructions prévoyait une augmentation de l'étanchéité de l'enveloppe des bâtiments. Devant ce constat, des mesures ont été prises et seront prises à l'avenir dans le but de continuer à améliorer les performances énergétiques du bâtiment tout en garantissant une qualité d'air saine. Ces mesures font apparaître le besoin de développer des systèmes d'instrumentation permettant la surveillance de la qualité de l'air, en particulier dans les zones recevant du public sensible.

La multiplicité des polluants existants et la variabilité de leurs effets sur la santé rend l'évaluation de la qualité de l'air intérieur particulièrement complexe. Les systèmes de mesure existants ne permettent pas la détermination sélective de la plupart des polluants à des échelles temporelles courtes. De plus, la surveillance de la présence de polluant de l'air se fait généralement de manière ponctuelle alors que les polluants sont souvent répartis de manière inhomogène dans l'espace et cela ne permet pas de représenter l'état de qualité de l'air de manière fidèle.

Dans ces travaux, nous avons présenté des outils permettant de parer à ces inconvénients en proposant le développement de micro-chromatographes capables de détecter sélectivement des polluants caractéristiques de la qualité de l'air intérieur. Des techniques d'injections stochastiques ont également été développées afin de permettre d'améliorer les capacités de ces capteurs. Enfin, nous avons développé des méthodes inverses capables d'évaluer les sources de polluants à partir de mesures issues de plusieurs capteurs placés au sein de la pièce. Nous avons également appliqué cette méthode inverse pour la reconstruction de champs de vitesses dans un bâtiment à l'aide de gaz traceurs, permettant par exemple de déterminer s'il existe des zones de confinement de polluants.

Résultats principaux

Le prototype de micro-chromatographe fabriqué dans cette thèse est constitué de plusieurs éléments micro-fabriqués. Dans un premier temps, chacun de ces éléments a été évalué de manière séparée avant d'être intégré dans un système complet.

Les micro-colonnes fonctionnalisées avec du PDMS ont permis, en utilisation combinée avec un détecteur du commerce, la séparation effective des gaz d'un mélange de benzène, toluène, éthylbenzène et xylène (BTEX), polluants typiques de l'air intérieur.

Le micro-détecteur à conductivité thermique (TCD) conçu, fabriqué et testé dans ces travaux s'est avéré capable de détecter un échantillon d'éthanol avec une sensibilité de l'ordre du ppm. Un circuit électronique d'asservissement original, permettant de maintenir constante la température de l'élément chauffant du détecteur, a montré une meilleure sensibilité que les circuits classiques à courant constant pour une gamme de températures donnée.

Le prototype de micro-chromatographe complet, utilisant l'air ambiant comme gaz vecteur, a permis la séparation et la détection d'échantillons gazeux tels que l'hexane et le toluène. Le système d'injection constitué de deux vannes électrostatiques s'est cependant avéré mal adapté à l'application visée. En effet, leur important volume mort et leurs matériaux non-inertes semblent avoir empêché la détection correcte de mélanges gazeux faiblement concentrés.

Les méthodes d'injections stochastiques, dites de "chromatographie de corrélation", ont été explorées selon trois axes.

Premièrement, ces méthodes ont montré la possibilité d'obtenir un gain de sensibilité de détection de l'ordre de la décade, aussi bien pour un chromatographe de laboratoire classique qu'avec le micro-chromatographe développé dans ces travaux. Nous avons observé que ces méthodes ont davantage intérêt à être utilisées dans le cas où les concentrations en jeu sont faibles, car des pics nettement résolus peuvent entraîner un bruit de corrélation aussi important que le bruit de détection initial. Cette technique est particulièrement adaptée à la micro-chromatographie, où les volumes injectés sont faibles, les chromatogrammes sont de faible longueur et les temps d'injection sont courts. Cela permet donc d'injecter selon des séquences de grande taille et d'obtenir d'avantage de gain de sensibilité.

Un deuxième avantage exploré est la possibilité de suivi en temps réel de la composition d'un échantillon gazeux injecté de manière répétée dans le micro-chromatographe. Nous avons présenté un algorithme permettant le calcul rapide (aussi rapide que la période d'échantillonnage du signal) de la corrélation croisée au cours du temps et observé l'évolution des pics de séparation, alors que cela n'est envisageable qu'avec une résolution de l'ordre de la minute en utilisant le micro-chromatographe de manière standard.

Enfin, nous avons proposé une méthode originale utilisant le principe des injections stochastiques pour l'analyse simultanée de plusieurs échantillons à l'aide d'un unique chromatographe. Nous avons montré l'efficacité de la technique pour deux échantillons à l'aide d'un chromatographe classique où chacun des pics des deux échantillons analysés simultanément a été reconstruit avec une erreur inférieure à 1%. Avec le micro-chromatographe, nous avons obtenu des résultats encourageants malgré l'introduction d'un fort bruit de corrélation certainement dû à des non-linéarités du système (saturation de la colonne, variation du débit due à l'instabilité de la pompe à vide). Cette technique fait l'objet d'un dépôt de brevet aux Etats-Unis.

Les modèles inverses introduits en dernière partie ont visé la reconstruction de paramètres liés à la qualité de l'air à l'aide des données ponctuelles issues de capteurs de faible résolution temporelle placés dans une pièce.

Les modèles utilisés dans ces travaux, fondés sur une approche de contrôle optimal et utilisant la méthode adjointe, se sont avérés efficaces (avec une erreur inférieure à 1% pour quelques itérations de l'algorithme) pour la reconstruction de l'évolution temporelle de l'intensité d'émission de sources dont la position est connue. En l'absence d'information sur la localisation de la source, nous avons proposé de rechercher celle-ci sur quelques modes d'une base orthonormée. Les sources pouvant être décomposées sur quelques modes d'une telle base ont pu être correctement reconstruites, mais la reconstruction s'est avérée plus difficile pour des sources nécessitant un grand nombre de composantes modales pour être décrites.

La reconstruction de champs de vitesses à l'aide de gaz traceurs a également été abordée. Nous avons proposé l'utilisation de la méthode POD avec la méthode des snapshots afin de calculer une base orthonormée représentative de la vitesse. Nous avons montré qu'il est possible de reconstruire, avec la méthode proposée, une vitesse pouvant être décrite de manière fidèle sur un faible nombre de modes avec une erreur de l'ordre du pourcent, et possiblement moins si le nombre d'itérations de l'algorithme est augmenté.

Perspectives

Ces travaux ont permis d'ouvrir un certain nombre de perspectives en vue d'améliorations et d'application concrètes pour la surveillance et le diagnostic de la qualité de l'air intérieur.

En termes d'améliorations, le chromatographe développé dans cette thèse pourrait bénéficier de modules micro-fabriqués supplémentaires, notamment un micro-injecteur et un micro-préconcentrateur. L'injecteur, exempt de matériel non-inertes, permettrait l'injection d'un volume très précis de gaz dans le système. Le préconcentrateur permettrait quant à lui de détecter directement dans l'air des composés très faiblement concentrés.

L'intégration complète de ces éléments sur une unique puce, bien que souhaitable malgré les contraintes techniques que cela impose, ne semble pas obligatoire et nous pourrions nous contenter d'un système hybride dans des applications réelles d'évaluation de la qualité de l'air.

Les méthodes d'injections stochastiques pourraient être utilisées en combinaison avec un système doté d'un préconcentrateur afin d'atteindre des seuils de détection très bas.

Sans préconcentration et avec un traitement du signal adapté, ces méthodes permettraient la mesure en temps réel et locale de la teneur en polluants en un point donné, ce qui confèrerait un avantage supplémentaire aux micro-chromatographes en plus de leur haute sélectivité.

La méthode d'analyse parallèle multiple proposée pourrait enfin être utilisée avantageusement afin de n'utiliser qu'un unique système de détection plutôt que de placer un grand nombre de capteurs au sein d'une pièce ou d'un bâtiment. Il s'agirait de déployer quelques tuyaux de prélèvement reliés à un système d'analyse central comportant éventuellement des préconcentrateurs.

Concernant les algorithmes de reconstruction de sources, ceux-ci pourraient être adaptés en 3 dimensions et être validés dans un premier temps dans une chambre d'essais dotée de plusieurs chromatographes.

L'utilisation de la technique de gaz traceurs proposée dans un bâtiment instrumenté permettrait de mieux comprendre les échanges aérauliques ayant lieu dans celui-ci.

Dans le cas où les chromatographes effectueraient leur mesure par le biais d'injections stochastiques ou bien à l'aide d'un préconcentrateur, les problèmes inverses seraient formulés en tenant compte de la spécificité de ces modes de mesures à travers un opérateur d'observation adapté.

Nous avons présenté dans ces travaux des preuves de concept. Pour une diffusion sur le terrain des outils développés, différents aspects sont à prendre en compte. Les temps de calcul pourraient être diminués par utilisation d'algorithmes plus efficaces et en profitant de la possibilité de précalculer une grande partie des grandeurs (par POD par exemple). Le code pourrait être optimisé et une parallélisation des calculs permettrait d'envisager d'embarquer directement le calcul au niveau des capteurs.

Ces modèles pourraient être couplés avec des modèles de thermique du bâtiment, ce qui permettrait à terme d'optimiser les performances du bâtiment en temps réel en garantissant la santé et le confort des occupants.

Nous espérons que les divers outils développés dans ces travaux aboutiront à des applications concrètes qui profiteront à la santé publique. Nous espérons également qu'ils puissent trouver des applications dans d'autres domaines telles que l'analyse de l'air extérieur, les sciences atmosphériques, ou pourquoi pas servir un jour sur d'autres planètes.

Bibliographie

- [ADEME 2012] ADEME. *Les chiffres clés du bâtiment*. Rapport technique, Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, 2012. (Cité en page 4.)
- [Agah 2005] M. Agah, J.A. Potkay, G. Lambertus, R. Sacks et K.D. Wise. *High-performance temperature-programmed microfabricated gas chromatography columns*. J. Microelectromech. Sys., vol. 14, no. 5, pages 1039–1050, 2005. (Cité en page 21.)
- [Agah 2006] M. Agah, G. Lambertus, R. Sacks et K. Wise. *High-speed MEMS-Based gas chromatography*. J. Microelectromech. Sys., vol. 15, no. 5, pages 1371–1378, 2006. (Cité en page 27.)
- [Alfeeli 2008] B. Alfeeli, D. Cho, M. Ashraf-Khorassani, L.T. Taylor et M. Agah. *MEMS-based multi-inlet/outlet preconcentrator coated by inkjet printing of polymer adsorbent*. Sensors and actuators B, vol. 133, pages 24–32, 2008. (Cité en page 26.)
- [Ali 2009] S. Ali, M. Ashraf-Khorassani, L.T. Taylor et M. Agah. *MEMS-based semi-packed gas chromatography columns*. Sens. Actuat. B, vol. 141, pages 309–315, 2009. (Cité en pages 22 et 48.)
- [Allaire 2005] G. Allaire. *Analyse numérique et optimisation*. Editions de l'école polytechnique, 2005. (Cité en page 146.)
- [Allen 2007] C. Allen, S. Haupt et G. Young. *Source characterization with a genetic algorithm-coupled dispersion-backward model incorporating SCIPUFF*. Journal of applied and meteorology climate, vol. 46, pages 273–287, 2007. (Cité en page 161.)
- [Allery 2008] C. Allery, C. Beghein et A. Hamdouni. *On investigation of particle dispersion by POD approach*. International applied mechanics, vol. 44, page 110, 2008. (Cité en page 189.)
- [Annino 1973] R. Annino et L.E. Bullock. *Continuous chromatographic analysis using a pseudo random sample switching function*. Anal. Chem., vol. 45, no. 7, pages 1221–1227, 1973. (Cité en page 84.)
- [Annino 1976] R. Annino et E. Grushka. *Cross-correlation techniques in chromatography*. J. Chrom. Sci., vol. 14, no. 6, pages 265–270, 1976. (Cité en page 83.)
- [ANSES 2011] ANSES. *Proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur : évolution de la méthode d'élaboration des valeurs guides*. Rapport technique, Agence Nationale de Sécurité Sanitaire, 2011. (Cité en page 8.)
- [ASHRAE 2009] ASHRAE. *Fundamentals handbook*. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, 2009. (Cité en page 133.)
- [Atmadja 2001] J. Atmadja et A. C. Bagtzoglou. *State of the art report on mathematical methods for groundwater pollution source identification*. Environmental forensics, vol. 2, pages 205–214, 2001. (Cité en page 154.)
- [Bae 2007] B. Bae, J. Yeom, A.D. Radadia, R.I. Masel et M.A. Shannon. *A fully-integrated MEMS preconcentrator for rapid gas sampling*. IEEE Solide States Sensors proceedings, pages 1497–1450, 2007. (Cité en page 26.)

- [Balasubramanian 1997] V. Balasubramanian, G. Jayaraman et S.R.K. Iyengar. *Effect of secondary flows on contaminant dispersion with weak boundary absorption*. Appl. Math. Modelling, pages 275–285, 1997. (Cité en page 143.)
- [Bangar 2010] M.A. Bangar, W. Chen, N.V. Myung et A. Mulchandani. *Conducting polymer 1-dimensional nanostructures for FET sensors*. Thin solid films, vol. 519, no. 3, pages 964–973, 2010. (Cité en page 24.)
- [Bargatin 2012] I. Bargatin, E.B. Myers, J.S. Aldridge, C. Marcoux, P. Duraffourg, E. Colinet, S. Hentz, P. Andreucci et M.L. Roukes. *Large-scale integration of nanoelectromechanical systems for gas sensing applications*. Nanoletters, vol. 12, pages 1269–1274, 2012. (Cité en pages 23 et 24.)
- [Bathe 1996] K.-J. Bathe. Finite element procedures. Prentice hall, 1996. (Cité en page 139.)
- [Baudin 2010] M. Baudin. Introduction to scilab. Scilab, 2010. (Cité en page 141.)
- [Beach 2011] K. Beach, S. Reidy, R. Gordenker et K. Wise. *A low-mass high-speed μ GC separation column with built-in fluidic chip-to-chip interconnects*. IEEE MEMS proceedings, pages 813–816, 2011. (Cité en page 21.)
- [Berger 2012] J. Berger, S. Tasca-Guernouti, M. Woloszyn et C. Buhe. *L'humidité dans les bâtiments : pathologies et paramètres gouvernants*. XXXèmes rencontres AUGC-IBPSA, 2012. (Cité en page 5.)
- [Berthet 2010] H. Berthet, J. Jundt, J. Durivault, B. Mercier et D.E. Angelescu. *Time-of-flight thermal flowrate sensor for lab-on-chip applications*. Lab. chip, vol. 11, pages 215–223, 2010. (Cité en page 85.)
- [Besharatian 2012] A. Besharatian, K. Kumar, R.L. Peterson, L.P. Bernal et K. Najafi. *A scalable, modular, multistage, peristaltic, electrostatic gas micro-pump*. IEEE MEMS proceedings, vol. 1001–1004, 2012. (Cité en page 27.)
- [Bhushan 2007] A. Bhushan, D. Yemane, E.B. Overton, J. Goettert et M.C. Murphy. *Fabrication and preliminary results for LiGA fabricated nickel micro gas chromatograph columns*. J. Microelectromech. Sys., vol. 16, no. 2, pages 383–393, 2007. (Cité en page 21.)
- [Bhushan 2010] A. Bhushan, D. Yemane, S. McDaniel, J. Goettert, M. Murphy et E.B. Overton. *Hybrid integration of injector and detector function for microchip gas chromatography*. Analyst, vol. 135, pages 2730–2736, 2010. (Cité en page 27.)
- [Bocquet 2008] M. Bocquet. Comment prévoir la dispersion d'un panache de polluant de source mal connue en cas d'accident nucléaire ou industriel ?, 2008. (Cité en page 165.)
- [Bohac 1987] D.L. Bohac et D.T. Harrje. *The use of modified constant concentration techniques to measure infiltration and interzone airflow rates*. AIVC proceedings, pages 129–152, 1987. (Cité en page 184.)
- [Borchiellini 1999] R. Borchiellini et J.-M. Fürbringer. *An evaluation exercise of a multizone air flow model*. Energy and Buildings, no. 30, pages 35–51, 1999. (Cité en page 134.)
- [Bourquin 2011] F. Bourquin et A. Nassiopoulos. *Inverse reconstruction of initial and boundary conditions of a heat transfer problem with accurate final state*. International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 54, pages 3749–3760, 2011. (Cité en page 169.)

- [Boyer 2000] F. Boyer et P. Fabrie. *Élément d'analyse pour l'étude de quelques modèles d'écoulement de fluides visqueux incompressibles*. Springer, 2000. (Cité en page 136.)
- [Brau 1999] J. Brau, G. Achard, F. Allard et J.-M. Pallier. *Comparison of different thermal models for buildings with experiments in artificial climatic conditions*. ASHRAE Transactions, vol. 29, pages 283–292, 1999. (Cité en page 134.)
- [Brezis 2005] H. Brezis. *Analyse fonctionnelle : théorie et applications*. Dunod, 2005. (Cité en page 157.)
- [Briand 2013] D. Briand, S. Colin, J. Courbat, S. Raible, J. Kappler et N.F. de Rooij. *Integration of MOX gas sensors on polyimide hotplates*. Sensors and actuators B : chemical, 2013. (Cité en page 9.)
- [Brocato 2004] R.W. Brocato. *Programmable SAW development*. Rapport technique, Sandia National Laboratories, 2004. (Cité en page 23.)
- [Brunauer 1938] S. Brunauer, P.H. Emmet et E. Teller. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. Am. Chem. Soc., vol. 60, no. 2, pages 309–319, 1938. (Cité en page 92.)
- [Brunsweiler 2009] T. Brunsweiler, S. Paredes, U. Drechsler, B. Michel, W. Cesar, G. Toral, Y. Temiz et Y. Leblebici. *Validation of the porous-medium approach to model interlayer-cooled 3D-chip stacks*. IEEE 3DIC proceedings, pages 1–10, 2009. (Cité en pages 18 et 52.)
- [Buehrer 2006] M. Buehrer. *Code division multiple access (cdma)*. Morgan & Claypool, 2006. (Cité en page 84.)
- [Cai 2000] Q.Y. Cai, J. Park, D. Heldsinger, M.D. Hsieh et E.T. Zellers. *Vapor recognition with an integrated array of polymer-coated flexural plate wave sensors*. Sensors and actuators B, vol. 62, pages 121–130, 2000. (Cité en page 23.)
- [Cai 2002] Q. Cai et E. Zellers. *Dual-chemiresistor GC detector employing monolayer-protected metal nanocluster interfaces*. Anal Chem., vol. 74, page 3533, 2002. (Cité en page 23.)
- [Camara 2010] E.H.M. Camara, P. Breuil, D. Briand, L. Guillot, C. Pijolat et N.F. de Rooij. *Micro gas preconcentrator in porous silicon filled with a carbon absorbent*. Sensors and Actuators B, vol. 148, pages 610–619, 2010. (Cité en page 26.)
- [Chaple 2006] R. Bonnet Chaple. *Numerical stabilization of convection-diffusion-reaction problems*. Delft institute of applied mathematics publications, 2006. (Cité en page 147.)
- [Cheng 2012] Y.-K. Cheng, C.-H. Lin, S. Kuo, S.-Y. Hsiung et J.-L. Wang. *Applications of Hadamard transform-gas chromatography-mass spectrometry for the detection of hexamethyl-disiloxane in a wafer cleanroom*. J. Chrom. A, vol. 1220, pages 143–146, 2012. (Cité en page 85.)
- [Ciarlet 1990] P. G. Ciarlet. *Introduction à l'analyse numérique matricielle et à l'optimisation*. Dunod, 1990. (Cité en pages 139, 160 et 161.)
- [Clarke 1995] J.A. Clarke, W.M. Dempster et C.O.R. Negrao. *The implementation of a computational fluid dynamics algorithm within the ESP-r system*. IBPSA Building Simulation proceedings, 1995. (Cité en page 134.)
- [Constans 2003] S. Constans, B. Brémond et P. Morel. *Simulation and control of chlorine levels in water distribution networks*. J. Water Resour. Plann. Manage, vol. 128, no. 2, pages 135–145, 2003. (Cité en page 154.)

- [Cramers 1999] C. Cramers, H.-G. Janssen, M.M. van Deursen et P.A. Leclercq. *High-speed gas chromatography : an overview of various concepts*. Journal of chromatography A, vol. 856, pages 315–329, 1999. (Cité en page 15.)
- [Cruz 2007] D. Cruz, J.P. Chang, S.K. Showlater, F. Gelbard, R.P. Manginell et M.G. Blain. *Microfabricated thermal conductivity detector for the micro-ChemLab*. Sensors and actuators B, vol. 121, pages 414–422, 2007. (Cité en pages 24 et 61.)
- [Damian 2003] A.M. Damian. *Modélisation zonale de la qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments*. PhD thesis, Université de La Rochelle, 2003. (Cité en page 135.)
- [de Boer 2000] M.J. de Boer, R.W. Tjerkstra, J.W. Berenschot, H.V. Jansen, G.J. Burger, J.G.E. Gardeniers, M. Elwenspoed et A. van den Berg. *Micromachining of buried micro channels in silicon*. J Microelectromech. Sys., vol. 9, no. 1, pages 94–103, 2000. (Cité en page 21.)
- [Deemter 1956] J.J. Van Deemter. *Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography*. Chem. Eng. Sci., vol. 5, pages 271–289, 1956. (Cité en page 44.)
- [Dobrzynski 2005] C. Dobrzynski. *Adaptation de maillage anisotrope 3D et application à l'aérothermique des bâtiments*. PhD thesis, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. pdf-imprime. (Cité en page 136.)
- [Dor 2010] F. Dor, C. Mandrin et S. Kirchner. *La qualité de l'air intérieur : une thématique en dynamique*. Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement, 2010. (Cité en page 6.)
- [Dow 2010] A.B. Alamin Dow et W. Lang. *A micromachined preconcentrator for ethylene monitoring system*. Sensors and actuators B, vol. 151, pages 304–307, 2010. (Cité en page 26.)
- [Engl 2000] H. W. Engl, M. Hanke et A. Neubauer. *Regularization of inverse problems*. Kluwer Academic, 2000. (Cité en pages 153, 157 et 159.)
- [EPA 1991] EPA. *Indoor Air Facts No. 4 : Sick Building Syndrom*. Rapport technique, United States Environmental Protection Agency, 1991. (Cité en page 6.)
- [Ezkerra 2011] A. Ezkerra, L.J. Fernández, K. Mayora et J.M. Ruano-López. *A microvalve for lab-on-a-chip applications based on electrochemically actuated SU8 cantilevers*. Sens. actuat. B, vol. 155, no. 2, pages 505–511, 2011. (Cité en page 29.)
- [Feher 2012] J. Feher. *Quantitative human physiology : an introduction*. Academic press Elsevier, 2012. (Cité en page 3.)
- [Fellgett 1949] P.B. Fellgett. *On the ultimate sensitivity and practical performance of radiation detectors*. J. Opt. Soc. Am., vol. 39, pages 970–976, 1949. (Cité en page 100.)
- [Feng 2013] S.F. Feng et L.W. Lee. *Indoor air quality assessment of daycare facilities with carbon dioxide temperature and humidity as indicators*. J. Environ. Health, 2013. (Cité en page 5.)
- [Feustel 1999] H. E. Feustel. *COMIS - an internation multizone air-flow and contaminant transport model*. Energy and Buildings, no. 30, pages 3–8, 1999. (Cité en page 134.)
- [Fischer 2001] M.L. Fischer, P.N. Price, T.L. Thatcher, C.A. Schwalbe, M.J. Craig, E.E. Wood, R.G. Sextro et A.J. Gadgil. *Rapid measurements and mapping of tracer gas concentrations in a large indoor space*. Atmospheric environment, vol. 35, pages 2837–2844, 2001. (Cité en page 9.)

- [Flourentzou 1997] F. Flourentzou, J. Van der Maas et C.-A. Roulet. *Natural ventilation for passive cooling : measurement of discharge coefficients*. Energy and buildings, vol. 27, pages 283–292, 1997. (Cité en page 184.)
- [Fraiwan 2013] A. Fraiwan, S. Mukherjee, S. Sundermier, H.-S. Lee et S. Choi. *A paper-based microbial fuel cell : Instant battery for disposable diagnostic devices*. Biosensors and bioelectronics, vol. 49, pages 410–414, 2013. (Cité en page 29.)
- [Frye-Mason 1999] G.C. Frye-Mason, R.P. Manginell, E.J. Heller, C.M. Matzke, S.A. Casalnuovo, V.M. Hietala, R.J. Kottenstette, P.R. Lewis et C.C. Wong. *Microfabricated gas phase chemical analysis systems*. IEEE EFTF proceedings, 1999. (Cité en page 27.)
- [GadElHak 2006] M. GadElHak. *The mems handbook : Memes design and fabrication*. CRC, 2006. (Cité en page 30.)
- [Gallego 2012] E. Gallego, X. Roca, J.F. Perales et X. Guardino. *Determining indoor air quality and identifying the origin of odour episodes in indoor environments*. Journal of Environmental Sciences, no. 21, pages 333–339, 2012. (Cité en page 8.)
- [Gelhard 2005] T. Gelhard, G. Lube, M. A. Olshanskii et J.-H. Starcke. *Stabilized finite element schemes with LBB-stable elements for incompressible flows*. Journal of computational and applied mathematics, vol. 177, no. 2, pages 243–267, 2005. (Cité en page 139.)
- [Ghafouri 2007] H. R. Ghafouri et B.S. Darabi. *Optimal identification of ground-water pollution sources*. International Journal of Civil Engineering, vol. 5, no. 2, pages 144–156, 2007. (Cité en page 154.)
- [Ghodssi 2011] R. Ghodssi et P. Lin. *Materials and processes handbook*. Springer, 2011. (Cité en page 30.)
- [Godfrey 1969] K.R. Godfrey et M. Devenish. *An experimental investigation of continuous gas chromatography using pseudo-random-binary-sequence*. Meas. Contr., vol. 2, no. 6, pages 228–232, 1969. (Cité en page 84.)
- [Golay 1981] M.J.E. Golay. *The height equivalent to a theoretical plate of retentionless rectangular tubes*. Journal of chromatography, vol. 216, no. 1, pages 1–8, 1981. (Cité en page 44.)
- [Gordon 1999] S.M. Gordon, P.J. Callahan, M.G. Nishioka, M.C. Brinkman, M.K. ORourke, M.D. Lebowitz et D.J. Moschandreas. *Residential environmental measurements in the national human exposure assessment survey (NHEXAS) pilot study in Arizona : preliminary results for pesticides and VOCs*. J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol., vol. 9, no. 5, pages 456–470, 1999. (Cité en pages 3 et 5.)
- [Gorelick 1983] S. M. Gorelick. *Identifying sources of groundwater pollution : an optimization approach*. Water Resour. Res., vol. 19, no. 3, pages 779–790, 1983. (Cité en page 155.)
- [Gracia 2008] I. Gracia, P. Ivanov, F. Blanco, N. Sabaté, X. Vilanova, X. Correig, L. Fonseca, E. Figueras, J. Santander et C.Cané. *Sub-ppm gas sensor detection via spiral μ -preconcentrator*. Sensors and actuators B, vol. 132, pages 149–154, 2008. (Cité en page 26.)
- [Grimsrud 1980] D.T. Grimsrud, M.H. Sherman, J.E. Janssen, A.N. Pearman et D.T. Harrje. *An intercomparison of tracer gases used for air infiltration measurements*. ASHRAE trans., vol. 86, no. 1, 1980. (Cité en page 183.)

- [Grob 2004] R.L. Grob et E.F. Barru. *Modern practice of gas chromatography*. Wiley-interscience, 2004. (Cité en pages 14, 42, 44, 78 et 91.)
- [Gross 2004] G.M. Gross, J.W. Grate et R.E. Synovec. *Monolayer-protected gold nanoparticles as an efficient stationary phase for open tubular gas chromatography using a square capillary : model for chip-based gas chromatography in square cornered microfabricated channels*. *J. Chrom. A*, vol. 1029, pages 217–226, 2004. (Cité en page 21.)
- [Gupta 2012] N.K. Gupta, S. An et Y.B. Gianchandani. *A Si-micromachined 48-stage Knudsen pump for on-chip vacuum*. *J. Micromech. Microeng.*, vol. 22, no. 10, 2012. (Cité en page 27.)
- [Hannoe 1997] S. Hannoe, I. Sugimoto, K. Yanagisawa et H. Kuwano. *Enhanced chromatographic performance of silicon-micromachined capillary column with clean structure and interactive plasma organic films*. *Transducers proceedings*, pages 515–518, 1997. (Cité en page 21.)
- [Hassan 2004] I. Hassan, P. Phutthavong et M. Abdelgawad. *Microchannel heat sinks : an overview of the state-of-the-art*. *Microscale thermophysical engineering*, vol. 8, pages 183–205, 2004. (Cité en page 52.)
- [Hecht 2012] F. Hecht. *New development in freefem++*. *Journal of numerical mathematics*, vol. 20, no. 3, pages 251–265, 2012. (Cité en page 140.)
- [Hofmann 1997] T. Hofmann, P. Schieberle, C. Krummel, A. Freiling, J. Bock, L. Heinert et D. Kohl. *High resolution gas chromatography/selective odorant measurement by multi-sensor array (HRGC/SOMSA) : a useful approach to standardise multisensor arrays for use in the detection of key food odorants*. *Sensors and actuators B*, vol. 41, no. 1, pages 81–87, 1997. (Cité en page 23.)
- [Inard 1996] C. Inard, H. Bouia et P. Dalicieux. *Prediction of air temperature distribution in buildings with a zonal model*. *Energy and buildings*, vol. 24, pages 125–132, 1996. (Cité en page 135.)
- [Inard 1998] C. Inard, A. Meslem et P. Depecker. *Energy consumption and thermal comfort in dwelling-cells : a zonal-model approach*. *Building and environment*, vol. 33, no. 5, pages 279–291, 1998. (Cité en page 135.)
- [INPES 2010] INPES. *Guide de la pollution de l’air intérieur : tous les bons gestes pour un air intérieur plus sain.*, 2010. (Cité en page 7.)
- [INVS 2010] INVS. *Description du budget espace-temps et estimation de l’exposition de la population française dans son logement*. Rapport technique, Institut National de Veille Sanitaire, 2010. (Cité en page 3.)
- [IRSST 2008] IRSST. *Les effets sur la santé reliés aux nanoparticules, Rapport R-558*. Rapport technique, Institut Robert-Sauvé en Santé du Travail (Québec), 2008. (Cité en page 6.)
- [Jian 2013] R.-S. Jian, Y.-S. Huang, S.-L. Lai, L.-Y. Sung et C.-J. Lu. *Compact instrumentation of a μ GC for real time analysis of sub-ppb VOC mixtures*. *Microchemical Journal*, vol. 108, pages 161–167, 2013. (Cité en page 27.)
- [John 2010] T. John, M. Guay, N. Hariharan et S. Naranayan. *POD-based observer for estimation in Navier-Stokes flows*. *Computers and chemical engineering*, vol. 34, pages 965–975, 2010. (Cité en page 189.)

- [Kaanta 2009a] B. Kaanta, H. Chen, G. Lambertus, W. Steinecker, O. Zhdaneec et X. Zhang. *High sensitivity micro-thermal conductivity detector for gas chromatography*. IEEE MEMS proceedings, pages 264–267, 2009. (Cité en pages 24, 53 et 64.)
- [Kaanta 2009b] B.C. Kaanta, H. Chen et X. Zhang. *Control and operation schemes for micro-thermal conductivity detectors in gas chromatography*. MRS proceedings, vol. 1222, 2009. (Cité en pages 62 et 64.)
- [Kaanta 2011] B.C. Kaanta, A.J. Jonca, H. Chen et X. Zhang. *Temperature distribution on thermal conductivity detectors for flow rate insensitivity*. Sens. Actuat. A, vol. 167, no. 2, pages 146–151, 2011. (Cité en pages 24, 52 et 53.)
- [Kato 2004] S. Kato, Y. Kajii, R. Itokazu, J. Hirokawa, S. Koda et Y. Kinjo. *Transport of atmospheric carbon monoxide, ozone, and hydrocarbons from Chinese coast to Okinawa island in the Western Pacific during winter*. Atmos. Environ., vol. 38, pages 2975–2981, 2004. (Cité en page 155.)
- [Kim 2007] H. Kim, A.A. Astle, K. Najafi, L.P. Bernal et P.D. Washabaugh. *A fully integrated high-efficiency peristaltic 18-stage gas micropump with active microvalves*. IEEE MEMS proceedings, pages 131–134, 2007. (Cité en page 26.)
- [Kin 2009] C. Kin et E.T. Zellers. *Chemometric analysis of gas chromatographic peaks measured with a microsensor array : methodology and performance assessment*. Sensors and actuators B, vol. 139, pages 548–556, 2009. (Cité en page 22.)
- [Kittel 1980] C. Kittel et H. Kroemer. *Thermal physics - second edition*. W.H. Freeman, 1980. (Cité en page 66.)
- [Knobloch 2009] P. Knobloch. *On the choice of the SUPG parameter at outflow boundary layers*. Advances in computational mathematics, vol. 31, no. 4, pages 369–389, 2009. (Cité en pages 147 et 151.)
- [Kuipers 2010] W. Kuipers et J. Müller. *Sensitivity of a planar micro-flame ionization detector*. Talanta, vol. 82, pages 1674–1679, 2010. (Cité en page 24.)
- [Kusuda 1976] T. Kusuda. *NBSLD, the computer program for heating and cooling loads in buildings*. Rapport technique, National bureau of standards, 1976. (Cité en page 134.)
- [Kvisgaard 1988] B. Kvisgaard et P.F. Collet. *Constant concentration measurement with two tracers*. AIVC proceedings, 1988. (Cité en page 184.)
- [Kvisgaard 1989] B. Kvisgaard et P.F. Collet. *Accuracy and development of tracer-gas measurement equipment*. AIVC proceedings, pages 1–16, 1989. (Cité en page 184.)
- [Labat 2013] M. Labat, M. Woloszyn, G. Garnier et J.-J. Roux. *Assessment of the air change rate of airtight buildings under natural conditions using the tracer gas technique. Comparison with numerical modelling*. Building and environment, vol. 60, pages 37–44, 2013. (Cité en page 183.)
- [Lai 2006] A.C.K. Lai et F. Chen. *Modeling particle deposition and distribution in a chamber with a two-equation Reynolds-averaged Navier-Stokes model*. Aerosol Science, no. 37, pages 1770–1780, 2006. (Cité en page 135.)

- [Lambertus 2004] G. Lambertus, A. Elstro, K. Sensenig, J. Potkay, M. Agah, S. Scheuering, K. Wise, F. Dorman et R. Sacks. *Design, fabrication and evaluation of microfabricated columns for gas chromatography*. Anal. Chem., vol. 76, pages 2629–2637, 2004. (Cité en page 48.)
- [Langmuir 1916] I. Langmuir. *The constitution and fundamental properties of solids and liquids. I. solids*. J. Am. Chem. Soc., 1916. (Cité en page 91.)
- [Larrouturou 1994] B. Larrouturou et P.-L. Lions. *Méthodes mathématiques pour les sciences de l'ingénieur : optimisation et analyse numérique*. Cours de l'Ecole Polytechnique, 1994. (Cité en page 157.)
- [Lebrun 1970] J. Lebrun. *Exigences physiologiques et modalités physiques de la climatisation par source statique concentrée*. PhD thesis, Université de Liège, 1970. (Cité en page 135.)
- [Leray 1934] J. Leray. *Essai sur les mouvements plans d'un liquide visqueux que limitent des parois*. J. Math. Pures Appl., vol. 13, pages 331–418, 1934. (Cité en page 138.)
- [Lewis 2013] R. Lewis, C.J. Coolidge, P.J. Schroeder, V.M. Bright et Y.C. Lee. *Fabrication, assembly, and testing of a MEMS-enabled micro gas compressor for a 4 :1 pressure ratio*. Sensors and actuators A, vol. 190, pages 84–89, 2013. (Cité en page 26.)
- [Li 2005] F. Li et J. Niu. *An inverse approach for estimating the initial distribution of volatile organic compounds in dry building material*. Atmospheric environment, vol. 39, pages 1447–1455, 2005. (Cité en page 160.)
- [Li 2012] K. Li, H. Su, J. Chu et C. Xu. *A fast-POD model for simulation and control of indoor thermal environment of buildings*. Building and Environment, vol. 60, pages 150–157, 2012. (Cité en page 189.)
- [Lin 2010] Z. C-H Lin, H-W. Chang, T. Kaneta et C-H Lin Fan. *Design and application of Hadamard-injectors coupled with gas and supercritical fluid sample collection systems in Hadamard transform-gas chromatography/mass spectrometry*. J. Chrom. A, vol. 1217, pages 755–760, 2010. (Cité en page 85.)
- [Lin 2011] C.-H. Lin. *Pesticides in the modern world : trends in pesticides analysis : Applications of hadmard transform-gas chromatography-mass spectrometry to the detection of pesticides in rice*. Intech, 2011. (Cité en page 85.)
- [Lions 1959] J.-L. Lions et G. Prodi. *Un théorème d'existence et unicité dans les équations de Navier-Stokes en dimension 2*. C.R.A.S Paris, vol. 248, pages 3519–3521, 1959. (Cité en page 138.)
- [Lions 1967] J.-L. Lions et R. Lattès. *Méthode de quasi-réversibilité et applications*. Dunod, 1967. (Cité en page 155.)
- [Lipták 2000] B. Lipták. *Instrument engineer's handbook : Process measurement and analysis*. CRC, 2000. (Cité en page 59.)
- [Liu 2007] X. Liu et Z. Zhai. *Inverse modeling methods for indoor airborne pollutant tracking ; literature review and fundamentals*. Indoor air, 2007. (Cité en page 154.)
- [Liu 2011] C.W. Liu, H.S. Ko et C. Gau. *Heat transfer - theoretical analysis, experimental investigations and industrial systems, volume 5*. InTech, 2011. (Cité en page 52.)

- [Lu 2005] C.J. Lu, W.H. Steinecker, W.C. Tian, M.C. Oborny, J.M. Nichols, M. Agah, J.A. Potkay, H.K.L. Chan, J. Driscoll, R. Sacks, K. Wise, S.W. Pang et E.T. Zellers. *First-generation MEMS gas chromatograph*. Lab chip, vol. 5, pages 1123–1131, 2005. (Cité en page 27.)
- [Luchtenburg 2009] D. Luchtenburg, B. R. Noack et M. Schlegel. *An introduction to the POD Galerkin method for fluid flows*. Rapport technique, Berlin Institute of Technology, 2009. (Cité en page 189.)
- [Lui 2012] J. Lui, M.K.K. Oo, K. Reddy, Y.B. Gianchandani, J.C. Schultz, H.M. Appel et X. Fan. *Adaptive two-dimensional microgas chromatography*. Anal. Chem., vol. 84, pages 4214–4220, 2012. (Cité en pages 15 et 28.)
- [Lumley 1967] J. Lumley. *The structure of inhomogeneous turbulent flows*. Atmos. Turb. and Radio Wave Prop., pages 166–178, 1967. (Cité en page 189.)
- [M. Agah 2007] K.D. Wise M. Agah. *Low-mass PECVD oxynitride gas chromatographic columns*. J. Microelectromech. Sys., vol. 16, no. 4, pages 853–860, 2007. (Cité en page 21.)
- [Mabilia 2010] R. Mabilia, C. Scipioni et F. Villanueva Garcia. *New analyst passive sampler for the monitoring of formaldehyde in indoor and outdoor ambient air*. Fresenius environmental bulletin, vol. 19, pages 2047–2055, 2010. (Cité en page 8.)
- [Mahar 2001] P. S. Mahar et B. Datta. *Optimal identification of groundwater sources and parameter identification*. J. Water Res., vol. 127, pages 20–29, 2001. (Cité en page 155.)
- [Manginell 2000] R.P. Manginell, G.C. Frye-Mason, R.J. Kottenstette, P.R. Lewis et C.C. Wong. *Microfabricated planar preconcentrator*. Solid state sensor and actuator workshop, pages 179–182, 2000. (Cité en page 26.)
- [Manginell 2007] R.P. Manginell, S. Radhakrishnan, M. Shariati, A.L. Robinson, J.A. Ellison et R.J. Simonson. *Two-dimensional modeling and simulation of mass transport in microfabricated preconcentrators*. IEEE Sensors journal, vol. 7, no. 7, pages 1032–1041, 2007. (Cité en page 26.)
- [Manginell 2008] R.P. Manginell, D.R. Adkins et M.W. Moorman. *Mass-sensitive microfabricated chemical preconcentrator*. J. Microelectromech. Syst., vol. 17, no. 6, pages 1396–1407, 2008. (Cité en page 26.)
- [Manginell 2011] R.P. Manginell, J.M. Bauer, M.W. Moorman, L.J. Sanchez, J.M. Anderson, J.J. Whiting, D.A. Porter, D. Copic et K.E. Achyuthan. *A Monolithically-Integrated μ GC Chemical Sensor System*. Sensors, vol. 11, no. 7, pages 6517–6532, 2011. (Cité en pages 27 et 28.)
- [Martin 2011] O. Martin. *Le géocube, un outil de mesure polyvalent*. IGN magazine, vol. 62, 2011. (Cité en page 18.)
- [McNair 2000] H.M. McNair et G.L. Reed. *Fast gas chromatography : the effect of fast temperature programming*. Journal of Microcolumn Separations, vol. 12, no. 6, pages 351–355, 2000. (Cité en page 15.)
- [McNamara 2005] S. McNamara et Y.B. Gianchandani. *On-chip vacuum generated by a micro-machined Knudsen pump*. J. Microelectromech. Sys., vol. 14, no. 4, page 741, 2005. (Cité en page 26.)

- [McWilliams 2002] J. McWilliams. *Review of airflow measurement techniques*. Rapport technique, Lawrence Berkeley National Laboratory, 2002. (Cité en page 183.)
- [MEDDE 2013] MEDDE. *Plan d'actions sur la Qualité de l'Air Intérieur*. Rapport technique, Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, 2013. (Cité en pages 3 et 8.)
- [MEDDTL 2010a] MEDDTL. Dossier de presse - conférence de presse rt 2012 et bâtiments basse consommation, 2010. (Cité en page 4.)
- [MEDDTL 2010b] MEDDTL. Le grenelle environnement - loi grenelle 2, Nov. 2010. (Cité en page 4.)
- [Mediaprism 2013] Mediaprism. *Comportement et opinion des français en matière d'énergie*. Rapport technique, 60 millions de consommateurs, 2013. (Cité en page 4.)
- [Mendonça 2002] K.C. Mendonça, C. Inard, E. Wurtz, F.C. Winkelmann et F. Allard. *A zonal model for predicting simultaneous heat and moisture transfer in buildings*. Indoor Air 2002 proceedings, 2002. (Cité en page 135.)
- [Merabtine 2011] A. Merabtine, S. Mekaroui, R. Benelmir et N. Laraqi. *Modélisation thermique d'un bâtiment monozone avec les bond graphs*. Congrès SFT 2011, 2011. (Cité en page 134.)
- [Mesplède 2004] J. Mesplède. *Thermodynamique matériaux*. Breal, 2004. (Cité en page 74.)
- [Michalow 2011] A. Michalow. *Postage-Stamp-Sized Micropumps for Both Gas and Liquid Sensor Systems*. Sensors, 2011. (Cité en pages 26 et 27.)
- [Mora 2003] L. Mora. *Prédiction des performances thermo-aérauliques des bâtiments par association de modèles de différents niveaux de finesse au sein d'un environnement orienté objet*. PhD thesis, Université de La Rochelle, 2003. (Cité en page 134.)
- [Moss 1972] G.C. Moss et K.R. Godfrey. *Correlation techniques applied to gas chromatography : a re-appraisal with an application to environmental pollution measurement*. Measurement and control, vol. 5, no. 9, pages 351–353, 1972. (Cité en page 84.)
- [Mueller 1994] H. Mueller et P. Vogel. *Methods for investigating indoor air conditions of ventilated rooms*. AIVC proceedings, pages 101–108, 1994. (Cité en page 183.)
- [Musy 2002] M. Musy, F. Winkelmann, E. Wurtz et A. Sergent. *Automatically generated zonal models for building air flow simulation : principles and applications*. Building and Environment, no. 37, pages 873–881, 2002. (Cité en page 135.)
- [Nachef 2010] K. Nachef. *Etude expérimentale de microvannes et microinjecteurs destinés à l'environnement corrosif du gaz naturel. Application à la microchromatographie en phase gazeuse*. PhD thesis, Université Paris Sud, 2010. (Cité en page 25.)
- [Nachef 2013] K. Nachef, F. Marty, E. Donzier, B. Bourdon, K. Danaie et T. Bourouina. *Micro gas chromatography sample injector for the analysis of natural gas*. J. Microelectromech. Sys., vol. 21, no. 3, pages 730–738, 2013. (Cité en page 25.)
- [Neupauer 2004] R. M. Neupauer et J. L. Wilson. *Forward and backward location probabilities for sorbing solutes in groundwater*. Adv. Water Resour., vol. 27, pages 689–705, 2004. (Cité en page 156.)

- [Ngan 1998] M.L. Ngan, K.C. Lee et K.W. Cheah. *High power density laser etching of silicon*. J. Appl. Phys., vol. 83, pages 1637–1641, 1998. (Cité en page 21.)
- [Nguyen 2013] T.-H. Nguyen, E. Chevallier, J. Garcia, T.-D. Nguyen, A.-M. Laurent, C. Beaubestre, P. Karpe et T.-H. Tran-Thi. *Innovative colorimetric sensors for the detection of nitrogen trichloride at ppb level in swimming pools*. Sensors and Actuators B : Chemical, vol. 187, pages 622–629, 2013. (Cité en pages 8 et 9.)
- [Nishiyama 2007] T. Nishiyama, F. Endo, H. Eguchi, T. Nakagama, N. Seino, M. Shinoda, T. Shimosaka, T. Hobo et K. Uchiyama. *Development of an ultra-micro sample injector for gas chromatography using an ink-jet microchip*. Anal. Sci., vol. 23, no. 4, pages 389–393, 2007. (Cité en page 25.)
- [Noh 2002] H.-S. Noh, P.J. Hesketh et G.C. Frye-Mason. *Parylene gas chromatographic column for rapid thermal cycling*. J. Microelectromech. Sys., vol. 11, no. 6, pages 718–725, 2002. (Cité en pages 21 et 22.)
- [Obst 1968] D. Obst. *Verfahren zur kontinuierlichen gas-chromatographischen analyse unter anwendung der phasenmodulation*. J. Chrom. A, vol. 32, pages 8–16, 1968. (Cité en page 83.)
- [Oh 2008] S. Yeon Oh, H.D. Shin, S.J. Kim et J. Hong. *Rapid determination of floral aroma compounds of lilac blossom by fast gas chromatography combined with surface acoustic wave sensor*. J. Chrom. A, vol. 1183, pages 170–178, 2008. (Cité en page 23.)
- [OQAI 2005] OQAI. *Hiérarchisation sanitaire des paramètres d'intérêt pour l'observatoire de la qualité de l'air intérieur*. Rapport technique, Observatoire de la qualité de l'air intérieur, 2005. (Cité en page 6.)
- [OQAI 2006] OQAI. *Campagne nationale Logements : état de la qualité de l'air dans les logements français - Rapport final*. Rapport technique, Observatoire de la Qualité de l'air Intérieur (CSTB et AFSSET), 2006. (Cité en pages 3 et 5.)
- [Perrin 2007] M. C. Perrin, M.G. Opler, S. Harlap, J. Harkavy-Friedman, K. Kleinhaus, D. Nahon, S. Fennig, E. S. Susser et D. Malaspina. *Tetrachloroethylene exposure and risk of schizophrenia : offspring of dry cleaners in a population birth cohort, preliminary findings*. Schizophr. Res., vol. 90, pages 251–254, 2007. (Cité en page 6.)
- [Phillips 1976] J.B. Phillips et M.F. Burke. *Cross-correlation chromatography applied to gas-solid adsorption studies*. J. Chrom. Sci, vol. 14, no. 10, pages 495–497, 1976. (Cité en page 83.)
- [Pijolat 2007] C. Pijolat, M. Camara, J. Courbat, J.-P. Viricelle, D. Briand et N .F. de Rooij. *Application of carbon nano-powders for gas micro-preconcentrators*. Sensors and actuators B, vol. 127, no. 1, pages 179–185, 2007. (Cité en page 26.)
- [Pironneau 1982] O. Pironneau. *On the transport-diffusion algorithm and its applications to the Navier-Stokes equations*. Numer. Math, vol. 38, pages 309–332, 1982. (Cité en page 139.)
- [PNSE2 2013] PNSE2. *Santé environnement - franchir une nouvelle étape dans la prévention des risques sanitaires liés à l'environnement*, 2013. (Cité en page 7.)
- [Pons 2009] M. Pons. *Benchmark adnbat* numéro 3, 2009. (Cité en page 142.)
- [Press 2007] W.H. Press. *Numerical recipes in c : the art of scientific computing*. Cambridge university press, 2007. (Cité en page 113.)

- [Prud'homme 1986] R. K. Prud'homme, T.W. Chapman et J.R. Bowen. *Laminar compressible flow in a tube*. Applied scientific research, vol. 43, pages 67–74, 1986. (Cité en page 42.)
- [Qu 2008] Q.-S. Qu, F. Shen, M. Shen, X.-Y. Hu, G.-J. Yang, C.-Y. Wang, C. Yan et Y.-K. Zhang. *Open tubular gas chromatography using capillary coated with octadecylamine-capped gold nanoparticles*. Anal. Chim. Acta, vol. 609, no. 1, pages 76–81, 2008. (Cité en page 21.)
- [Quarteroni 2008] A. Quarteroni et A. Valli. Numerical approximation of partial differential equations. Springer, 2008. (Cité en pages 145 et 146.)
- [Radadia 2010] A.D. Radadia, A. Salehi-Khokin, R.I. Masel et M.A. Shannon. *The effect of microcolumn geometry on the performance of micro-gas chromatography columns for chip scale gas analysis*. Sensors and actuators B, vol. 150, pages 456–464, 2010. (Cité en page 22.)
- [Rao 2007] K. Shankar Rao. *Source estimation methods for atmospheric dispersion*. Atmospheric environment, vol. 41, pages 6964–6973, 2007. (Cité en page 154.)
- [Reddy 2011] K. Reddy, Y. Guo, J. Liu, W. Lee, M. Oo et X. Fan. *On-chip Fabry-Perot interferometric sensors for micro-gas chromatography detection*. Sensor actuat. B, vol. 159, no. 1, pages 60–65, 2011. (Cité en page 23.)
- [Rege 1996] M. Rege et R. Tock. *A simple neural network for estimating emission rates of hydrogen sulfide and ammonia from single point sources*. Journal of air and waste management association, 1996. (Cité en page 156.)
- [Reid 2009] V. R. Reid, M. Stadermann, O. Bakajin et R. E. Synovec. *High-speed, temperature programmable gas chromatography utilizing a microfabricated chip with an improved carbon nanotube stationary phase*. Talanta, vol. 77, pages 1420–1425, 2009. (Cité en page 22.)
- [Reidy 2006] S. Reidy, G. Lambertus, J. Reece et R. Sacks. *High-Performance, static-coated silicon microfabricated columns for gas chromatography*. Anal. Chem., vol. 2006, pages 2623–2630, 2006. (Cité en pages 21 et 22.)
- [Reidy 2007] S. Reidy, D. George, M. Agah et R. Sacks. *Temperature-programmed GC using silicon microfabricated columns with integrated heaters and temperature sensors*. Anal. Chem., vol. 79, pages 2911–2917, 2007. (Cité en page 21.)
- [Ren 2003] Z. Ren et J. Stewart. *Simulation air flow and temperature distribution inside buildings using a modified version of COMIS with sub-zonal divisions*. Energy and Buildings, no. 35, pages 257–271, 2003. (Cité en page 134.)
- [Rife 1989] D.D. Rife et J. Vanderkoov. *Transfer-function measurement with Maximum Length Sequences*. J. Audio Eng. Soc., vol 37, vol. 37, pages 478–489, 1989. (Cité en page 87.)
- [Robinson 2005] A.L. Robinson, M.W. Moorman, R.P. Manginell et W. Einfeld. *Microfabricated BTU monitoring device for system-wide natural gas monitoring*. Rapport technique, Sandia National Laboratories, 2005. (Cité en pages 27 et 28.)
- [Roux 1984] J.-J. Roux. *Proposition de modèles simplifiés pour l'étude du comportement thermique des bâtiments*. PhD thesis, INSA Lyon, 1984. (Cité en page 134.)

- [Ruiz 2006] A.M. Ruiz, N. Sabaté, P. Ivanov, A. Sanchez, M. Duch, M. Gerbolés, A. Moreno et C. Cané. *Membrane-suspended microgrid as a gas preconcentrator for chromatographic applications*. Sensors and actuators A, vol. 135, pages 192–196, 2006. (Cité en page 26.)
- [Saelens 2011] D. Saelens, W. Parys et R. Baetens. *Energy and comfort performance of thermally activated building systems including occupant behavior*. Building and environment, vol. 46, no. 4, pages 835–848, 2011. (Cité en page 133.)
- [Sanchez 2006] J-B. Sanchez, F. Berger, M. Fromm et M-H. Nadal. *A selective gas detection micro-device for monitoring the volatile organic compounds pollution*. Sensors and actuators B, vol. 119, pages 227–233, 2006. (Cité en page 27.)
- [Sarwate 1980] D. V. Sarwate et M.B. Pursley. *Crosscorrelation properties of pseudorandom and related sequences*. Proceedings of the IEEE, vol. 68, pages 593–619, 1980. (Cité en pages 89 et 123.)
- [Scholten 2012] K. Scholten, X. Fan et E.T. Zellers. *Micro OptoFluidic Ring Resonators for Micro Gas-Chromatograph detectors*. Rapport technique, WIMS University of Michigan, 2012. (Cité en pages 23 et 24.)
- [Seibert 2002] P. Seibert, A. Frank et H. Kromp-Kolb. *Inverse modelling of atmospheric trace substances on the regional scal with lagrangian models*. EUROTRAC-2 proceedings, 2002. (Cité en page 155.)
- [Sempey 2009] A. Sempey, C. Inard, C. Ghiaus et C. Allery. *Fast simulation of temperature distribution in air conditioned rooms by using proper orthogonal decomposition*. Building and Environment, vol. 44, pages 280–289, 2009. (Cité en page 189.)
- [Serrano 2009] G. Serrano, S.M. Reidy et E. Zellers. *Assessing the reliability of wall-coated microfabricated gas chromatographic separation columns*. Sensors and actuators B, vol. 141, pages 217–226, 2009. (Cité en page 21.)
- [Serrano 2012] G. Serrano, L. Amos, H. Chang, W. Collin, N. Nunovero et E.T. Zellers. *A microscale gas chromatograph for high-speed determination of explosive marker compounds*. Rapport technique, WIMS University of Michigan, 2012. (Cité en pages 27 et 28.)
- [Sheridan 2012] S. Sheridan, M.W. Bardwell, A.D. Morse et G.H. Morgan. *A Carbon Nano Tube electron impact ionisation source for low-power, compact spacecraft mass spectrometers*. Advances in Space research, vol. 49, no. 8, pages 1246–1252, 2012. (Cité en page 25.)
- [Sherman 1990] M. H. Sherman. *Tracer-Gas techniques for measuring ventilation in a single zone*. Building and environment, vol. 25, no. 4, pages 365–374, 1990. (Cité en page 183.)
- [Sirovich 1987] L. Sirovich et M. Kirby. *Low-dimensional procedure for the characterization of human faces*. J. Optical Society of America, vol. 4, pages 519–524, 1987. (Cité en page 189.)
- [Skaggs 1995] T. H. Skaggs et Z.J. Kabala. *Recovering the history of a groundwater contaminant plume : method of quasi-reversibility*. Water Resour. Res., vol. 31, no. 11, pages 2669–2673, 1995. (Cité en page 155.)
- [Slehi-Khokin 2011] A. Slehi-Khokin, K. Lin, C. Field et R. Masel. *Fast carbon nanotube detectors for micro gas chromatograph*. Nanoscale, vol. 3, pages 3097–3102, 2011. (Cité en page 23.)

- [Smit 1970] H.C. Smit. *Random input and correlation methods to improve the Signal-to-Noise Ratio in chromatographic trace analysis*. *Chromatographia*, vol. 3, pages 515–518, 1970. (Cité en pages 83 et 84.)
- [Snow 2012] A.W. Snow, M.G. Ancona et D. Park. *Nanodimensionally driven analyte response reversal in gold nanocluster chemiresistor sensing*. *Langmuir*, 2012. (Cité en page 23.)
- [Sohn 2003] M.D. Sohn, R.G. Sextro, Gadgil A.J. et J.M. Daisey. *Responding to sudden pollutant release in office buildings*. *Indoor air*, vol. 13, pages 267–276, 2003. (Cité en page 156.)
- [Song 2010] L. Song, Y. Hou et H. Zheng. *A variational multiscale method based on bubble functions for convection-dominated convection-diffusion equation*. *Applied mathematics and computation*, vol. 217, pages 2226–2237, 2010. (Cité en page 147.)
- [Sorge 1997] S. Sorge et T. Pechstein. *Fully integrated thermal conductivity sensor for gas chromatography without dead volume*. *Sensors and actuators A*, vol. 63, no. 3, pages 191–195, 1997. (Cité en page 24.)
- [Stadermann 2006] M. Stadermann, A.D. McBrady, B. Dick, V.R. Reid, A. Noy, R.E. Synovec et O. Bakajin. *Ultrafast gas chromatography on single-wall carbon nanotube stationary phases in microfabricated channels*. *Anal. chem.*, vol. 78, no. 16, pages 5639–5644, 2006. (Cité en page 21.)
- [Steinecker 2003] W.H. Steinecker, M. Rowe, A. Matzger et E.T. Zellers. *Chemiresistor array with nanocluster interfaces as a micro-GC detector*. *IEEE Transducers proceedings*, pages 1343–1346, 2003. (Cité en page 23.)
- [Stewart 2003] J. Stewart et Z. Ren. *Prediction of indoor gaseous pollutant dispersion by nesting sub-zones within a multizone model*. *Building and Environment*, no. 38, pages 635–643, 2003. (Cité en page 134.)
- [Stoffel 2012] M. Stoffel, S. Wahl, E. Lorenceau, R. Höhler, B. Mercier et D.E. Angelescu. *Bubble production mechanism in a microfluidic foam generator*. *Physical Review Letters*, vol. 108, 2012. (Cité en page 42.)
- [Stone 2004] H.A. Stone, A.D. Stroock et A. Adjari. *Engineering flows in small devices : microfluidics toward a lab-on-a-chip*. *Annu. Rev. Fluid. Mech.*, vol. 36, pages 381–411, 2004. (Cité en page 42.)
- [Stroud 2002] C.E. Stroud. *A designer's guide to built-in self-test*. Kluwer Academic, page 65, 2002. (Cité en page 88.)
- [Stymne 1998] H. Stymne et C.A. Boman. *The principles of a homogeneous tracer pulse technique for measurement of ventilation and air distribution in buildings*. *AIVC proceedings*, 1998. (Cité en page 184.)
- [Sun 2010] Y. Sun, J. Liu, D.J. Howard, G. Frye-Mason, A.K. Thompson, S.-J. Ja et X. Fan. *Rapid tandem-column micro-gas chromatography based on optofluidic ring resonators with multi-point on-column detection*. *Analyst*, vol. 135, pages 165–171, 2010. (Cité en page 23.)
- [Sun 2011] F. Sun. *Self-Aligned 3D Chip Integration Technology and Through-Silicon Serial Data Transmission*. PhD thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2011. (Cité en page 18.)

- [Sun 2013] J. Sun, F. Guan, D. Cui, X. Chen, L. Zhang et J. Chen. *An improved photoionization detector with a micro gas chromatography column for portable rapid gas chromatography system*. Sensors and actuators B : Chemical, vol. 188, pages 513–518, 2013. (Cité en page 25.)
- [Svoboda 2000] Z. Svoboda. *The convective-diffusion equation and its use in building physics*. International journal on architectural science, vol. 1, no. 2, pages 68–79, 2000. (Cité en page 146.)
- [Tasseti 2012] C.-M. Tasseti, L. Duraffourg, J.-S. Danel, O. Peyssonneaux, F. Progent et X. Machuron-Mandard. *A MEMS Electron impact ion source intrgrated in a micro-time-of-flight mass spectrometer*. Procedia engineering, vol. 47, pages 538–541, 2012. (Cité en page 25.)
- [Taylor 1953] G. Taylor. *Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube*. Proc. Roy. Soc. A., vol. 153, pages 186–203, 1953. (Cité en page 70.)
- [Temam 1984] R. Temam. *Navier-stokes equations : theory and numerical analysis*. North-Holland Publishing Compny, 1984. (Cité en page 138.)
- [Terry 1975] S.C. Terry. *A gas chromatography system fabricated on a silicon wafer using integrated circuit technology*. PhD thesis, Stanford University, 1975. (Cité en page 21.)
- [Terry 1979] S. Terry, J.H. Jerman et J.B. Angell. *A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer*. IEEE transactions on electron devices, vol. 26, no. 12, pages 1880–1886, 1979. (Cité en pages 27 et 28.)
- [ThinXXS 2010] ThinXXS. *brevet US 7,771,176 B2, 2010*. Rapport technique, Micropompe ThinXXS, 2010. (Cité en page 26.)
- [Thomé 1984] V. Thomée. *Galerkin finite element methods for parabolic problems*. Springer, 1984. (Cité en page 145.)
- [Thompson 2006] L. C. Thompson, B. Hirst, G. Gibson, S. Gillespie, P. Jonathan, K. D. Skeldon et M. J. Padgett. *An improved algorithm for locating a gas source using inverse methods*. Atmospheric environment, vol. 41, pages 1128–1134, 2006. (Cité en page 160.)
- [Tian 2003a] W.C. Tian et S.W. Pang. *Thick and thermally isolated microheaters for microfabricated preconcentrators*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 21, pages 274–279, 2003. (Cité en page 26.)
- [Tian 2003b] W.C. Tian, S.W. Pang, C.-J. Lu et E. T. Zellers. *Microfabricated preconcentrator-focuser for a micro scale gas chromatograph*. J. Microelectromech. Syst., vol. 12, pages 264–272, 2003. (Cité en page 26.)
- [Tian 2005] W.C. Tian, H.K.L. Chan, C.-J. Lu, S.W. Pang et E.T. Zellers. *Multiple-stage Microfabricated preconcentrator-focuser for micro gas chromatography system*. J. Microelectromech. Syst., vol. 14, no. 3, pages 498–505, 2005. (Cité en page 26.)
- [Tikhonov 1977] A. N. Tikhonov et V. Y. Arsenin. *Solutions of ill-posed problems*. Winston and Sons, 1977. (Cité en pages 154 et 159.)
- [Totzke 1984] D. Totzke. *A modified tracer gas infiltration method for use in a residential indoor air quality*. Indoor Air, vol. 5, pages 459–464, 1984. (Cité en page 184.)

- [Trapp 2011] O. Trapp. *High-Throughput Gas-Chromatography*. LCGC Europe, vol. 24, no. 4, pages 172–187, 2011. (Cité en pages 84 et 85.)
- [Trapp 2012] O. Trapp. WO 2009/108538 A2. Rapport technique, Brevet, 2012. (Cité en page 85.)
- [van Genuchten 1976] M.T. van Genuchten et P.J. Wierenga. *Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solutions*. Soil science society of america journal, vol. 40, no. 4, pages 473–480, 1976. (Cité en page 91.)
- [van Hooff 2013] T. van Hooff, B. Blocken, P. Gousseau et G. van Heijst. *Numerical study of indoor pollutant transport focused on the gradient-diffusion hypothesis*. IBPSA Building Simulation proceedings, pages 267–274, 2013. (Cité en page 136.)
- [Vial 2011] J. Vial, D. Thiébaud, F. Marty, P. Guibal, R. Haudebourg, K. Nacheff, K. Danaie et B. Bourlon. *Silica sputtering as a novel collective stationary phase deposition for microelectromechanical system gas chromatography column : feasibility and first separations*. J. Chrom. A, vol. 1218, pages 3262–3266, 2011. (Cité en pages 21 et 48.)
- [Vikas 1979] S. Vikas. *MEMS micropump for a Micro Gas Analyzer*. PhD thesis, MIT, 1979. (Cité en page 26.)
- [Villalanti 1979] D.C. Villalanti, M.F. Burke et J.B. Philips. *Frequency modulated correlation chromatography*. Anal. chem., vol. 51, no. 13, pages 2222–2225, 1979. (Cité en page 83.)
- [Voiculescu 2008] I. Voiculescu, M. Zaghloul et N. Narasimhan. *Microfabricated chemical pre-concentrators for gas-phase microanalytical detection systems*. Trends in Analytical Chemistry, 2008. (Cité en page 25.)
- [Vukovic 2010] V. Vukovic, P. C. Tabares-Velasco et J. Srebric. *Real-time identification of indoor pollutant source positions based on neural network locator of contaminant sources and optimized sensor networks*. Journal of the air and waste management association, vol. 60, pages 1034–1048, 2010. (Cité en page 156.)
- [Waeytens 2013] J. Waeytens, P. Chatellier et F. Bourquin. *Sensitivity of inverse advection-diffusion-reaction to sensor and control : a low computational cost tool*. Computers and mathematics with applications, vol. 66, no. 6, pages 1082–1103, 2013. (Cité en page 173.)
- [Walton 2005] G.N. Walton. *CONTAM 2.4c User guide and program documentation*. NIST, 2005. (Cité en page 134.)
- [Wang 2010a] L. Wang, W.S. Dols et Q. Chen. *Using CFD capabilities of CONTAM 3.0 for simulating airflow and contaminant transport in and around buildings*. HVAC&R research, vol. 16, no. 6, pages 749–763, 2010. (Cité en page 134.)
- [Wang 2010b] M. Wang et Q. Chen. *On a hybrid RANS/LES approach for indoor airflow modeling*. HVAC&E Research, vol. 16, no. 6, 2010. (Cité en page 135.)
- [Waperlhorst 2007] E. Waperlhorst, J.-P. Hauschild et J. Muller. *Complex MEMS : a fully integrated TOF micro mass spectrometer*. Sensors and actuators A : Physical, vol. 138, no. 1, pages 22–27, 2007. (Cité en page 25.)
- [Washburn 2005] C. Washburn, M.W. Moorman, T.W. Hamilton, A.L. Robinson, C. Mowry, R.G. Manley, G. Shelmidine et R.P. Manginell. *Micro-flame ionization detection using a catalytic micro-combustor*. IEEE Sensors proceedings, page 322, 2005. (Cité en page 24.)

- [Whiting 2009] J.J. Whiting, C.S. Fix, J.M. Anderson, A.W. Staton, R.P. Manginell, D.R. Wheeler, E.B. Myers, M.L. Roukes et R.J. Simonson. *High-speed two-dimensional gas chromatography using microfabricated GC columns combined with nanoelectromechanical mass sensors*. IEEE Transducers proceedings, pages 1666–1669, 2009. (Cité en page 23.)
- [Winiarek 2012] V. Winiarek, M. Bocquet, O. Saunier et A. Mathieu. *Estimation of errors in the inverse modeling of accidental release of atmospheric pollutant : application to the reconstruction of the cesium-137 and iodine-131 source terms from the Fukushima Daiichi power plant*. Journal of Geophysical research, vol. 117, 2012. (Cité en page 154.)
- [Wittebrood 1972] R.T. Wittebrood. *Comparison between a thermal conductivity detector with constant filament temperature and a conventional catharometer*. Chromatographia, vol. 5, no. 8, pages 454–459, 1972. (Cité en page 64.)
- [Woloszyn 1999] M. Woloszyn. *Modélisation hygro-thermo-aéraulique des bâtiments multizones - Proposition d'une stratégie de résolution du système couple*. PhD thesis, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 1999. (Cité en page 134.)
- [Wong 2002] C.C. Wong, J.H. Flemming, D.R. Adkins et M.A. Plowman. *Evaluation of mini/micro-pumps for micro-chem-lab*. IMECE Proceedings, pages 477–485, 2002. (Cité en page 26.)
- [Wright 2009] S. Wright, R. Symps, S. O'Prey, G. Hong et A. Holmes. *Comparison of Ion coupling strategies for a microengineered quadrupole mass filter*. Journal of the American society for mass spectrometry, vol. 20, no. 1, pages 146–156, 2009. (Cité en page 25.)
- [Wurtz 1999] E. Wurtz, J.-M. Nataf et F. W. Winkelmann. *Two and three-dimensional natural and mixed convection simulation using modular zonal models in buildings*. Int. journal heat mass transfer, vol. 42, pages 923–940, 1999. (Cité en page 135.)
- [Wyon 2004] D.P. Wyon. *The effects of indoor air quality on performance and productivity*. Indoor air, vol. 14, pages 92–101, 2004. (Cité en page 6.)
- [Xensor 2002] Xensor. *Micro-injector for portable gas chromatograph*, 2002. (Cité en page 25.)
- [Xu 1988] B. Xu et N.P.E. Vermeulen. *Preparation of wall-coated open-tubular capillary columns for gas chromatography*. J. Chrom. A, vol. 445, pages 1–28, 1988. (Cité en page 39.)
- [Yeom 2008] J. Yeom, I. Oh, C. Field, A. Radadia, Z. Ni, B. Bae, J. Han, R.I. Masel et M.A. Shannon. *Enhanced toxic gas detection using a MEMS preconcentrator coated with the metal organic framework absorber*. IEEE MEMS proceedings, pages 13–17, 2008. (Cité en page 26.)
- [Yumimoto 2006] K. Yumimoto et I. Uno. *Adjoint inverse modeling of CO emissions over Eastern Asia using four-dimensional variational data assimilation*. Atmospheric environment, vol. 40, pages 6836–6845, 2006. (Cité en page 160.)
- [Zampolli 2009] S. Zampolli, I. Elmi, F. Mancarella, P. Betti, E. Dalcanale, G.C. Cardinali et M. Severi. *Real-time monitoring of sub-ppb concentrations of aromatic volatiles with a MEMS-enabled miniaturized gas-chromatograph*. Sensors and actuators B, vol. 141, pages 322–328, 2009. (Cité en page 18 et 27.)
- [Zarejan-Jahromi 2009] M.A. Zarejan-Jahromi, M. Ashraf-Khorassani, L.T. Taylor et M. Agah. *Design, modeling, and fabrication of MEMS-based multicapillary gas chromatographic*

- columns*. J. Microelectromech. Sys., vol. 18, no. 1, pages 28–37, 2009. (Cité en pages 22 et 48.)
- [Zeytounian 2003] R.K. Zeytounian. *Joseph Boussinesq and his approximation : a contemporary view*. C. R. Mecanique, vol. 331, pages 575–586, 2003. (Cité en pages 137 et 225.)
- [Zhang 2000] W. Zhang et Q. Chen. *Large eddy simulation of indoor airflow with a filtered dynamic subgrid scale model*. Internal journal of heat and mass transfer, vol. 43, pages 3219–3231, 2000. (Cité en page 135.)
- [Zhang 2007a] T. Zhang et Q. Chen. *Identification of contaminant sources in enclosed spaces by a single sensor*. Indoor air, 2007. (Cité en pages 154 et 156.)
- [Zhang 2007b] T. Zhang et Q. Chen. *Identify contaminant sources in airliner cabins by inverse modeling of CFD with information from a sensor*. IBPSA Building Simulation proceedings, pages 1477–1484, 2007. (Cité en page 155.)
- [Zheng 2010] X. Zheng et Z. Chen. *Back-calculation of the strength and location of hazardous materials releases using the pattern search method*. Journal of hazardous material, vol. 183, 2010. (Cité en page 160.)
- [Zheng 2011] X. Zheng et Z. Chen. *Inverse calculation approaches for source determination in hazardous chemical releases*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2011. (Cité en page 160.)
- [Zienkiewicz 2005] O. C. Zienkiewicz, R. L. Taylor et P. Nithiarasu. *The finite element method for fluid dynamics 6th edition*. BH Elsevier, 2005. (Cité en page 147.)
- [Zimmermann 2000] S. Zimmermann, S. Wischusen et J. Müller. *Micro flame ionization detector and micro flame spectrometer*. Sensors and actuators B, vol. 63, pages 159–166, 2000. (Cité en page 24.)

ANNEXES

Convolution et corrélation : définitions et propriétés

On s'intéressera dans cette partie à des fonctions de l'espace $L^2(\mathbb{R})$, c'est-à-dire à des fonctions réelles de carré intégrable.

A.1 Cas général

A.1.1 Produit de convolution

On note $u * v$ le produit de convolution entre les fonctions u et v :

$$(u * v)(t) \stackrel{\text{def.}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} u(\tau)v(t - \tau)d\tau \quad (\text{A.1})$$

Le produit de convolution possède notamment les propriétés suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Commutativité} & : u * v = v * u \\ \text{Associativité} & : (u * v) * w = u * (v * w) \\ \text{Distributivité} & : (u + v) * w = u * w + v * w \end{aligned}$$

L'élément neutre de la convolution est la fonction Dirac δ définie comme :

$$\begin{cases} \delta(t) = \begin{cases} \infty & t = 0 \\ 0 & \forall t \in \mathbb{R}^* \end{cases} \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(t)dt = 1 \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

A.1.2 Corrélation croisée

On note R_{uv} la corrélation croisée entre les fonctions u et v :

$$R_{uv}(t) \stackrel{\text{def.}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} u(\tau)v(t + \tau)d\tau \quad (\text{A.3})$$

La corrélation et la convolution sont liées par la relation :

$$R_{uv}(t) = u(t) * v(-t) \quad (\text{A.4})$$

A.2 Convolution et corrélation circulaires discrètes

On considère cette fois des fonctions réelles, discrètes et périodiques de période N . On a alors :

$$u[i] = u[i + kN] = u[i \pmod{N}] \quad \forall (i, k) \in \mathbb{Z}^2 \quad (\text{A.5})$$

Les fonctions périodiques considérées ayant la même période N , la convolution et la corrélation croisée de ces fonctions sont périodiques de période N et l'on ne s'intéressera alors qu'à l'une de ces périodes.

A.2.1 Convolution circulaire discrète

On note $u \circledast v$ la convolution circulaire discrète des signaux u et v périodiques de période N :

$$(u \circledast v)[i] \stackrel{\text{def.}}{=} \sum_{k=0}^{N-1} u[k]v[(i - k) \pmod{N}] \quad (\text{A.6})$$

On démontre que les propriétés de la convolution continue sont conservées, et que l'élément neutre est la fonction $\delta[i]$:

$$\delta[i] = \begin{cases} 1 & i = 0 \\ 0 & i \neq 0 \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

A.2.2 Corrélation croisée circulaire discrète

On note $u \otimes v$ la corrélation croisée circulaire discrète des signaux u et v périodiques de période N :

$$(u \otimes v)[i] \stackrel{\text{def.}}{=} \sum_{k=0}^{N-1} u[k]v[(k + i) \pmod{N}] \quad (\text{A.8})$$

A.2.3 Propriétés

Soient u , v et w des signaux discrets périodiques de période N et notons $\bar{u}[i] = u[-i]$. On démontre les propriétés suivantes :

$$u \otimes v = \overline{v \otimes u} \quad (\text{A.9})$$

$$u \circledast \bar{v} = u \otimes v \quad (\text{A.10})$$

$$(u \circledast v) \circledast w = u \circledast (v \circledast w) \quad (\text{A.11})$$

Il en découle la relation suivante, largement utilisée dans ces travaux :

$$\begin{aligned} w \otimes (u \circledast v) &= \overline{(u \otimes w) \circledast v} \\ &= (w \otimes u) \circledast v \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

A noter que le symbole \otimes est certaines fois utilisé dans la littérature (tout comme de nombreux autres symboles) pour exprimer la convolution. Nous choisissons ici, par convenance, de l'utiliser pour la corrélation croisée.

Origine des équations de Navier-Stokes

B.1 Equations de Navier-Stokes

Les équations de Navier-Stokes sont des équations non-linéaires aux dérivées partielles qui permettent de décrire les écoulements fluides de manière macroscopique. L'équation la plus générale (B.1.1) exprime la conservation du moment cinétique. D'autres équations sont nécessaires pour décrire la totalité de l'état du système, telles que les lois de conservation de la masse (B.1.3) et de l'énergie, les conditions aux limites, et des équations d'état. Suivant le problème considéré il est possible de faire des simplifications jusqu'à obtenir des équations peu complexes.

B.1.1 Conservation de la quantité de mouvement

En effectuant le bilan de la quantité de mouvement sur un petit volume de fluide se déplaçant à une vitesse u , on obtient l'équation suivante :

$$\frac{\partial(\rho\vec{u})}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{u} \otimes \vec{u}) = -\vec{\nabla}P + \rho\vec{f} + \vec{\nabla}\vec{\tau}$$

valable sur le domaine Ω , et avec :

- \vec{u} : champ de vitesses [$m.s^{-1}$]
- ρ : masse volumique [$kg.m^{-3}$]
- P : champ de pression [Pa]
- \vec{f} : forces extérieures par unité de masse [$N.kg^{-1}$]
- $\vec{\tau}$: tenseur des contraintes visqueuses [Pa]

On peut noter que l'on trouve parfois ces équations sous forme de systèmes exprimant leur projection dans un système de coordonnées spatiales (cartésien, cylindrique ou sphérique).

A température ambiante et sous pression atmosphérique, l'air est un fluide newtonien, compressible, et cela a plusieurs conséquences sur les équations de Navier-Stokes décrivant son écoulement. D'une part, le tenseur des contraintes visqueuses est assimilable à un simple vecteur proportionnel au gradient du vecteur vitesse : $\vec{\nabla}\vec{\tau} = \mu\Delta\vec{u}$ avec μ la viscosité dynamique.

Les forces extérieures \vec{f} peuvent être de toute nature, mais dans le cas général seules existent les forces de gravité : $\vec{f} = -g\vec{e}_z$ où g est la constante de gravité [$N.kg^{-1}$]. L'équation B.1.1 peut alors être simplifiée sous la forme :

$$\frac{\partial(\rho_0\vec{u})}{\partial t} + (\vec{\nabla} \cdot \vec{u})\rho_0\vec{u} = -\vec{\nabla}P - \rho g\vec{e}_z + \mu\Delta\vec{u}$$

De plus, les écoulements d'air intérieur sont de faible vitesse et présentent ainsi un nombre de Mach inférieur à 0.3. On peut alors appliquer l'approximation de Boussinesq [Zeytounian 2003], qui consiste à considérer que les fluctuations de densité d'un fluide ne sont dûes qu'au propre poids de celui-ci. On considère alors la masse volumique comme étant constante (de valeur ρ_0),

excepté pour le terme décrivant le poids du fluide. On peut alors écrire, si l'on définit la viscosité cinématique $\nu = \mu/\rho_0$:

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} = -\frac{1}{\rho_0} \vec{\nabla} P - \frac{\rho}{\rho_0} g \vec{e}_z + \nu \Delta \vec{u}$$

Chaque terme de l'équation représente un phénomène physique particulier dont les effets additionnés s'équilibrent. Un terme important pour décrire la turbulence est le terme d'advection $(\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u}$. Il traduit le transport du champ de vitesses sous l'effet du mouvement d'ensemble du fluide. Il apparait dans l'équation pour tenir compte du déplacement du fluide lors du bilan de la quantité de mouvement. C'est ce terme qui explique par exemple le fait du "glissement" d'un tourbillon le long d'un écoulement.

B.1.2 Equation d'état

L'air ambiant suit la loi des gaz parfaits. Certaines de ses propriétés physiques sont reliées par une équation d'état :

$$\rho = \frac{p}{RTM}$$

Il y a ainsi un couplage entre la vitesse et la température à travers cette relation, puisque la masse volumique intervient dans l'équation de conservation de la quantité de mouvement.

B.1.3 Conservation de la masse

L'équation de conservation de la masse s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \rho \vec{u} = 0$$

Dans le cas de l'approximation de Boussinesq décrite dans le paragraphe précédent, la masse volumique est constante et on obtient alors :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0$$

B.1.4 Conditions aux limites

Etant donné le problème considéré, les équations de Navier-Stokes doivent être résolues dans une pièce assimilée à un espace Ω , dont l'ensemble des parois et des obstacles décrivent la surface $\partial\Omega$. $\partial\Omega$ peut être constitué de N frontières Γ_i de nature diverse, et donc :

$$\partial\Omega = \bigcup_{i=1}^N \Gamma_i$$

Les conditions aux limites sont des équations permettant de décrire l'état du système sur ces parois Γ_i . On retrouve alors classiquement plusieurs types de conditions, dont entre autres :

- Conditions de Dirichlet, spécifiant directement la valeur de la vitesse en tout point sur la surface Γ_i :

$$\vec{u}(M) = \vec{u}_i(M) \quad \forall M \in \Gamma_i$$

- Conditions de Neumann, spécifiant les forces de traction sur Γ_i :

$$(\nu(\vec{\nabla}\vec{u} + \vec{\nabla}\vec{u}^T) \cdot \vec{n})\vec{n} = P \quad (\nu(\vec{\nabla}\vec{u} + \vec{\nabla}\vec{u}^T) \cdot \vec{n})\vec{s} = 0$$

où \vec{n} est la normale unitaire et \vec{s} la tangente unitaire.

Résumé : L'objectif de cette thèse est le développement d'outils technologiques et logiciels permettant un monitoring de la qualité de l'air intérieur. Cela comprend la conception de capteurs miniaturisés permettant la détection simultanée d'un grand nombre de polluants, ainsi que le développement de modèles numériques inverses utilisant les données issues de ces capteurs et permettant la reconstruction de sources de polluants.

Ces travaux ont mené à l'élaboration d'un prototype fonctionnel de micro-chromatographe en phase gazeuse, système d'analyse chimique miniaturisé permettant la détection de multiples polluants. La colonne de séparation fabriquée en technologie MEMS a permis la séparation de divers composés organiques volatils en quelques dizaines de secondes. Le micro-détecteur TCD, fondé sur une mesure 4-pointes couplée à un circuit d'asservissement en température original, a permis la détection des composés séparés dans la colonne.

Afin d'améliorer et de tirer au mieux parti des micro-chromatographes, des méthodes d'injections stochastiques ont été développées. Il a été démontré que ces méthodes ont plusieurs intérêts. D'une part, elles permettent facilement un gain de rapport signal/bruit de l'ordre de la décade, ce qui permet la détection de polluants plus faiblement concentrés. Il a été observé d'autre part qu'il est possible de suivre en temps réel l'évolution moyenne de la concentration des polluants alors que cela n'est pas possible lorsque le chromatographe est utilisé de manière standard. Enfin, une méthode d'injection et de traitement du signal permettant l'analyse simultanée de plusieurs échantillons avec un unique capteur a été développée.

Enfin, ces travaux ont été complétés par le développement de modèles inverses 2D permettant, à partir de données issues de micro-chromatographes placés dans l'espace, la reconstruction de sources de polluants et de champs de vitesses par méthode des gaz traceur. Ces modèles sont fondés sur une approche de contrôle optimal et utilisent une résolution des équations de Navier-Stokes et de diffusion-advection par la méthode éléments finis. L'utilisation de bases orthonormées obtenues par POD a permis de régulariser ces modèles inverses.

Summary : The goal of this thesis is the development of technological and numerical tools for the monitoring of indoor air quality. That comprises the design of miniaturized sensors capable of detecting a large number of pollutants, and the development of inverse models allowing the reconstruction of pollutant sources from concentration measurements.

In this work we present the realization of a micro-gas chromatograph, miniaturized chemical-analysis system fabricated with silicon-based MEMS technology. The separation column can separate multiple volatile organic compounds in less than a minute. The integrated thermal conductivity detector, based on a 4-points measurement technique coupled with an original temperature control circuit, can detect compounds separated in the column.

In order to improve the performances of such micro-chromatographs, stochastic injection techniques have been developed. We have shown that these techniques easily allow to reduce the detection noise by an order of magnitude so that low-concentrated pollutants can be detected. We also observed that it is possible to follow in real time the mean evolution of the concentration with such techniques. We finally developed an original multiplexing technique that allows to monitor multiple sample streams simultaneously with a single sensor.

Finally, this work is completed by the development of 2D inverse models that allow, from data measured by micro-chromatographs placed in a room, to reconstruct pollutant sources, concentration fields or airflow patterns. Those models are based on an optimal control approach and use the resolution of Navier-Stokes and diffusion-advection equations with the finite element method. POD orthonormal basis are used for the regularization of the problem.

Mots-clés : micro-chromatographie, MEMS, analyse chimique, qualité de l'air, polluants, modèles inverses, aérodynamique du bâtiment