

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

11 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

3 139 628

21 N° d'enregistrement national : 22 09086

51 Int Cl<sup>8</sup> : G 01 N 33/00 (2023.01)

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 11.09.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 15.03.24 Bulletin 24/11.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : ELLONA Société par actions simpli-  
fiée — FR.

72 Inventeur(s) : ROMANYTSIA Ivan.

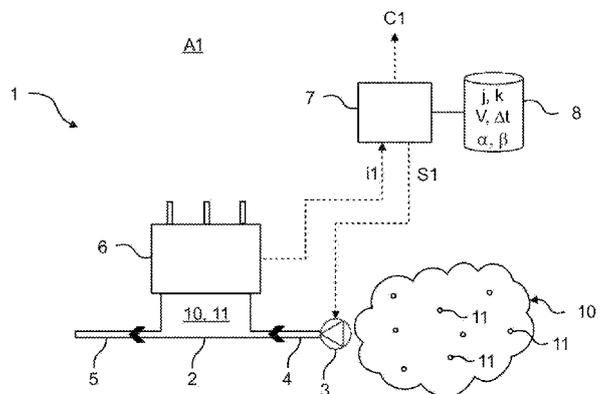
73 Titulaire(s) : ELLONA Société par actions simplifiée.

74 Mandataire(s) : ARGYMA.

54 Dispositif de mesure de gaz de type électrochimique à calibration autonome et son procédé d'utilisation.

57 Un dispositif de mesure (1) à calibration autonome comprenant un dispositif de régulation (3) configuré pour admettre un milieu fluide (10) dans une chambre (2), un capteur électrochimique (6) et un organe de contrôle (7) configuré pour : - dans un mode ampérométrique (A1), commander l'admission du milieu fluide (10) dans la chambre (2) et déterminer une première mesure de concentration (C1) à partir d'une première mesure électrique (i1) du capteur électrochimique (6) et d'un coefficient de sensibilité prédéterminé (k), - dans un mode coulométrique, stopper l'admission du milieu fluide (10) dans la chambre (2), déterminer une deuxième mesure de concentration à partir d'une pluralité de deuxièmes mesures électriques du capteur électrochimique pendant un intervalle de temps prédéterminé de consommation totale d'un gaz électroactif (11) dans la chambre (2) et modifier le coefficient de sensibilité prédéterminé (k) à partir de l'écart entre les première et deuxième mesures de concentration (C1).

Figure de l'abrégé : Figure 2



FR 3 139 628 - A1



## Description

### **Titre de l'invention : Dispositif de mesure de gaz de type électrochimique à calibration autonome et son procédé d'utilisation**

#### **Domaine technique**

- [0001] La présente invention concerne le domaine des dispositifs de mesure de gaz de type électrochimiques à calibration autonome.
- [0002] De manière connue, la concentration d'un gaz électroactif dans un milieu fluide extérieur, à savoir pouvant s'oxyder ou se réduire par voie électrochimique, peut être déterminée de manière précise par un capteur électrochimique, sous réserve d'une calibration adéquate du capteur électrochimique. Le capteur électrochimique est configuré, lorsqu'il est alimenté électriquement, pour générer un courant électrique ayant une intensité électrique qui est fonction de la quantité de gaz électroactif qu'il consomme (concentration du gaz électroactif dans le milieu fluide extérieur). La concentration du gaz électroactif est ensuite déterminée à partir de l'intensité électrique fournie et de deux constantes de calibration : la ligne de base et le coefficient de sensibilité.
- [0003] En pratique, pour une même quantité de gaz électroactif, une variation de la température et/ou du niveau d'humidité du milieu fluide extérieur modifie l'intensité électrique. Pour compenser une telle variation, il est nécessaire de recalibrer le capteur électrochimique, i.e. modifier la valeur de la ligne de base et la valeur du coefficient de sensibilité. Le vieillissement du capteur électrochimique tend également à réduire sa sensibilité et à modifier l'intensité électrique fournie, ce qui nécessite sa recalibration.
- [0004] Pour recalibrer le capteur électrochimique, il est connu de le placer dans plusieurs milieux fluidiques étalons correspondant à des mélanges gazeux connus dont les concentrations sont connues. Ceci nécessite de désinstaller puis de réinstaller le capteur électrochimique, ce qui est coûteux en temps et en ressources. En outre, en cas d'oubli ou de retard ou encore de dérèglement imprévu du capteur électrochimique, une concentration faussée peut être mesurée.
- [0005] Il est connu par la demande de brevet FR3112206A1 de calibrer un capteur électrochimique grâce à un capteur à photoionisation. Le capteur à photoionisation est configuré pour consommer un mélange gazeux dans une chambre fermée et pour générer de l'ozone en quantité connue par photoionisation du dioxygène présent dans la chambre fermée. La mesure du capteur électrochimique de la quantité connue d'ozone dans la chambre fermée permet de calibrer le capteur électrochimique. L'utilisation d'un capteur à photoionisation rend toutefois le procédé coûteux et complexe.

[0006] Il est également connu par la demande de brevet US4384925A (dans la forme de réalisation de la [Fig.4]) un dispositif de détection de polluants dans l'air comprenant un capteur électrochimique configuré pour mesurer une concentration de polluants dans le volume ouvert d'une chambre par potentiométrie. Lors d'une phase d'étalonnage, la chambre est fermée pour emprisonner un échantillon d'air. Un microprocesseur calcule une quantité de charge électrique (exprimée en coulombs) générée par les polluants dans l'échantillon avant et après passage au travers d'un filtre retenant les polluants. La différence entre ces deux mesures permet d'étalonner le capteur électrochimique, connaissant le volume de la chambre, la pression et la température de l'air. Un tel procédé est toutefois long et coûteux car il nécessite de prévoir un circuit de filtrage d'air et de réaliser plusieurs mesures.

[0007] L'invention vise ainsi à éliminer au moins certains de ces inconvénients.

### **PRESENTATION DE L'INVENTION**

[0008] L'invention concerne un dispositif de mesure d'au moins un gaz électroactif dans un milieu fluide extérieur, le dispositif de mesure étant à calibration autonome et comprenant :

- une chambre ayant un volume prédéterminé,
- au moins un dispositif de régulation configuré pour admettre le milieu fluide extérieur dans la chambre,
- au moins un capteur électrochimique, positionné dans la chambre, configuré pour être alimenté électriquement et pour fournir une mesure électrique par consommation dudit au moins un gaz électroactif dans la chambre,
- au moins un organe de contrôle configuré, dans un mode ampérométrique, pour :
  - commander le dispositif de régulation pour autoriser l'admission du milieu fluide extérieur dans la chambre,
  - commander au capteur électrochimique une première mesure électrique, et
  - déterminer une première mesure de concentration dudit au moins un gaz électroactif dans la chambre, à partir de la première mesure électrique, d'une ligne de base prédéterminée et d'un coefficient de sensibilité prédéterminé,
- ledit organe de contrôle étant configuré, dans un mode coulométrique, pour :
  - commander le dispositif de régulation pour stopper l'admission du milieu fluide extérieur dans la chambre,
  - commander au capteur électrochimique une pluralité de deuxièmes mesures électriques durant un intervalle de temps prédéterminé de

consommation totale dudit au moins un gaz électroactif dans la chambre,

- déterminer une deuxième mesure de concentration dudit au moins un gaz électroactif dans la chambre, à partir de la pluralité de deuxièmes mesures électriques, de l'intervalle de temps prédéterminé et du volume prédéterminé de la chambre,
- mesurer un premier écart entre la première mesure de concentration et de la deuxième mesure de concentration, et
- modifier le coefficient de sensibilité prédéterminé si le premier écart est supérieur à un premier seuil maximal prédéterminé.

[0009] De manière avantageuse, le dispositif de mesure à calibration autonome selon l'invention comprend un capteur électrochimique adapté pour s'autocalibrer de manière simple, rapide et peu coûteuse en combinant deux modes de mesure différents : un mode ampérométrique et un mode coulométrique. Le mode ampérométrique permet de mesurer un gaz électroactif, à savoir un gaz pouvant s'oxyder ou se réduire par voie électrochimique, de manière simple et pratique à partir de l'intensité électrique fournie par la réaction d'oxydoréduction au niveau de ses électrodes et de deux constantes de calibration : la ligne de base et le coefficient de sensibilité. Le mode coulométrique permet quant à lui de mesurer le gaz électroactif à partir de la quantité de charge produite par sa consommation totale dans un petit volume fermé. Le mode coulométrique permet de déterminer une concentration non dépendante de la température, du niveau d'humidité ou du vieillissement du capteur. La comparaison des deux modes ampérométrique et coulométrique permet ainsi avantageusement de réajuster le coefficient de sensibilité.

[0010] Selon un aspect de l'invention, l'organe de contrôle est également configuré, dans le mode coulométrique, pour :

- commander au capteur électrochimique une troisième mesure électrique à l'issue de l'intervalle de temps prédéterminé de consommation totale dudit au moins un gaz électroactif dans la chambre,
- mesurer un deuxième écart entre la troisième mesure électrique et la ligne de base prédéterminée, et
- modifier la ligne de base prédéterminée si le deuxième écart est supérieur à un deuxième seuil maximal prédéterminé.

[0011] Le dispositif de mesure à calibration autonome permet avantageusement, par combinaison des deux modes de mesure ampérométrique et coulométrique, de recalibrer la ligne de base du capteur électrochimique. Cela consiste, une fois que tout le gaz électroactif a été consommé dans le volume fermé par la mesure coulométrique, à effectuer une mesure ampérométrique de manière simple et pratique. La troisième mesure

électrique est avantageusement mise en œuvre consécutivement à la deuxième mesure électrique, chacune permettant de réajuster une constante de calibration. La deuxième mesure électrique permet ainsi de générer un échantillon de concentration en gaz électroactif nulle connue pour réaliser la troisième mesure électrique.

[0012] Selon un aspect de l'invention, l'organe de contrôle est configuré, dans le mode coulométrique, pour :

- déterminer une courbe de mesure à partir de la pluralité de deuxièmes mesures électriques,
- déterminer une quantité de charge électrique par intégration de la courbe de mesure sur l'intervalle de temps prédéterminé, et
- déterminer la deuxième mesure de concentration dudit au moins un gaz électroactif dans la chambre à partir de la quantité de charge électrique et du volume prédéterminé de la chambre.

[0013] Une telle mesure coulométrique est avantageusement indépendante de la température et du niveau d'humidité du milieu fluide extérieur, contrairement à la mesure ampérométrique.

[0014] Selon un aspect de l'invention, le volume prédéterminé de la chambre est inférieur à 10mL, de préférence inférieur à 5mL, préférentiellement inférieur à 2,5mL. La chambre permet ainsi d'emprisonner un échantillon de milieu fluide extérieur en très faible volume. Ceci permet au capteur électrochimique de consommer rapidement l'ensemble du gaz électroactif présent. La deuxième mesure électrique comprend avantageusement une durée d'acquisition raisonnable, de l'ordre de quelques minutes, notamment deux à trois minutes.

[0015] Selon un aspect de l'invention, le volume prédéterminé de la chambre est supérieur à 0,5mL, de préférence supérieur à 1mL. Un tel volume est suffisant pour permettre une mesure coulométrique fiable et précise.

[0016] Selon un aspect de l'invention, le dispositif de régulation se présente sous la forme d'une pompe ou d'un ventilateur. Une pompe ou un ventilateur permet, en marche, d'assurer l'admission du milieu fluide extérieur dans la chambre, ainsi que son refoulement vers l'extérieur.

[0017] Selon un aspect de l'invention, le dispositif de mesure comprend au moins un conduit d'alimentation de la chambre en milieu fluide extérieur, de préférence comportant un diamètre inférieur à 5mm, et préférentiellement au moins cinq fois inférieur à une longueur du conduit. De manière avantageuse, un tel conduit de faible diamètre et de faible rapport diamètre/longueur n'assure la circulation du milieu fluide extérieur que si celui-ci est entraîné de manière forcée, par exemple par une pompe ou ventilateur. En l'absence de circulation forcée, la chambre est assimilable à un volume fermé. Ceci évite de devoir prévoir des vannes.

[0018] Selon un aspect de l'invention, le dispositif de mesure comprend au moins un capteur auxiliaire dudit au moins un gaz électroactif dans la chambre ayant une ligne de base auxiliaire prédéterminée, l'organe de contrôle étant également configuré, dans le mode coulométrique, pour :

- commander au capteur auxiliaire une quatrième mesure électrique à l'issue de l'intervalle de temps prédéterminé de consommation totale dudit au moins un gaz électroactif dans la chambre,
- mesurer un troisième écart entre la quatrième mesure électrique et la ligne de base auxiliaire prédéterminée, et
- modifier la ligne de base auxiliaire prédéterminée si le troisième écart est supérieur à un troisième seuil maximal prédéterminé.

[0019] De manière avantageuse, il est ainsi possible de recalibrer également un autre capteur que le capteur électrochimique. La deuxième mesure électrique permet avantageusement de générer un échantillon de concentration de gaz électroactif nulle connue, dans lequel est mis en œuvre la quatrième mesure électrique.

[0020] Selon un aspect de l'invention, le capteur auxiliaire se présente sous la forme d'un capteur semi-conducteur à oxyde métallique ou d'un capteur à photoionisation. De tels capteurs comportent une ligne de base qui doit être recalibrée lors d'une variation de température, du niveau d'humidité ou du vieillissement du capteur.

[0021] L'invention concerne également un procédé d'utilisation du dispositif de mesure tel que décrit précédemment, le procédé d'utilisation comprenant au moins une phase de calibration dans laquelle l'organe de contrôle met en œuvre le mode ampérométrique et le mode coulométrique. Un tel procédé est avantageusement simple, rapide et peu coûteux à mettre en œuvre. Il ne nécessite pas d'autre capteur ou d'organe de filtrage pour calibrer le capteur électrochimique.

[0022] Selon un aspect préféré, la phase de calibration est mise en œuvre de manière périodique. Ceci permet de recalibrer régulièrement le capteur électrochimique et de prévenir toute mesure de concentration faussée, qui peut être difficile à détecter.

[0023] Selon un aspect de l'invention, le procédé d'utilisation comprend au moins une phase de mesure dans laquelle l'organe de contrôle met uniquement en œuvre le mode ampérométrique. Le mode ampérométrique est avantageusement simple et rapide à mettre en œuvre, ce qui permet une mesure efficace. De plus, du fait de la calibration intégrée, une telle mesure est également précise et fiable, car les constantes de calibration sont régulièrement réajustées.

## **PRESENTATION DES FIGURES**

[0024] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple, et se référant aux figures suivantes, données à titre d'exemples non li-

mitatifs, dans lesquelles des références identiques sont données à des objets semblables.

- [0025] La [Fig.1] est une représentation schématique d'un dispositif de mesure à calibration autonome selon une forme de réalisation de l'invention.
- [0026] La [Fig.2] est une représentation schématique d'un mode ampérométrique du dispositif de mesure de la [Fig.1].
- [0027] La [Fig.3] est une représentation schématique d'un mode coulométrique du dispositif de mesure de la [Fig.1].
- [0028] La [Fig.4] est une représentation schématique d'une courbe obtenue à partir d'une pluralité de deuxièmes mesures électriques d'un capteur électrochimique du dispositif de mesure lors du mode coulométrique de la [Fig.3].
- [0029] La [Fig.5] est une représentation schématique d'un procédé d'utilisation du dispositif de mesure à calibration autonome selon un mode de réalisation de l'invention.
- [0030] La [Fig.6] est une représentation schématique d'un dispositif de mesure à calibration autonome et notamment du mode coulométrique, selon une autre forme de réalisation de l'invention.
- [0031] La [Fig.7] est une représentation schématique d'un dispositif de mesure à calibration autonome selon une autre forme de réalisation de l'invention dans le mode ampérométrique.
- [0032] La [Fig.8] est une représentation schématique du dispositif de mesure à calibration autonome de la [Fig.7] dans le mode coulométrique.
- [0033] Il faut noter que les figures exposent l'invention de manière détaillée pour mettre en œuvre l'invention, lesdites figures pouvant bien entendu servir à mieux définir l'invention le cas échéant.

## **DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION**

- [0034] En référence à la [Fig.1], l'invention concerne un dispositif de mesure 1 d'un (ou de plusieurs) gaz électroactif(s) 11 dans un milieu fluide extérieur 10, qui est à calibration autonome et comprend :
- une chambre 2 ayant un volume prédéterminé V,
  - un dispositif de régulation 3 configuré pour admettre le milieu fluide extérieur 10 admis dans la chambre 2,
  - un capteur électrochimique 6 configuré pour être alimenté électriquement et pour fournir une mesure électrique par consommation du gaz électroactif 11 dans la chambre 2, et
  - un organe de contrôle 7.
- [0035] Toujours selon l'invention, l'organe de contrôle 7 est configuré, dans un mode ampérométrique A1 illustré sur la [Fig.2], pour :

- commander le dispositif de régulation 3 pour autoriser l'admission du milieu fluide extérieur 10 dans la chambre 2,
- commander au capteur électrochimique 6 une première mesure électrique  $i_1$ , et
- déterminer une première mesure de concentration  $C_1$  du gaz électroactif 11 dans la chambre 2, à partir de la première mesure électrique  $i_1$ , d'une ligne de base prédéterminée  $j$  et d'un coefficient de sensibilité prédéterminé  $k$ ,

[0036] Toujours selon l'invention, l'organe de contrôle 7 est configuré, dans un mode coulométrique A2 illustré sur la [Fig.3], pour :

- commander le dispositif de régulation 3 pour stopper l'admission du milieu fluide extérieur 10 dans la chambre 2,
- commander au capteur électrochimique 6 plusieurs deuxièmes mesures électriques  $i_2$  durant un intervalle de temps prédéterminé  $\Delta t$  de consommation totale du gaz électroactif 11 dans la chambre 2,
- déterminer une deuxième mesure de concentration  $C_2$  du gaz électroactif 11 dans la chambre 2, à partir des deuxièmes mesures électriques  $i_2$ , de l'intervalle de temps prédéterminé  $\Delta t$  et du volume prédéterminé  $V$  de la chambre 2,
- mesurer un premier écart entre la première mesure de concentration  $C_1$  et la deuxième mesure de concentration  $C_2$ , et
- modifier le coefficient de sensibilité prédéterminé  $k$  si le premier écart est supérieur à un premier seuil maximal prédéterminé  $\alpha$ .

[0037] Selon un aspect préféré illustré sur la [Fig.3], l'organe de contrôle 7 est également configuré, dans le mode coulométrique A2, pour :

- commander au capteur électrochimique 6 une troisième mesure électrique  $i_3$  à l'issue de l'intervalle de temps prédéterminé  $\Delta t$  de consommation totale du gaz électroactif 11 dans la chambre 2,
- mesurer un deuxième écart entre la troisième mesure électrique et la ligne de base prédéterminée, et
- modifier la ligne de base prédéterminée  $j$  si le deuxième écart est supérieur à un deuxième seuil maximal prédéterminé  $\lambda$ .

[0038] Dans l'exemple de la [Fig.1], la chambre 2 comporte des parois inertes qui n'interagissent pas avec le ou les gaz électroactifs 11, par exemple l'ozone ( $O_3$ ), le dioxyde d'azote ( $NO_2$ ), le monoxyde d'azote ( $NO$ ), le monoxyde de carbone ( $CO$ ), le dioxyde de soufre ( $SO_2$ ), l'éthanol ( $C_2H_5OH$ ), le formaldéhyde ( $HCOH$ ), le chlore ( $Cl_2$ ), le brome ( $Br_2$ ), le fluor ( $F_2$ ), le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), le méthane ( $CH_4$ ), l'éthylène ( $C_2H_4$ ), l'acétylène ( $C_2H_2$ ), l'ammoniaque ( $NH_3$ ), le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) et l'oxygène ( $O_2$ ). Ceci évite de fausser les mesures, notamment dans le mode cou-

lométrie A2. De plus, la chambre 2 présente un volume V faible compris entre 0,5mL et 10mL. De préférence, le volume V de la chambre 2 est inférieur à 5mL, préférentiellement inférieur à 2,5mL. Ceci permet au capteur électrochimique 6 de consommer rapidement le gaz électroactif 11, afin d'avoir un intervalle de temps prédéterminé  $\Delta t$  acceptable de l'ordre de quelques minutes, à savoir entre 2 et 3min. De préférence également, le volume V est supérieur à 1mL pour augmenter la fiabilité et la précision des mesures dans le mode coulométrique A2.

[0039] En référence à la [Fig.1], le dispositif de mesure 1 comprend dans cet exemple un conduit d'admission 4 du milieu fluide extérieur 10 dans la chambre 2 et un conduit de refoulement 5 du milieu fluide extérieur 10 vers l'extérieur. Les conduits 4, 5 permettent, ensemble avec le dispositif de régulation 3, d'assurer l'alimentation de la chambre 2 en milieu fluide extérieur 10.

[0040] Comme illustré sur la [Fig.1], le dispositif de régulation 3 est relié à l'organe de contrôle 7 et est configuré :

- à réception d'une commande de l'organe de contrôle 7, tel qu'un premier signal S1 (mode ampérométrie A1), pour autoriser l'admission du milieu fluide extérieur 10 dans la chambre 2, et son refoulement vers l'extérieur. La chambre 2 délimite ainsi un volume ouvert dans le mode ampérométrie A1.
- à réception d'une commande de l'organe de contrôle 7, tel qu'un deuxième signal S2 (mode coulométrique A2), pour stopper l'admission du milieu fluide extérieur 10 dans la chambre 2 et son refoulement vers l'extérieur. La chambre 2 délimite ainsi un volume fermé dans le mode coulométrique A2.

[0041] De préférence, le dispositif de régulation 3 se présente sous la forme d'une pompe ou d'un ventilateur, configuré pour être activé(e) à réception du premier signal S1 et désactivé(e) à réception du deuxième signal S2. De préférence également, le conduit d'admission 4 comprend un diamètre inférieur à 5mm. Préférentiellement, le conduit d'admission 4 comprend une longueur au moins cinq fois supérieure à son diamètre, de préférence au moins huit fois supérieure. Il en va de préférence de même pour le conduit de refoulement 5. Ceci permet de réguler la circulation du milieu fluide extérieur 10 sans utiliser de vannes. Lorsque la pompe ou le ventilateur est désactivé, le faible diamètre des conduits 4, 5 limite fortement les échanges avec l'extérieur, de sorte que la chambre 2 délimite un volume fermé. Le faible rapport diamètre/longueur participe également à cet effet.

[0042] Il va de soi que le dispositif de mesure 1 pourrait comprendre un nombre différent de conduits 4, 5, dédiés uniquement à l'admission ou au refoulement ou aux deux, et de diamètre quelconque. De plus, le dispositif de mesure 1 pourrait comprendre, en plus

ou à la place de la pompe/du ventilateur, une ou plusieurs vannes pour contribuer à la régulation de la circulation du milieu fluide extérieur 10 dans la chambre 2.

[0043] Dans l'exemple des figures 7 et 8, le dispositif de régulation 3 se présente sous la forme d'une électrovanne à quatre voies combinée à une pompe. L'électrovanne à quatre voies est montée mobile entre une première position dans le mode ampérométrique A1 et une deuxième position dans le mode coulométrique A2. Dans le mode ampérométrique A1 ([Fig.7]), l'électrovanne définit un circuit ouvert dans lequel le milieu fluide extérieur 10 est admis de l'extérieur dans le conduit d'admission 4 et rejeté vers l'extérieur par le conduit de refoulement 5. Dans le mode coulométrique A2 ([Fig.8]), l'électrovanne définit un circuit fermé en connectant fluidiquement le conduit de refoulement 5 au conduit d'admission 4.

[0044] En référence à la [Fig.1], le capteur électrochimique 6 est configuré pour être alimenté électriquement, pour consommer le gaz électroactif 11 présent dans la chambre 2 et pour fournir une mesure électrique en fonction de la quantité de gaz électroactif 11 consommé. La mesure électrique se présente classiquement sous la forme d'une intensité électrique. Le capteur électrochimique 6 comprend classiquement deux voire trois ou quatre électrodes de mesure configurées pour réagir chimiquement avec le gaz électroactif 11, par réaction d'oxydo-réduction. Un capteur électrochimique est connu de l'homme du métier et ne sera pas décrit davantage.

[0045] Toujours en référence à la [Fig.1], l'organe de contrôle 7, par exemple un micro-processeur, est relié au capteur électrochimique 6. L'organe de contrôle 7 est dans cet exemple représenté comme un élément externe au capteur électrochimique 6 mais il pourrait tout aussi bien être intégré au capteur électrochimique 6. L'organe de contrôle 7 est de plus relié à un élément de stockage de données 8, tel qu'une base de données, représenté de manière externe sur la [Fig.1] mais qui pourrait tout aussi bien être interne à l'organe de contrôle 7.

[0046] Comme illustré sur les figures 2 et 3, l'organe de contrôle 7 est configuré pour commander des mesures électriques  $i_1$ ,  $i_2$ ,  $i_3$  au capteur électrochimique 6 afin de déterminer la concentration du gaz électroactif 11 et/ou recalibrer le capteur électrochimique 6. L'organe de contrôle 7 comprend un mode ampérométrique A1 dédié à la mesure courante et un mode coulométrique A2 dédié en synergie avec le mode ampérométrique A1 à la calibration.

[0047] En référence à la [Fig.5], le procédé d'utilisation du dispositif de mesure 1 comprend :

- une phase de calibration Pcal, dans laquelle l'organe de contrôle 7 met en œuvre le mode ampérométrique A1 et le mode coulométrique A2, de préférence dans cet ordre, et
- de préférence, une phase de mesure Pmes, dans laquelle l'organe de contrôle 7

met uniquement en œuvre le mode ampérométrique A1.

[0048] De préférence, la phase de calibration Pcal est mise en œuvre de manière périodique, à la suite d'une phase de mesure Pmes et avant une autre phase de mesure Pmes. La phase de calibration Pcal permet de vérifier que les constantes de calibration, la ligne de base j et le coefficient de sensibilité k, sont adéquates par rapport à la température et au niveau d'humidité du milieu fluide extérieur 10 ainsi que par rapport au vieillissement du capteur électrochimique 6.

[0049] En pratique, le dispositif de mesure 1 est monté fixe dans le milieu fluide extérieur 10 et le mode ampérométrique A1 forme un mode de mesure courant qui fournit à un utilisateur une série de mesures temporelles d'un ou de plusieurs gaz électroactifs 11. La phase de calibration Pcal est mise en œuvre par l'utilisateur ou automatiquement pour recalibrer le capteur électrochimique 6 au bout d'un certain temps d'utilisation.

[0050] En référence aux figures 2 et 5, la phase de calibration Pcal débute par la mise en œuvre du mode ampérométrique A1 dans lequel :

- l'organe de contrôle 7 commande au dispositif de régulation 3 l'admission du milieu fluide extérieur 10 dans la chambre 2, par exemple via un premier signal S1 d'activation de la pompe ou du ventilateur. A la fin de cette étape, la chambre 2 délimite un volume ouvert dans lequel le milieu fluide extérieur 10 est admis et reflué vers l'extérieur.
- l'organe de contrôle 7 commande ensuite au capteur électrochimique 6 une première mesure électrique i1, à un instant de mesure donné. Durant cette étape, le capteur électrochimique 6 est alimenté électriquement et consomme le gaz électroactif 11 dans le volume ouvert de la chambre 2.
- l'organe de contrôle 7 détermine ensuite une première mesure de concentration C1 du gaz électroactif 11 dans la chambre 2. Cette étape est mise en œuvre à partir de la première mesure électrique i1 et des constantes de calibration j, k prédéterminées stockées dans la base de données 8 selon la relation :  $C1 = (i1 - j) / k$ , où j désigne la ligne de base et k le coefficient de sensibilité du capteur électrochimique 6.

[0051] En référence aux figures 3, 4 et 5, la phase de calibration Pcal se poursuit ensuite avec le mode coulométrique A2 dans lequel :

- l'organe de contrôle 7 commande au dispositif de régulation 3 de stopper l'admission du milieu fluide extérieur 10 dans la chambre 2, par exemple via un deuxième signal S2 d'arrêt de la pompe ou du ventilateur. A la fin de cette étape, la chambre 2 délimite un volume fermé contenant un échantillon du milieu fluide 10.
- l'organe de contrôle 7 commande ensuite au capteur électrochimique 6 un

ensemble de deuxièmes mesures électriques  $i_2$  dans le volume fermé de la chambre 2. Les deuxièmes mesures électriques  $i_2$  sont acquises durant un intervalle de temps  $\Delta t$  prédéterminé, correspondant au temps nécessaire au capteur électrochimique 6 pour consommer totalement le gaz électroactif 11 présent dans le volume fermé de la chambre 2 (voir [Fig.4]). L'intervalle de temps  $\Delta t$  dépend du volume  $V$  de la chambre 2 et de la sensibilité du capteur électrochimique 6. A la fin de cette étape, l'échantillon de milieu fluidique 10 emprisonné dans la chambre 2 ne contient plus de gaz électroactif 11.

L'organe de contrôle 7 détermine ensuite une deuxième mesure de concentration  $C_2$  du gaz électroactif 11 à partir des deuxièmes mesures électriques  $i_2$ . Pour cela, en référence à la [Fig.4], l'organe de contrôle 7 détermine une courbe de mesure  $H$  à partir des deuxièmes mesures électriques  $i_2$ , par exemple par interpolation. L'organe de contrôle 7 détermine ensuite la quantité de charge  $Q$  (exprimée en coulombs) générée par la consommation totale du gaz électroactif 11 par intégration de la courbe de mesure  $H$  sur l'intervalle de temps prédéterminé  $\Delta t$ . Puis, la deuxième mesure de concentration  $C_2$  est déterminée à partir de la quantité de charge  $Q$  et du volume  $V$  de la chambre 2, en appliquant les lois d'électrolyse de Faraday.

- l'organe de contrôle 7 mesure ensuite un premier écart  $\epsilon_1$  entre la première mesure de concentration  $C_1$  et la deuxième mesure de concentration  $C_2$ , par exemple sous la forme  $\epsilon_1 = |C_2 - C_1|$ . Si le premier écart  $\epsilon_1$  est supérieur à un premier seuil maximal prédéterminé  $\alpha$ , l'organe de contrôle 7 modifie ensuite le coefficient de sensibilité prédéterminé  $k$ , de sorte à réduire cet écart. La deuxième mesure de concentration  $C_2$  ne dépend avantageusement pas de la température et du niveau d'humidité contrairement à la première mesure de concentration  $C_1$ . Ainsi, si la première mesure de concentration  $C_1$  présente un écart avec la deuxième mesure de concentration  $C_2$  supérieur au premier seuil maximal  $\alpha$ , la valeur du coefficient de sensibilité  $k$  est réajustée. Le premier seuil  $\alpha$  est de préférence compris entre 1% et 10%.
- de préférence, l'organe de contrôle 7 commande également au capteur électrochimique 6 une troisième mesure électrique  $i_3$  à l'issue de l'intervalle de temps prédéterminé  $\Delta t$ . L'organe de contrôle 7 mesure ensuite un deuxième écart  $\epsilon_2$  entre la troisième mesure électrique  $i_3$  et la ligne de base prédéterminée  $j$ , par exemple sous la forme  $\epsilon_2 = |i_3 - j|$ . Si le deuxième écart  $\epsilon_2$  est supérieur à un deuxième seuil maximal prédéterminé  $\lambda$ , l'organe de contrôle 7 modifie ensuite la ligne de base prédéterminée  $j$ , de préférence en la remplaçant par la troisième mesure électrique  $i_3$ . La troisième mesure électrique  $i_3$  est générée à un instant de mesure consécutif à l'intervalle de

temps  $\Delta t$ , dans le volume fermé de la chambre 2 lorsque l'échantillon ne contient plus de gaz électroactif 11. Le deuxième seuil  $\lambda$  est de préférence compris entre 1% et 10%.

- à la fin du mode coulométrique A2, la valeur des constantes de calibration  $j$ ,  $k$  ont été vérifiées et réajustées si nécessaire. Une nouvelle phase de mesure  $P_{mes}$  peut ensuite être débutée en mettant en œuvre le mode ampérométrique A1.

[0052] Selon un aspect préféré, la deuxième mesure électrique  $i_2$  est acquise à intervalle rapproché avec la première mesure électrique  $i_1$  afin de s'assurer que la concentration du gaz électroactif 11 n'ait pas évolué entre les deux mesures. Selon un autre aspect préféré, la ligne de base  $j$  est corrigée avec le coefficient de sensibilité  $k$ .

[0053] Dans l'exemple précédent, le mode coulométrique A2 est mis en œuvre après le mode ampérométrique A1. L'ordre des étapes et des modes A1, A2 pourrait toutefois être différent du moment que :

- l'étape de commande de la première mesure électrique  $i_1$  du mode ampérométrique A1 est consécutive à l'étape de commande du dispositif de régulation 3 pour admettre le milieu fluidique extérieur 10, et
- l'étape de commande de la troisième mesure électrique  $i_3$  du mode coulométrique A2 est consécutive à l'étape de commande des deuxièmes mesures électriques  $i_2$ , elle-même consécutive à l'étape de commande du dispositif de régulation 3 pour stopper l'admission du milieu fluidique extérieur 10. Ce bloc d'étapes pourrait ainsi être mis en œuvre avant le mode ampérométrique A1.

[0054] Selon une autre forme de réalisation de l'invention illustrée sur la [Fig.6], le dispositif de mesure 1 comprend en outre un capteur auxiliaire 9 du gaz électroactif 11 dans la chambre 2, de préférence du type semi-conducteur à oxyde métallique (connu sous le terme de « capteur MOS ») ou à photoionisation (connu sous le terme de « capteur PID »). De tels capteurs sont connus de l'homme du métier. Le capteur auxiliaire 9 possède une ligne de base auxiliaire prédéterminée  $j_9$  qui est également stockée dans l'organe de stockage de données 8.

[0055] Toujours en référence à la [Fig.6], le mode coulométrique A2 comprend également les étapes suivantes :

- l'organe de contrôle 7 commande au capteur auxiliaire 9 une quatrième mesure électrique  $i_4$  à l'issue de l'intervalle de temps prédéterminé  $\Delta t$  de consommation totale du gaz électroactif 11 dans la chambre 2, et
- l'organe de contrôle 7 mesure ensuite un troisième écart  $\epsilon_3$  entre la quatrième mesure électrique  $i_4$  et la ligne de base auxiliaire prédéterminée  $j_9$ , par exemple sous la forme  $\epsilon_3 = i_4 - j_9$ . Si le troisième écart  $\epsilon_3$  est supérieur à un

troisième seuil maximal prédéterminé  $\theta$ , l'organe de contrôle 7 modifie ensuite la ligne de base auxiliaire prédéterminée  $j_9$ , de préférence en la remplaçant par la quatrième mesure électrique  $i_4$ . Ceci permet ainsi de recalibrer le capteur électrochimique 6, mais également un capteur auxiliaire 9 monté dans la chambre 2.

[0056] De manière avantageuse, le dispositif de mesure à calibration autonome 1 selon l'invention permet de mesurer un gaz électroactif 11 au moyen d'un capteur électrochimique 6 et de recalibrer le capteur électrochimique 6 en combinant deux types de mesure différents : un mode ampérométrique A1 et un mode coulométrique A2. Le dispositif de mesure 1 est ainsi fiable et précis, indépendamment de la température, du niveau d'humidité ou du vieillissement du capteur électrochimique. En outre, le dispositif de mesure 1 ne nécessite pas un autre capteur ou un organe de filtrage pour recalibrer le capteur électrochimique 6, ce qui permet une calibration simple, rapide et peu coûteuse.

## Revendications

[Revendication 1]

Dispositif de mesure (1) d'au moins un gaz électroactif (11) dans un milieu fluide extérieur (10), le dispositif de mesure (1) étant à calibration autonome et comprenant :

- une chambre (2) ayant un volume prédéterminé (V),
- au moins un dispositif de régulation (3) configuré pour admettre le milieu fluide extérieur (10) dans la chambre (2),
- au moins un capteur électrochimique (6), positionné dans la chambre (2), configuré pour être alimenté électriquement et pour fournir une mesure électrique par consommation dudit au moins un gaz électroactif (11) dans la chambre (2),
- au moins un organe de contrôle (7) configuré, dans un mode ampérométrique (A1), pour :
  - commander le dispositif de régulation (3) pour autoriser l'admission du milieu fluide extérieur (10) dans la chambre (2),
  - commander au capteur électrochimique (6) une première mesure électrique (i1), et
  - déterminer une première mesure de concentration (C1) dudit au moins un gaz électroactif (11) dans la chambre (2), à partir de la première mesure électrique (i1), d'une ligne de base prédéterminée (j) et d'un coefficient de sensibilité prédéterminé (k),
- ledit organe de contrôle (7) étant configuré, dans un mode coulométrique (A2), pour :
  - commander le dispositif de régulation (3) pour stopper l'admission du milieu fluide extérieur (10) dans la chambre (2),
  - commander au capteur électrochimique (6) une pluralité de deuxièmes mesures électriques (i2) durant un intervalle de temps prédéterminé ( $\Delta t$ ) de consommation totale dudit au moins un gaz électroactif (11) dans la chambre (2),
  - déterminer une deuxième mesure de concentration (C2) dudit au moins un gaz électroactif (11) dans la chambre (2), à partir de la pluralité de deuxièmes

mesures électriques ( $i_2$ ), de l'intervalle de temps prédéterminé ( $\Delta t$ ) et du volume prédéterminé ( $V$ ) de la chambre (2),

- mesurer un premier écart ( $\epsilon_1$ ) entre la première mesure de concentration ( $C_1$ ) et la deuxième mesure de concentration ( $C_2$ ), et
- modifier le coefficient de sensibilité prédéterminé ( $k$ ) si le premier écart ( $\epsilon_1$ ) est supérieur à un premier seuil maximal prédéterminé ( $\alpha$ ).

[Revendication 2] Dispositif de mesure (1) selon la revendication 1, dans lequel l'organe de contrôle (7) est également configuré, dans le mode coulométrique (A2), pour :

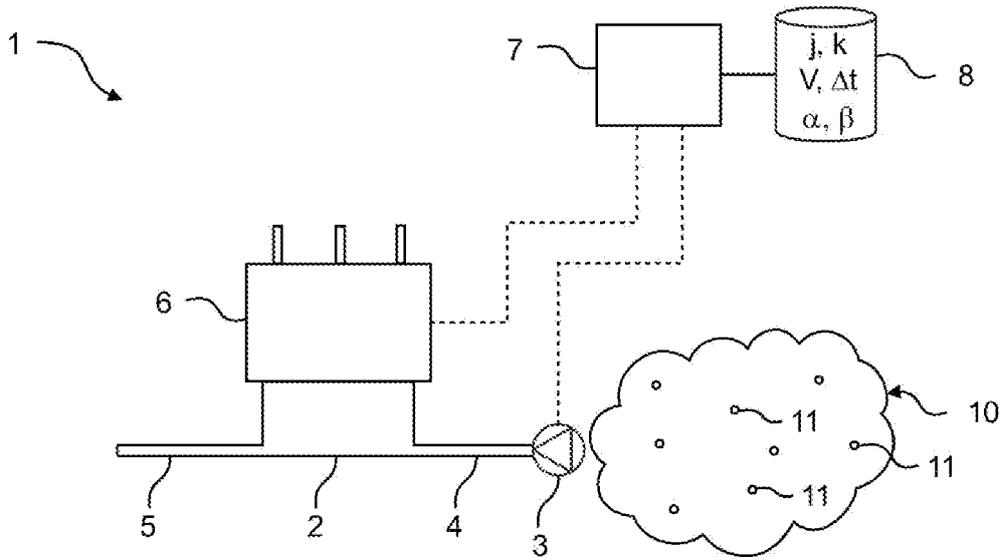
- commander au capteur électrochimique (6) une troisième mesure électrique ( $i_3$ ) à l'issue de l'intervalle de temps prédéterminé ( $\Delta t$ ) de consommation totale dudit au moins un gaz électroactif (11) dans la chambre (2),
- mesurer un deuxième écart ( $\epsilon_2$ ) entre la troisième mesure électrique ( $i_3$ ) et la ligne de base prédéterminée ( $j$ ), et
- modifier la ligne de base prédéterminée ( $j$ ) si le deuxième écart ( $\epsilon_2$ ) est supérieur à un deuxième seuil maximal prédéterminé ( $\lambda$ ).

[Revendication 3] Dispositif de mesure (1) selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel l'organe de contrôle (7) est configuré, dans le mode coulométrique (A2), pour :

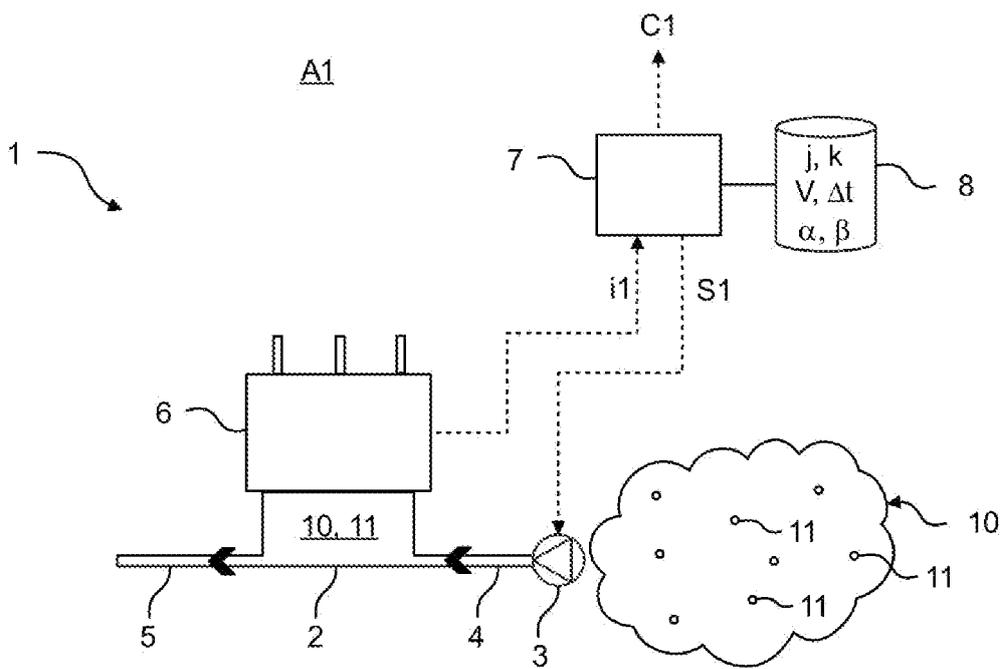
- déterminer une courbe de mesure ( $H$ ) à partir de la pluralité de deuxièmes mesures électriques ( $i_2$ ),
- déterminer une quantité de charge électrique ( $Q$ ) par intégration de la courbe de mesure ( $H$ ) sur l'intervalle de temps prédéterminé ( $\Delta t$ ), et
- déterminer la deuxième mesure de concentration ( $C_2$ ) dudit au moins un gaz électroactif (11) dans la chambre (2) à partir de la quantité de charge électrique ( $Q$ ) et du volume prédéterminé ( $V$ ) de la chambre (2).

- [Revendication 4] Dispositif de mesure (1) selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le volume prédéterminé (V) de la chambre (2) est inférieur à 10mL, et de préférence supérieur à 0,5mL.
- [Revendication 5] Dispositif de mesure (1) selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le dispositif de régulation (3) se présente sous la forme d'une pompe ou d'un ventilateur.
- [Revendication 6] Dispositif de mesure (1) selon l'une des revendications 1 à 5, comprenant au moins un conduit (4) d'alimentation de la chambre (2) en milieu fluide extérieur (10), de préférence comportant un diamètre inférieur à 5mm, et préférentiellement au moins cinq fois inférieur à une longueur du conduit (4).
- [Revendication 7] Dispositif de mesure (1) selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant au moins un capteur auxiliaire (9) dudit au moins un gaz électroactif (11) dans la chambre (2) ayant une ligne de base auxiliaire prédéterminée (j9), l'organe de contrôle (7) étant également configuré, dans le mode coulométrique (A2), pour :
- commander au capteur auxiliaire (9) une quatrième mesure électrique (i4) à l'issue de l'intervalle de temps prédéterminé ( $\Delta t$ ) de consommation totale dudit au moins un gaz électroactif (11) dans la chambre (2),
  - mesurer un troisième écart ( $\epsilon 3$ ) entre la quatrième mesure électrique (i4) et la ligne de base auxiliaire prédéterminée (j9), et
  - modifier la ligne de base auxiliaire prédéterminée (j9) si le troisième écart ( $\epsilon 3$ ) est supérieur à un troisième seuil maximal prédéterminé ( $\theta$ ).
- [Revendication 8] Dispositif de mesure (1) selon la revendication 7, dans lequel le capteur auxiliaire (9) se présente sous la forme d'un capteur semi-conducteur à oxyde métallique ou d'un capteur à photoionisation.
- [Revendication 9] Procédé d'utilisation du dispositif de mesure (1) selon l'une des revendications 1 à 8, comprenant au moins une phase de calibration (Pcal) dans laquelle l'organe de contrôle (7) met en œuvre le mode ampérométrique (A1) et le mode coulométrique (A2).
- [Revendication 10] Procédé d'utilisation selon la revendication 9, comprenant au moins une phase de mesure (Pmes) dans laquelle l'organe de contrôle (7) met uniquement en œuvre le mode ampérométrique (A1).

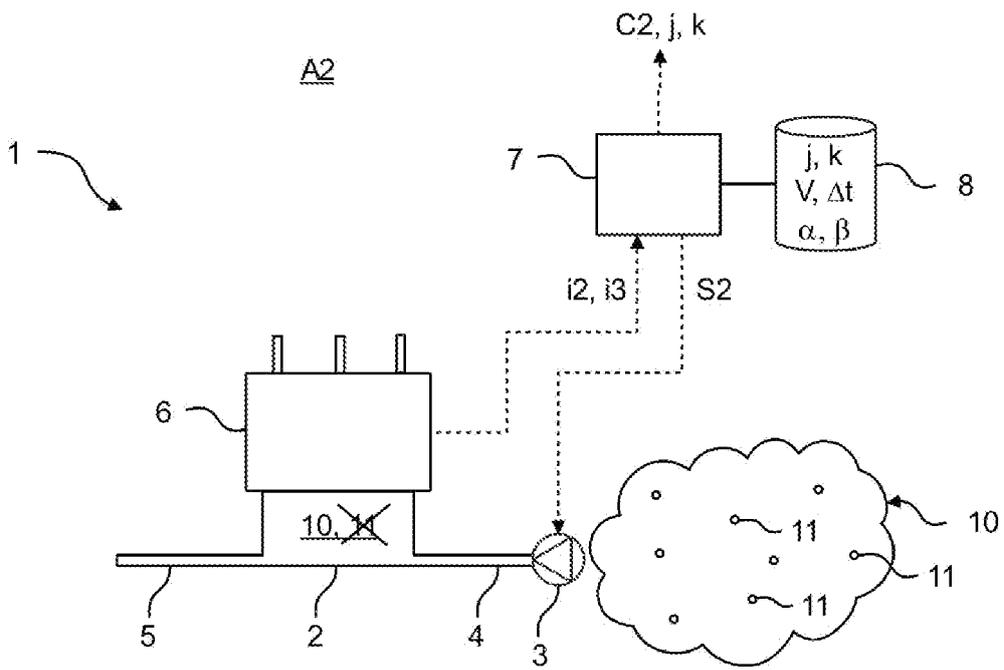
[Fig. 1]

**FIG. 1**

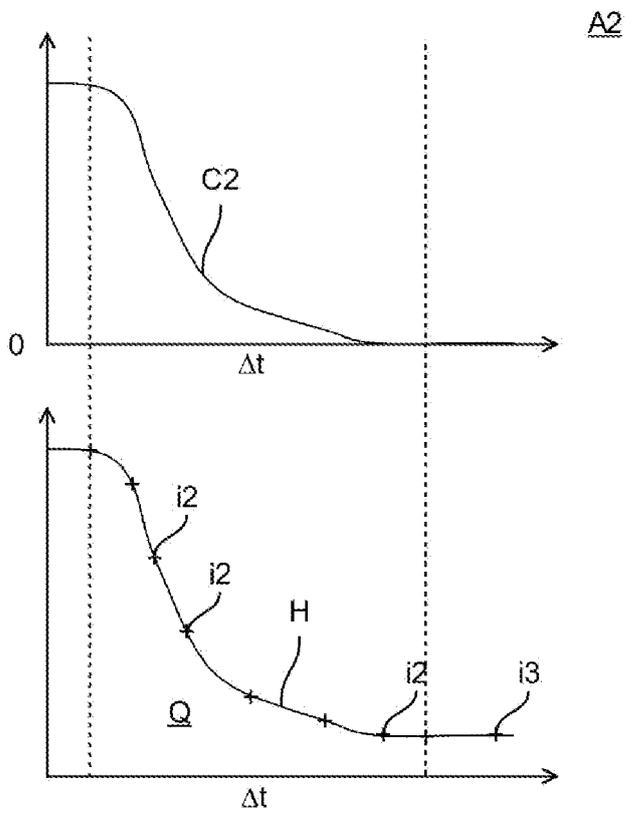
[Fig. 2]

**FIG. 2**

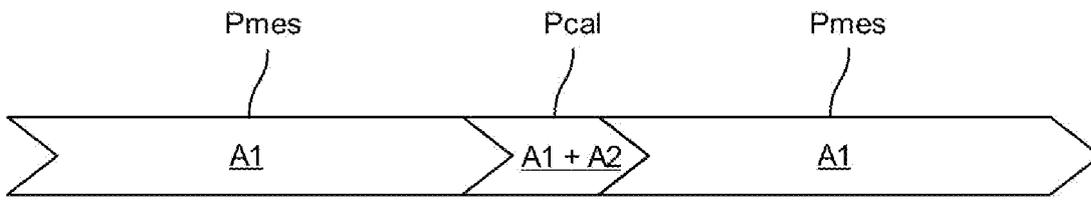
[Fig. 3]

**FIG. 3**

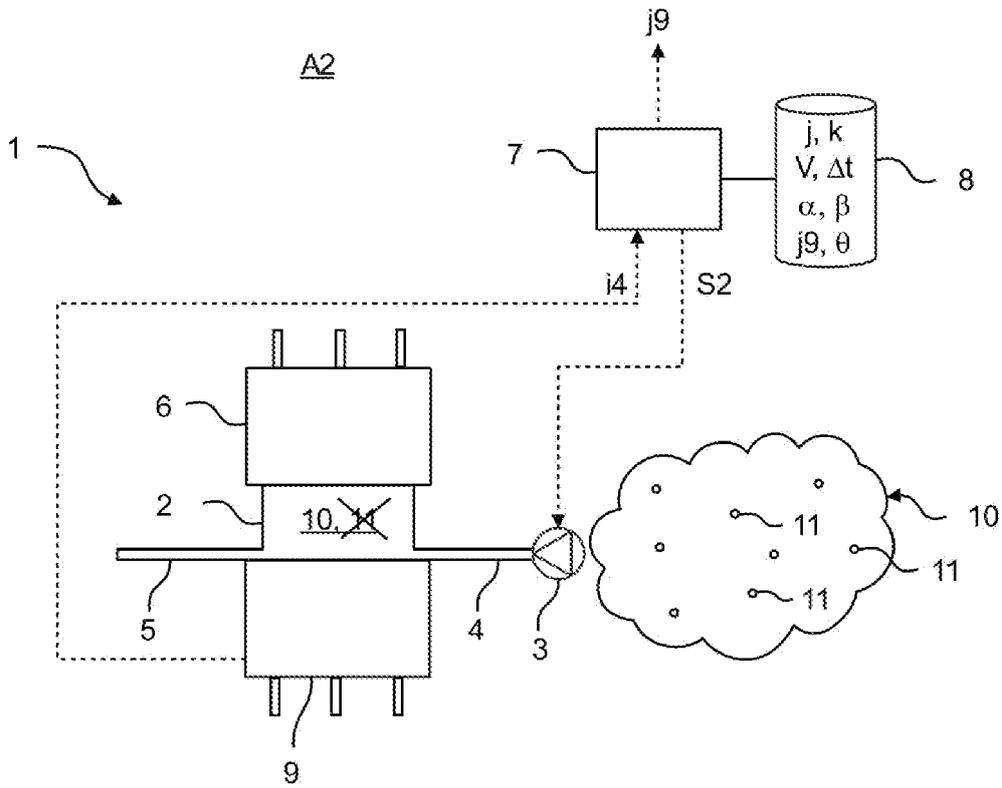
[Fig. 4]

**FIG. 4**

[Fig. 5]

**FIG. 5**

[Fig. 6]

**FIG. 6**



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

**FA 913013**  
**FR 2209086**

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2011/197649 A1 (HAN JIE [CN] ET AL) 18 août 2011 (2011-08-18)	1-6, 9, 10	G01N33/00
A	* revendications 1-4; figures 1-3 * * alinéas [0006] - [0009], [0018], [0025] - [0026], [0035] - [0036] * -----	7, 8	
X	US 4 829 809 A (TANTRAM ANTHONY D S [GB] ET AL) 16 mai 1989 (1989-05-16)	1-6, 9, 10	
A	* figure 1 * * colonne 1, ligne 49 - colonne 2, ligne 24 * * colonne 2, ligne 29 - ligne 50 * * colonne 4, ligne 8 - colonne 5, ligne 53 * * colonne 5, ligne 58 - colonne 6, ligne 20 * -----	7, 8	
A, D	FR 3 112 206 A1 (RUBIX S&I [FR]) 7 janvier 2022 (2022-01-07) * le document en entier * -----	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			G01N
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 mai 2023		Bockstahl, Frédéric	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2209086 FA 913013**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **25-05-2023**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
<b>US 2011197649 A1</b>	<b>18-08-2011</b>	<b>CN 101368927 A</b>	<b>18-02-2009</b>
		<b>US 2011197649 A1</b>	<b>18-08-2011</b>
		<b>WO 2010025601 A1</b>	<b>11-03-2010</b>
-----			
<b>US 4829809 A</b>	<b>16-05-1989</b>	<b>CA 1264808 A</b>	<b>23-01-1990</b>
		<b>DE 3751060 T2</b>	<b>20-07-1995</b>
		<b>EP 0260005 A2</b>	<b>16-03-1988</b>
		<b>JP 2511062 B2</b>	<b>26-06-1996</b>
		<b>JP S6382354 A</b>	<b>13-04-1988</b>
		<b>US 4829809 A</b>	<b>16-05-1989</b>
-----			
<b>FR 3112206 A1</b>	<b>07-01-2022</b>	<b>EP 4176255 A1</b>	<b>10-05-2023</b>
		<b>FR 3112206 A1</b>	<b>07-01-2022</b>
		<b>WO 2022002979 A1</b>	<b>06-01-2022</b>
-----			