

Capteurs chimiques de gaz

Application à la détection de composés nitrés et d'explosifs

Lionel Hairault, Éric Pasquinet et Bruno Lebret

- Résumé** La détection des explosifs est devenue un problème important dans le cadre de la sécurité civile et de la lutte anti-terrorisme. Les méthodes existantes basées sur des techniques analytiques présentent un certain nombre d'inconvénients comme leur difficile miniaturisation, leur coût élevé ou encore leur fonctionnement discontinu. Une alternative consiste à proposer des capteurs chimiques dont le principe repose sur un matériau sensible interagissant avec le gaz à détecter. Ce matériau doué de propriétés physiques exploitables (conductivité, fluorescence...) permettra de quantifier la détection grâce à un système de mesure associé. Le capteur est alors facilement miniaturisable et peut être produit à faible coût. Cet article présente en détail les différentes phases conduisant à la réalisation de tels capteurs, les différents types existant ainsi que quelques exemples illustrant la détection d'explosifs tels que le TNT.
- Mots-clés** **Capteurs chimiques, explosifs, nitroaromatiques, matériaux organiques, dépôts.**
- Abstract** **Chemical gas sensors: nitro compounds and explosives detection**
Explosives detection is actually a serious problem concerning civil safety and anti-terrorism. Systems which are employed actually have many disadvantages, like hard miniaturization, expensive systems or uncontinuous working. A new solution is to develop chemical gas sensors where the detection is based on a sensitive material which interacts with gas molecules. This material has physical properties (conductivity, fluorescence...) which translate the detection into electrical signal. Chemical sensors are miniaturized and low cost. This paper presents the different steps to design chemical sensors, the different types and gives examples of explosives detection, like TNT, with these systems.
- Key-words** **Chemical sensors, explosives, nitroaromatics, organic compounds, coatings.**

L'utilité de disposer de systèmes fiables et sensibles permettant de surveiller la concentration dans l'air de composés toxiques n'est plus à démontrer. De tels dispositifs sont couramment utilisés dans l'industrie chimique et dans certains laboratoires pour protéger de façon continue les salariés d'une exposition accidentelle à des dérivés dangereux de part leur toxicité (phosgène, monoxyde de carbone, benzène...).

De la même façon, l'utilisation croissante d'explosifs par des terroristes ou la multiplication des mines dans le monde induisent une forte demande dans le développement de systèmes très performants, très sensibles, spécifiques et à réponse rapide. L'enjeu est donc de pouvoir détecter de façon fiable la présence de substances pyrotechniques diverses aussi bien dans des bagages ou des véhicules que dans le sol (mines). Le moyen le plus utilisé à l'heure actuelle est le nez du chien, mais ce mode de détection est relativement coûteux, complexe à mettre en œuvre, peu mobile et nécessite un apprentissage (homme et animal) relativement long. En outre, il ne peut être opérationnel que de deux à trois heures par jour tout au plus.

Quelques équipes dans le monde tentent de pallier ces inconvénients par la conception et le développement de dispositifs entièrement artificiels, dénommés « nez électroniques », très sophistiqués. Cet article rappelle les enjeux technologiques et scientifiques soulevés par cette problématique et présente les différents types de capteurs

chimiques envisageables pour la détection d'explosifs et de molécules nitrés.

Quelques rappels sur les capteurs chimiques de gaz

Le principe d'un capteur chimique repose sur un matériau sensible présentant une propriété physique exploitable qui va permettre la détection d'un gaz. Ce matériau peut être de différentes natures (organique, inorganique, oxyde métallique...) et présenter une ou plusieurs propriétés physiques (conductivité, fluorescence...). Pour que ce matériau soit utilisable, il convient de le déposer en couche mince sur un substrat adapté aux mesures à effectuer. Le principe de ce type de capteurs est présenté sur la *figure 1*.

Il existe aujourd'hui encore peu de capteurs chimiques commerciaux, mais quelques-uns sont d'ores et déjà à l'état de prototypes reposant sur divers systèmes de transduction. Il est possible de les regrouper en trois grandes classes : les capteurs résistifs, les capteurs acoustiques et gravimétriques et enfin les capteurs optiques.

Capteurs résistifs

Le principe de ce type de capteurs repose sur une variation de conductivité ou de conductance du matériau sensible. Le dispositif peut également être composé de deux électrodes

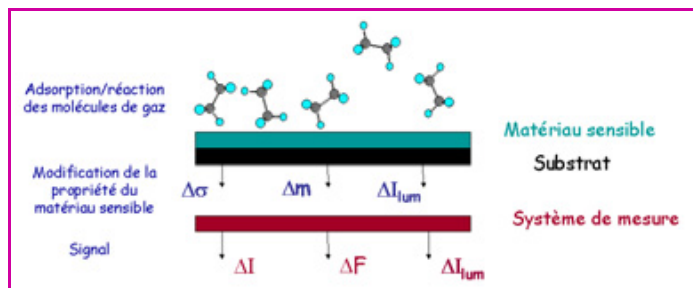


Figure 1 - Principe d'un capteur chimique de gaz.

interdigitées recouvertes du matériau sensible conducteur (cf. *figure 2*). Des systèmes multicapteurs présentant plusieurs dispositifs de ce type ont déjà été commercialisés notamment par les sociétés Cyrano SciencesTM et Adsistor TechnologyTM (détection de fuite sur les gazoducs) en utilisant des matériaux sensibles de type polymère, et Figaro (détection de solvants organiques) avec des matériaux de type oxyde métallique (capteurs MOS : « metal oxyde semiconductor »).

Capteurs acoustiques/gravimétriques

Dans cette classe, on retrouve les capteurs de type microbalance à quartz (*figure 2*). La grandeur étudiée est une fréquence d'oscillation qui est liée à la variation de masse, en surface du quartz oscillant, par l'équation de Sauerbrey :

$$\frac{\Delta F}{F_0^2} = -K m_{ads}$$

où F_0 est la fréquence nominale du quartz, ΔF la variation de fréquence du quartz due à la détection du gaz, K un coefficient de proportionnalité caractéristique de la microbalance utilisée et m_{ads} la masse de gaz adsorbée. Il faut noter que même si la détection est principalement gravimétrique, d'autres paramètres comme la variation de viscosité ou de densité du film entrent en ligne de compte. Ce système peu coûteux n'a pas encore abouti à la commercialisation d'un capteur. L'inconvénient de la microbalance à quartz est principalement sa sensibilité limitée car les fréquences nominales des quartz utilisés sont comprises entre 3 et 20 MHz. Des niveaux de sensibilité bien supérieurs peuvent être atteints avec des capteurs reposant sur des dispositifs à ondes de surface (SAW : « surface acoustic waves », ondes de Lamb, ondes de Love...). En effet, les fréquences nominales d'utilisation de ces systèmes sont bien supérieures à celles de la microbalance (souvent > 100 MHz). Le principe repose ici sur la propagation d'une onde à la surface du matériau sensible. On trouve aujourd'hui quelques capteurs, à l'état de prototypes, basés sur ce principe comme celui à transduction SAW du PNNL (Pacific Northwest National Laboratory, www.technet.pnl.gov) pour la détection d'agents chimiques. On trouve également dans cette classe de capteurs ceux basés sur des microleviers (cantilever) dont

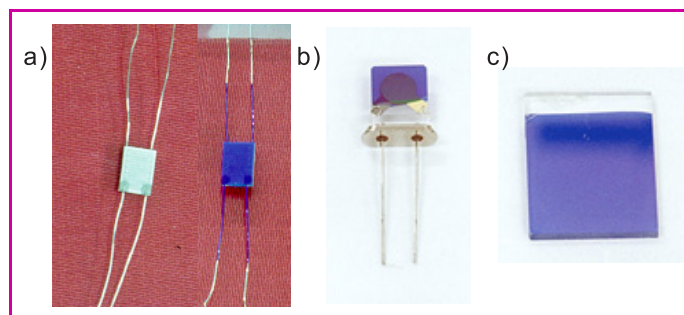


Figure 2 - (a) : capteur résistif, (b) : capteur acoustique/gravimétrique (microbalance à quartz), (c) : capteur optique (fluorescence) (CEA Le Ripault).

le principe repose sur leur déflexion induite par la présence d'un gaz. Celle-ci va être reliée à la masse de gaz qui s'adsorbera en surface du matériau sensible déposé sur le microlevier. Cette technique n'est pas encore mature pour la détection de gaz et aucun capteur commercial reposant sur ce principe n'existe aujourd'hui.

Capteurs optiques

Cette classe de capteurs repose sur une détection optique induite par le matériau sensible. Celui-ci, en contact avec un gaz, peut changer de couleur, voir sa fluorescence, sa luminescence ou son spectre UV modifiés... Un certain nombre de capteurs sont commercialisés ou à l'état de prototypes ; on citera notamment les détecteurs basés sur une variation de colorimétrie distribués par Hach (détection d'hydrocarbures) et Dräger (analyseur CMS pour la détection de composés organiques volatils, d'acides, d'hydrocarbures...). Un exemple de substrat sensible permettant de détecter des gaz par variation de fluorescence est présenté *figure 2*.

Le *tableau 1* présente les niveaux de sensibilité attendus pour chacun des types de capteurs chimiques. Les capteurs basés sur la fluorescence ou la transduction acoustique de type SAW sont ceux qui permettent d'atteindre les niveaux de sensibilité les plus bas.

Matériaux pour capteurs chimiques de gaz

A partir de leur nature chimique, ils vont régir la sensibilité, la sélectivité, la réversibilité et la robustesse du capteur. Leurs propriétés physiques vont gouverner le système de transduction à développer pour quantifier la détection de gaz. Le matériau sensible constitue donc réellement le cœur d'un capteur chimique. La diversité des matériaux utilisables dans des capteurs de gaz est remarquable.

De nombreux systèmes utilisent les oxydes métalliques simples SnO_2 , TiO_2 , ZnO , MgO ... ou des oxydes mixtes pour détecter un certain nombre de gaz. Les inconvénients de ces

Tableau 1 - Sensibilité attendue pour les différents types de capteurs chimiques.

	Capteurs résistifs	Capteurs acoustiques / gravimétriques			Capteurs optiques	
		Microbalance à quartz	Dispositifs à ondes de surface	Microleviers	Fluorescence	Colorimétrie
Sensibilité attendue	ppb/ppm	ppb/ppm	≤ ppb	ppb/ppm	≤ ppb	ppb/ppm

matériaux sont leur faible sélectivité et leur fonctionnement à haute température (> 200 °C), ce qui peut poser des problèmes d'autonomie en vue du développement d'un capteur portable.

Une classe de matériaux encore peu explorée pour les capteurs chimiques est celle regroupant les matériaux organiques. Cette famille est vaste, mais il est possible de dégager aujourd'hui quelques classes de matériaux performants :

Macrocycles

L'utilisation de phtalocyanines (figure 3) pour développer des capteurs chimiques est connue depuis une vingtaine d'années. Ces macrocycles peuvent présenter des propriétés de conductivité, de fluorescence et sont également exploitables sur les capteurs acoustiques et gravimétriques. Cette grande diversité d'utilisation en fait des candidats de choix pour les capteurs chimiques. Néanmoins, leur mauvais vieillissement peut être un frein à leur utilisation. Il semble en effet que l'évolution de leurs performances en terme de détection soit assez mauvaise (diminution parfois de plus de 50 % des performances en moins d'un mois). Parmi les macrocycles, les porphyrines (figure 3) sont également des candidates intéressantes mais leur champ d'application est moins large (elles présentent des niveaux de conductivité trop faibles et sont rarement fluorescentes). Néanmoins, des travaux ont montré que moins de 200 ppb de NO₂ pouvaient être détectés par variation de l'absorbance UV d'une porphyrine substituée.

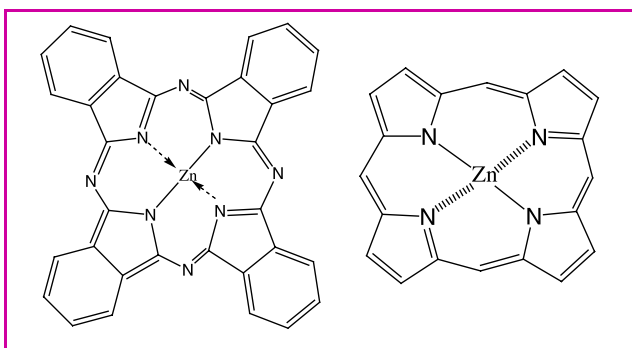


Figure 3 - Macrocycles utilisés pour les capteurs chimiques (de gauche à droite, phtalocyanine de zinc et porphyrine de zinc).

Composés utilisés en reconnaissance moléculaire

Deux familles sont particulièrement utilisées pour les capteurs chimiques. Il s'agit des calixarènes (bien connus pour la séparation des cations métalliques) et des cyclodextrines (figure 4). Ces composés jouent le rôle d'hôtes vis-à-vis des molécules de gaz. La taille de la cavité peut être modulée par le nombre de motifs constituant le cycle. L'incorporation supplémentaire de fonctionnalités sur l'hôte peut ensuite permettre d'améliorer encore les interactions hôte/invité. Le récepteur peut alors être, si nécessaire, intégré dans une autre structure moléculaire encore plus complexe permettant la détection avec le système de transduction choisi.

Ainsi, des cyclodextrines ont été utilisées sur un système de transduction SAW pour détecter différents composés

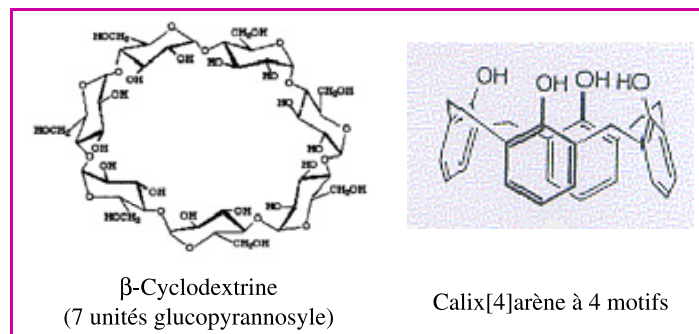


Figure 4 - Exemple de molécules utilisées en reconnaissance moléculaire.

organiques volatils tels que le toluène (55 ppm) ou le perchloroéthylène (138 ppm).

Polymères

L'utilisation des polymères pour développer des capteurs chimiques de gaz est très importante. Leur bonne stabilité est un atout, leur porosité éventuelle, leur viscosité, leur température de transition vitreuse sont autant de paramètres influant sur la détection de gaz. On ne citera ici que quelques familles de polymères tels que les polysiloxanes, les polymères conducteurs (polyaniline, polythiophène, polypyrrole...), les polyéthylènes glycols ou encore les polyméthacrylates. Un exemple de polymère fluorescent, conçu spécifiquement pour la détection de composés nitroaromatiques, sera présenté plus loin. On peut également noter qu'un certain nombre de polymères peuvent être utilisés comme matrice d'une entité sensible afin d'améliorer leur immobilisation et leur stabilité. Ainsi, des phtalocyanines ont déjà été dispersées dans des matrices de type polysiloxane.

SAM

Une classe de matériau se démarque de ceux cités jusqu'alors. Il s'agit des matériaux permettant de former des monocouches autoassemblées (SAM : « self assembled monolayer »). En effet, des molécules de la classe des thiols ou des silanols, par exemple, s'adsorbent de façon covalente sur différents substrats (l'or pour les thiols et le verre ou le quartz pour les silanols) de manière à former une couche monomoléculaire très ordonnée (figure 5). Les dépôts sont réalisés en solution et sont caractérisés par spectroscopie de photoélectrons (XPS), Raman ou infrarouge de surface (FT-IRRAS). Ce type de fonctionnalisation de surface a déjà été utilisé aux États-Unis pour détecter la pyridine ou la pyrazine, et en France pour la détection de composés nitroaromatiques et de différents solvants. L'inconvénient de ce type de surface est sa faible sensibilité (la masse déposée est très

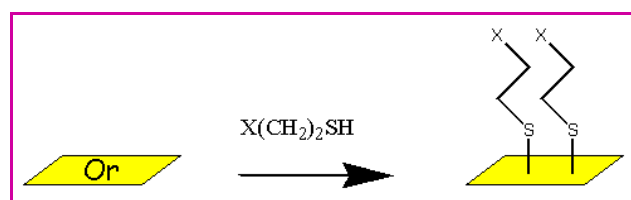


Figure 5 - Formation de SAM à base de thiols sur une surface d'or.

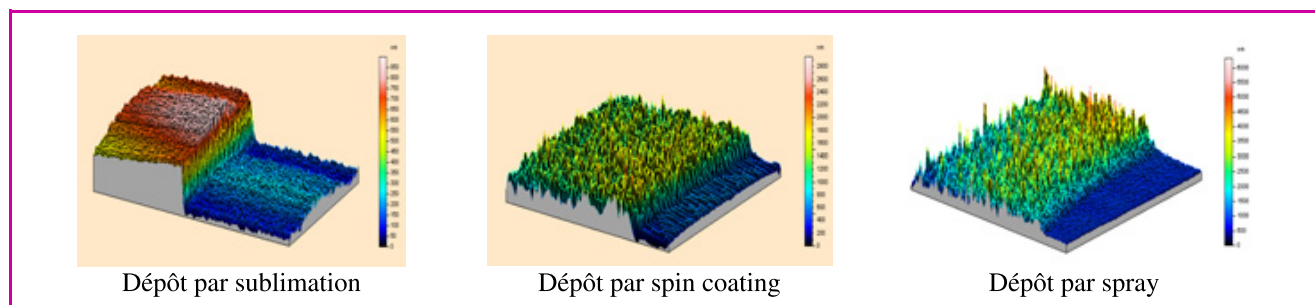


Figure 6 - Caractérisation de dépôts en films minces par profilométrie optique (CEA Le Ripault).

faible, quelques centaines de ng), mais la fonctionnalisation peut aider au choix des fonctions chimiques adaptées à la détection d'un gaz.

Mise en forme des matériaux sensibles en films minces

Il existe un très grand nombre de techniques adaptées à la mise en forme des matériaux sensibles en films minces. Il est possible de les classer en deux catégories :

- **Techniques par voie humide** : ces techniques nécessitent la mise en solution des matériaux à déposer. Dans cette catégorie, on trouve les techniques de pulvérisation (spray), de spin coating, de dip coating, de drop coating, de Langmuir-Blodgett⁽¹⁾, mais aussi la réalisation de SAM ou encore les dépôts par électrochimie.

- **Techniques par voie sèche** : elles ne nécessitent pas de mise en solution du matériau à déposer. On trouve dans cette catégorie les techniques d'évaporation (ou de sublimation), et d'autres plus lourdes à mettre en œuvre telles que la PVD, la CVD⁽²⁾...

Toutes ces techniques de dépôt permettent de réaliser différents types de dépôts en terme d'épaisseur, d'homogénéité et de surface spécifique. Il est donc important de contrôler les dépôts effectués grâce aux techniques classiquement utilisées en analyse de surface. Ainsi, les spectroscopies infrarouge, Raman et de photoélectrons (XPS) permettent de caractériser d'un point de vue chimique les surfaces ; la microscopie MEB, MET ou AFM⁽³⁾ permet d'accéder à la morphologie et à l'épaisseur, enfin la profilométrie permet de caractériser l'épaisseur, la rugosité et l'homogénéité. Cette dernière technique, facile à mettre en œuvre, permet de comparer les dépôts réalisés par différentes méthodes (figure 6). On s'aperçoit ainsi qu'un dépôt par sublimation sous vide donne un dépôt plus régulier qu'en spin coating et qu'en spray. Il est donc possible de moduler la surface spécifique de notre capteur (pour une masse déposée identique) avec la technique de mise en œuvre. La morphologie du dépôt aura une influence capitale sur les performances du capteur. Les épaisseurs typiques pour les capteurs chimiques sont assez diverses puisqu'elles peuvent s'étendre de quelques nm à plusieurs dizaines de microns selon le matériau et la technique de transduction utilisée.

Capteurs chimiques pour la détection de composés nitroaromatiques et d'explosifs

La détection des explosifs dans l'atmosphère est rendue délicate par la faible tension de vapeur de ces composés.

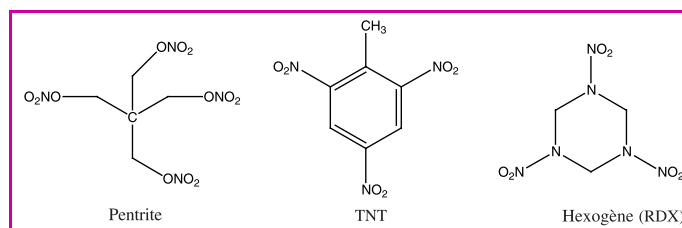


Figure 7 - Formules chimiques de quelques explosifs.

Ainsi, le TNT (trinitrotoluène) a une tension de vapeur de quelques ppb (1 à 7 ppb selon les sources) et l'hexogène (RDX) de quelques ppt (1 à 6 ppt selon les sources) (figure 7). Parmi les techniques employées, on trouve les techniques classiques de chimie analytique comme la chromatographie en phase gazeuse ou liquide, les spectroscopies infrarouge et UV, la spectrométrie de masse ou la résonance magnétique nucléaire qui permettent de détecter ces faibles concentrations. Elles sont souvent assez difficiles à transporter à l'extérieur d'un laboratoire et ne peuvent donner une réponse en continu. De plus, elles sont très onéreuses. D'autres méthodes utilisées dans les aéroports notamment (détecteurs de métaux, détecteurs aux rayons X) ne sont pas spécifiques aux explosifs.

Parmi les méthodes spécifiques et facilement mobiles, on trouve en premier lieu les animaux, notamment les chiens, qui permettent d'atteindre des niveaux de sensibilité très performants, mais leur apprentissage peut se révéler long et coûteux. Des détecteurs de traces par IMS (spectrométrie à mobilité ionique) ont été miniaturisés sous le nom d'IMS IONSCAN 400 (Smiths Detection) et de Vapor Tracer (Ion Track, www.iontrack.com, détection du RDX, du TNT, de la pentrite) aux États-Unis (figure 8), ou en Allemagne par IUT. Le prix de ces appareils est de l'ordre de 15 à 20 k€.



Figure 8 - Systèmes commerciaux pour la détection d'explosifs.

Un autre système basé sur la détection des NO_2 issus de la décomposition des explosifs est commercialisé sous le nom d'EVD 3000 (Scintrex trace, www.tracedetection.com) (figure 8). Cette détection a lieu par mesure du courant issu de la réduction des NO_2 en NO . Ce dispositif permet de détecter l'EGDN (éthylène glycol dinitrate), le TNT, la pentrite ou le RDX, avec un temps de réponse inférieur à la minute. Le prix de cet appareil est de 20 k€.

En résumé, les techniques utilisées à l'heure actuelle pour détecter les explosifs sont assez lourdes, assez coûteuses, ne peuvent fonctionner en continu et nécessitent très souvent le prélèvement d'un échantillon.

Il est donc souhaitable aujourd'hui de proposer des capteurs d'explosifs fonctionnant en continu, miniaturisables (taille d'un téléphone portable), avec un temps de réponse court et dont le coût de production soit faible. Les capteurs chimiques sont de bons candidats dans cette optique.

Les différents types de capteurs chimiques cités plus haut sont étudiés aujourd'hui pour la détection de nitroaromatiques et d'explosifs, mais à ce jour aucun dispositif n'est commercialisé. Parmi les capteurs chimiques de type opti-

que, le dispositif le plus avancé est développé par la société Nomadics aux États-Unis. Il est basé sur une détection par variation de fluorescence d'un polymère. L'encadré 1 détaille ce polymère développé spécifiquement pour la détection de nitroaromatiques, ainsi que les performances obtenues. Cet exemple reflète bien la démarche que l'on peut adopter pour concevoir un nouveau matériau sensible adapté à la détection d'un gaz particulier.

Le polytétraphénylsilole (figure 9), déposé par spin coating, permet quant-à-lui de détecter 4 ppb de TNT dans l'air (mais aussi dans l'eau) par photoluminescence.

Parmi les capteurs résistifs, assez peu de travaux ont permis d'aboutir à la détection de nitroaromatiques ou d'explosifs. On citera néanmoins l'utilisation de phtalocyanines polymères ou de polymères associés au noir de carbone. Dans ce dernier cas, le polymère apporte de bonnes propriétés filmogènes et la sensibilité, alors que le noir de carbone apporte les propriétés de conductivité. L'association de plusieurs matériaux sensibles et le traitement de données associé à ce multicapteur permet d'optimiser la sélectivité. Les polymères utilisés sont des polysiloxanes, des polystyrènes ou des

Encadré 1

Un exemple d'ingénierie moléculaire appliquée aux capteurs chimiques de composés nitroaromatiques

On sait que les nitroaromatiques ont la faculté d'atténuer la fluorescence des matériaux grâce à un transfert d'électrons du matériau vers le composé nitré. Le challenge est donc le suivant : synthétiser un matériau possédant une forte fluorescence, dont la structure moléculaire apporterait d'excellentes sensibilité et sélectivité aux molécules gazeuses de nitroaromatiques. Il suffirait alors, grâce à un système de transduction optique, de suivre la décroissance du signal de fluorescence. Des chercheurs américains ont donc imaginé le polymère 1, qui comprend trois sous-structures ayant chacune leur rôle :

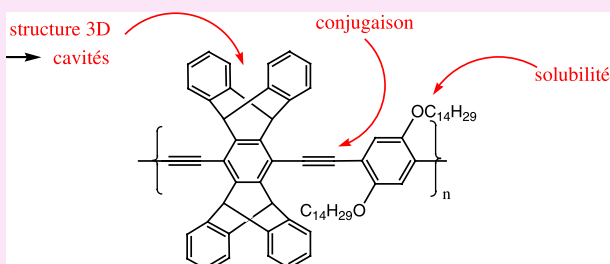


Figure A - Structure du polymère 1.

- **Enchaînement conjugué** : l'assemblage des cycles benzéniques grâce à des triples liaisons permet une conjugaison des électrons π sur toute la chaîne principale. Ceci génère la fluorescence du polymère et permet une amplification des phénomènes de détection par « transmission » sur l'ensemble de la chaîne.

- **Entité pentiptycène** : c'est cette entité qui apporte une efficacité optimale au matériau. En effet, cette structure encombrée, tridimensionnelle, génère des cavités dans le film de polymère qui peut ainsi accueillir plus facilement les analytes gazeux (voir figure B). De plus, elle permet d'éviter de trop fortes interactions interpolymère. Il en résulte une meilleure solubilité (donc une mise en œuvre plus facile), une excellente reproductibilité et une stabilité de la fluorescence, propriétés essentielles pour un développement du capteur.

- **Entité dialcoxybenzène** : les longues chaînes éther contribuent à une meilleure solubilité et enrichissent le polymère en électrons,

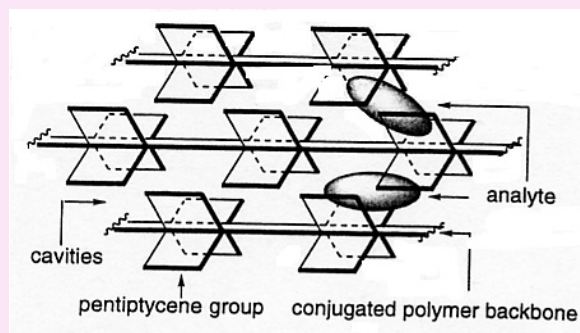


Figure B - Schéma de la structure d'un film du polymère 1.

favorisant ainsi des interactions moléculaires spécifiques avec les nitroaromatiques, pauvres en électrons.

La courbe de fluorescence (figure C) montre la remarquable efficacité d'un film de 25 Å du polytétraphénylsilole en tant que capteur chimique de TNT. Après 5 minutes d'exposition dans une atmosphère saturée en TNT, sa fluorescence a chuté de 90 % !

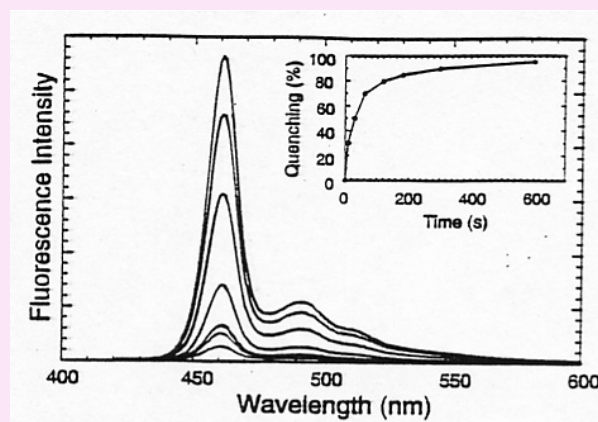


Figure C - Courbe d'atténuation de la fluorescence du polymère 1 en présence de TNT.

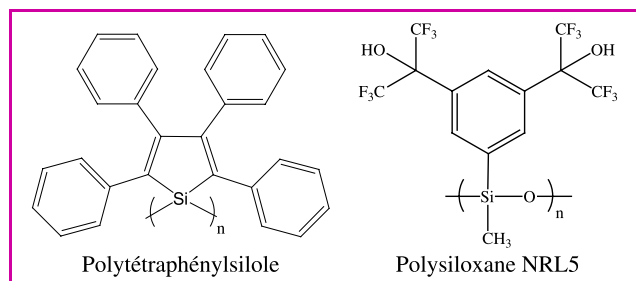


Figure 9 - Exemple de matériaux sensibles pour la détection d'explosifs à l'aide de capteurs chimiques.

polyéthylènes. 14 ppb de TNT ont ainsi pu être détectés avec une bonne sélectivité vis-à-vis de l'eau et de l'acétone.

Enfin, c'est dans la classe des capteurs chimiques de type acoustique et gravimétrique que l'on trouve le plus de travaux pour la détection d'explosifs. Concernant les études basées sur la microbalance à quartz, l'utilisation de Carbowax (polyéthylène glycol) déposé par drop coating sur une microbalance à quartz (9 MHz) a été décrite pour la détection de 3 ppb de nitrotoluène. D'autre part, un prototype de capteur chimique basé sur le principe de la microbalance à quartz a été développé au CEA Le Ripault pour la détection de 3 ppm d'un composé nitroaromatique de structure proche du 2,4-dinitrotoluène (figure 10). Le matériau sensible utilisé peut être de différents types (polymère, macrocycle...). Ce dispositif permet une détection en moins d'une minute avec une sélectivité parfaite vis-à-vis du toluène et de solvants de type alcool, cétone et chloré grâce à un traitement du signal sous sa forme dérivée (figure 11). On peut également noter une approche originale consistant à détecter les gaz issus de la décomposition thermique des nitroaromatiques ou des explosifs. Cette idée a déjà été exploitée pour la détection de NO₂ issu de la décomposition du nitrotoluène avec une microbalance à quartz revêtue de phtalocyanine de cuivre.

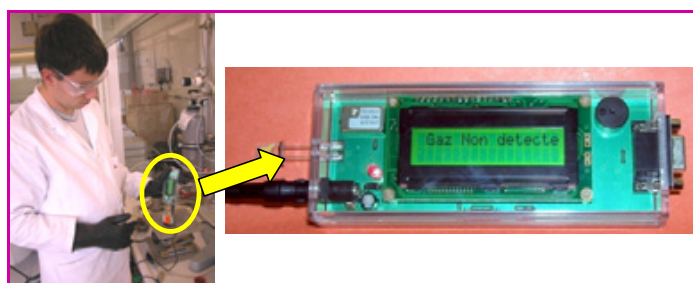


Figure 10 - Prototype de capteur chimique basé sur la microbalance à quartz pour la détection de nitroaromatiques (CEA Le Ripault).

Comme nous l'avons vu précédemment, la sensibilité d'une microbalance à quartz risque d'être un frein pour la détection d'explosifs compte tenu de leur faible tension de vapeur, ce qui explique le nombre important d'études menées sur des capteurs acoustiques SAW ou à ondes de Love.

L'utilisation de polysiloxanes fait ainsi l'objet de très nombreux travaux au Naval Research Laboratory à Washington pour la détection de composés nitrés comme le 2,4-DNT ou le TNT. Sur cette famille de matériaux, une théorie a même été établie afin de quantifier les interactions polymère/analyte. Les performances obtenues sont telles que 14 ppb de DNT sont détectés avec le polymère NRL5 (figure 9), la

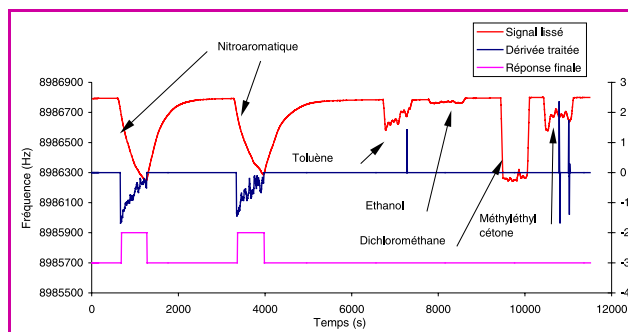


Figure 11 - Sélectivité du prototype développé au CEA Le Ripault avant et après traitement du signal.

limite de détection déterminée par extrapolation étant de 235 ppt.

Les travaux sur les capteurs chimiques pour la détection d'explosifs sont donc encore assez peu nombreux et trop récents pour déboucher aujourd'hui sur des produits finis. L'un des grands challenges sera de résoudre les problèmes de sensibilité. Une solution pourrait être d'introduire en amont du capteur un étage de préconcentration (figure 12) permettant dans un premier temps l'adsorption des vapeurs d'explosifs sur une phase stationnaire adaptée à ce type de produits et, dans un deuxième temps, la désorption thermique de l'analyte ainsi concentré et l'acheminement jusqu'au capteur. Ce dispositif permettrait de gagner un facteur 100 à 1 000 (il serait alors possible d'atteindre des limites de détection de l'ordre du ppt), mais augmenterait le temps de réponse global du capteur, à cause du temps nécessaire à la concentration des vapeurs.

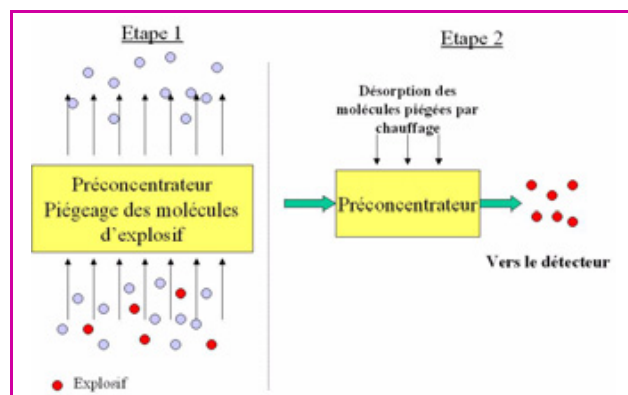


Figure 12 - Schéma de principe d'un préconcentrateur.

Enfin, un autre problème fondamental concerne la sélectivité de ces capteurs qui pourrait être solutionnée par l'emploi de plusieurs dispositifs sensibles simultanément. Ce multicapteur pourrait alors associer plusieurs matériaux sensibles et/ou plusieurs systèmes de transduction. La réponse de chaque analyte étant caractéristique sur chaque matériau (amplitude, temps de réponse...), une analyse des réponses obtenues après passage sur le multicapteur entier par un programme de type « réseau neuronal » permettrait de différencier des molécules mêmes structurellement proches. Par exemple, des auteurs ont décrit une barrette de quatre composites sensibles (noir de carbone + polymère) qui permet de discriminer nettement le dinitrobenzène, le DNT et le TNT (Matzger A. *et al*, 1999).

Les pistes pour développer un capteur chimique portable et à faible coût de revient permettant la détection d'explosifs et de dérivés nitrés sont donc nombreuses. Les performances reposent sur le matériau sensible utilisé. Même si certains capteurs étudiés actuellement permettent de détecter des composés tels que le DNT et le TNT, le travail est encore long avant de disposer d'un produit industrialisable fiable et réellement opérationnel. Les aspects liés à la sélectivité, à la sensibilité, à la durée de vie du matériau sensible sont notamment primordiaux. Mais d'ores et déjà, certaines options telles que la préconcentration pour l'aspect sensibilité ou le développement de multicapteurs pour l'aspect sélectivité sont clairement identifiées. Le CEA Le Ripault, s'appuyant sur ses compétences en ingénierie des matériaux (explosifs notamment), a développé un programme ambitieux ayant déjà abouti à la réalisation de plusieurs prototypes très sélectifs basés sur l'utilisation d'un matériau sensible développé au CEA Le Ripault, et sur un système de transduction de type microbalance à quartz.

Notes

(1) **Technique de dépôt par voie humide :**

Spin coating : dépôt par force centrifuge.

Dip coating : dépôt par trempage (du substrat dans la solution).

Drop coating : dépôt à la goutte et évaporation du solvant à l'air ambiant ou par chauffage.

Langmuir-Blodgett : dépôt par trempage mais très finement contrôlé. L'idée est de déposer par trempages successifs, des couches très fines.

(2) PVD : « physical vapor deposition ».

CVD : « chemical vapor deposition ».

(3) MEB : microscopie électronique à balayage.

MET : microscopie électronique à transmission.

AFM : « atomic force microscopy ».

Pour en savoir plus

- Ho C.K., Itamura M.T., Kelley M.J., Hugues R.C., Review of chemical sensors for in-situ monitoring of volatile contaminants, *Sandia report 2001-0643*, 2001.
- Jaffrezic-Renault N., Pijolat C., Pauly A., Brunet J., Varenne C., Bouvet M., Fabry P., Les matériaux pour capteurs chimiques, *L'Act. Chim.*, mars 2002, p. 157.

Pour la partie matériaux sensibles

- Worsfold O., Dooling C.M., Richardson T.H., Vysotsky M.O., Tregonnig R., Hunter C.A., Malins C., *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11, p. 399.

- Yang X., Shi J., Johnson S., Swanson B., *Sensors and Actuators*, 1997, B 45, p. 79.
- Yang J.-S., Swager T.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, p. 11864.
- Yang H.C., Dermody D.L., Xu C., Ricco A.J., Crooks R.M., *Langmuir*, 1996, 12, p. 726.
- Pasquinet E., Hairault L., Bouvier C., They-Merland F., Besnard O., Méthivier C., Scherrer J., Pradier C.M., *Proceedings of EuroSensors XVI, Prague*, 2002, p. 934.
- Pasquinet E., Bouvier C., They-Merland F., Hairault L., Lebre B., Méthivier C., Pradier C.M., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 272(1), p. 21.

Pour la partie détection d'explosifs

- Yinon J., *Forensic and environmental detection of explosives*, Wiley, Chisester Angleterre, 1999.
- Yang J.-S., Swager T.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, p. 11864.
- Tomita Y., Ho M.H., Guilbault G.G., *Anal. Chem.*, 1979, 51(9), p. 1475.
- Rocha-Santos T.A.P. et al., *Talanta*, 2000, 51, p. 1149.
- Briglin S.M. et al., Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets VI, *Proc. of SPIE*, 2001, 4394, p. 912.
- Mc Gill R.A. et al., Detection And Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets IV, *Proc. of SPIE*, 1999, 3710, p. 394.
- Matzger A. et al., Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets IV, *Proc. of SPIE*, 1999, 3710, p. 315.
- They-Merland F., Montmeat P., Hairault C., *Techniques de l'ingénieur*, 2003, IN14-1.



L. Hairault

Lionel Hairault¹ (auteur correspondant) est ingénieur et Éric Pasquinet² est post-doctorant au Laboratoire synthèse et formulation du CEA Le Ripault* dirigé par Bruno Lebre³.



E. Pasquinet



B. Lebre

* CEA Le Ripault, Laboratoire synthèse et formulation, BP 16, 37260 Monts.

Fax : 02 47 34 51 42.

¹ Tél. : 02 47 34 56 51.

Courriel : lionel.hairault@cea.fr

² Courriel : eric.pasquinet@cea.fr

³ Tél. : 02 47 34 44 94.

Courriel : bruno.lebre@cea.fr

NOUVEAUX

STRATOSPHERES™

Polymer Laboratories

Polymer Laboratories SARL
Centre Silic Marseille Sud, Impasse du Paradou
Bâtiment A4, 13009 Marseille
Tel: 04 91 17 64 00 Fax: 04 91 17 64 01

www.polymerlabs.fr

Resines Scavenger

A Forte Capacité Pour La Synthèse En Solution

Polymer Laboratories vient de mettre sur le marché une gamme de résines microporeuses « scavenger » à forte capacité pour la synthèse en solution dans la série des résines StratoSpheres™ développées pour la chimie combinatoire et la synthèse peptidique.

Un nouveau kit de démarrage comprenant 10 résines différentes est disponible pour faciliter le choix du support et disposer d'un grand champ d'application. Pour obtenir des renseignements sur notre gamme de produits, visitez notre site internet www.polymerlabs.com/stratospheres, envoyez un message à Support@polymerlabs.fr ou téléphonez nous.

Polymer Laboratories réalise des résines qui possèdent de grandes performances et un excellent rapport qualité-prix pour la synthèse en solution, la chimie combinatoire et la synthèse peptidique.