(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 969 295**

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **10 60643**

(51) Int Cl[8] : ***G 01 N 31/22*** *(2012.01), G 01 N 33/00*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 16.12.10.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 22.06.12 Bulletin 12/25.

(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 :**

(71) **Demandeur(s) :** *COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES* — FR et *CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS - Etablissement public* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** TRAN-THI THU-HOA, GARCIA JULIEN, NGUYEN THI DINH et NGUYEN TRUNG-HIEU.

(73) **Titulaire(s) :** COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS - Etablissement public.

(74) **Mandataire(s) :** CABINET PLASSERAUD.

(54) DETECTEUR MULTIFONCTIONNEL DE COMPOSES GAZEUX ET SES APPLICATIONS.

(57) Détecteur multifonctionnel de composés gazeux ou mélanges de composés gazeux choisis parmi NH_2Cl, $NHCl_2$, NCl_3 chlore total, NOx où x=1 ou 2, O_3 et X_2 où X=Cl, Br ou I dans un échantillon, ledit détecteur comprenant un premier capteur comprenant un iodure et un composé réactif choisi parmi l'amidon, l'amylose, l'amylopectine, le xyloglucane, le xylane, le chitosane, le glycogène, l'alcool polyvinylique ou un composé de l'alcool polyvinylique, la cellulose ou un composé de la cellulose, l'a-cyclodextrine, la théobromine et les polymères blocs d'oxydes de polypropylène et de polyéthylène, incorporés dans un bloc de matériau sol-gel absorbant dans l'UV mais pas dans le visible, et ses applications.

FR 2 969 295 - A1

Détecteur multifonctionnel de composés gazeux et ses applications

La présente invention concerne un détecteur multifonctionnel de composés gazeux et ses applications. Les composés gazeux peuvent être en solution aqueuse.

Le chlore est largement utilisé pour ses propriétés bactéricides dans les piscines et dans l'industrie alimentaire ; il est employé sous différentes formes chimiques (acide hypochloreux, hypochlorite de sodium ou de calcium, chlore gazeux, chloroisocyanurates). Il réagit avec diverses matières azotées pour produire diverses chloramines telles que la monochloramine (NH_2Cl), la dichloramine ($NHCl_2$) et la trichloramine (NCl_3) ainsi que des chloramines organiques. Etant donné le pH de l'eau de piscine, les composés que l'on retrouve dans l'eau sont essentiellement NH_2Cl, $NHCl_2$ et ClO^-. En raison de sa faible solubilité dans l'eau, NCl_3 est l'espèce prédominante que l'on retrouve dans l'atmosphère. NCl_3 irrite les yeux et les voies respiratoires. Notamment NCl_3 est à l'origine des problèmes de bronchite chronique pour le personnel de surveillance de centres nautiques et des usines alimentaires. Il pourrait aussi être un facteur déclenchant de l'asthme, notamment chez l'enfant. D'autres produits secondaires comme les trihalométhanes sont également formés.

Il n'existe actuellement pas de valeur réglementaire relative à la qualité de l'air concernant l'exposition aux chloramines. Sur la base des premières études épidémiologiques, réalisées par l'INRS, une valeur dite de confort de 0,5 $mg.m^{-3}$ (environ 100 ppb à 27°C) avait initialement été proposée par les chimistes et les toxicologues de l'INRS qui, plus récemment, recommandent une valeur plus faible (0,3 $mg.m^{-3}$) dans une démarche de prévention vis-à-vis notamment des personnels de surveillance des piscines.

Les études entreprises pour quantifier la pollution des atmosphères dans les piscines et dans l'industrie alimentaire ont permis de montrer une exposition des travailleurs à des teneurs de NCl_3 parfois bien supérieure à 0,3 $mg.m^{-3}$. Elles ont également permis de mettre en valeur la difficulté de pouvoir mesurer sur des courtes durées les teneurs des divers

polluants et d'avoir un suivi de leur variation au cours du temps, notamment pour le suivi de l'exposition des travailleurs au cours d'une journée.

Il existe peu de méthodes de dosages directes des chloramines et encore moins de méthodes de dosage de la trichloramine dans l'air. Les méthodes connues sont soit peu sensibles et non sélectives, soit sensibles et sélectives mais nécessitent dans ce cas un appareillage sophistiqué et complexe d'utilisation.

Jusqu'à présent, les méthodes couramment utilisées pour la mesure des chloramines sont contraignantes car elles nécessitent une étape de prélèvement suivi d'une analyse différée en laboratoire qui n'est pas adaptée pour une prise de décision rapide en cas d'anomalie. Par ailleurs, les durées d'échantillonnage sont au minimum de 1 à 2 heures pour quantifier les chloramines avec une précision acceptable, ce qui est préjudiciable pour rendre compte de l'exposition humaine à des composés qui ont des effets à court terme sur la santé. Il est en effet recommandé d'évaluer les concentrations de pointe auxquelles sont exposés les usagers et les exploitants des établissements. De ces constats, il apparaît qu'un analyseur en continu, sensible, sélectif et d'un coût modique, serait d'une grande utilité pour le contrôle en temps réel de la qualité de l'air. Il pourrait par exemple être un outil de choix pour le travail des inspecteurs des caisses régionales d'assurance maladie. Par ailleurs, un analyseur en continu peut s'avérer utile pour piloter la gestion d'un établissement (ex : action sur la ventilation). En effet, le chlore et ses dérivés malgré leurs effets indésirables resteront largement employés dans les années à venir car ils garantissent une désinfection efficace et rémanente.

Il apparaît donc important de pouvoir disposer d'appareils de mesure en continu sensibles et sélectifs des chloramines. Il serait mieux de pouvoir également les détecter en solution, notamment dans l'eau.

Par ailleurs, le dioxyde d'azote (NO_2) se forme dans l'atmosphère à partir du monoxyde d'azote (NO) qui se dégage essentiellement lors de la combustion de combustibles fossiles, dans la circulation automobile, par exemple. Le dioxyde d'azote se transforme dans l'atmosphère en acide nitrique, qui retombe au sol et sur la végétation. Cet acide contribue, en association avec d'autres polluants, à l'acidification des milieux naturels.

D'après l'organisation mondiale de la santé (OMS), le dioxyde d'azote a des effets néfastes sur la santé : une exposition à long terme peut altérer la fonction pulmonaire et augmenter les risques de troubles respiratoires. Le dioxyde d'azote pénètre dans les voies respiratoires profondes, où il fragilise la muqueuse pulmonaire face aux agressions infectieuses, notamment chez les enfants. Aux concentrations rencontrées habituellement (inférieures à la dizaine de ppm), le dioxyde d'azote provoque une hyperactivité bronchique chez les asthmatiques.

Ainsi, NO_2 est un gaz nocif pour diverses raisons :

- Effets sur la santé : le dioxyde d'azote est irritant pour les bronches. Il entraîne la peroxydation des lipides des membranes cellulaires et induit la libération de puissants radicaux libres.

- Effets sur les végétaux : le NO_2 participe aux phénomènes de pluies acides. Les effets délétères des oxydes d'azote sur les végétaux sont la réduction de la croissance, la réduction de la production et la résistance aux pesticides.

- Effets sur les matériaux : les oxydes d'azote accroissent les phénomènes de corrosion.

Il apparait donc aussi important de pouvoir disposer d'appareils de mesure en continu sensibles, rapides et peu coûteux des oxydes d'azote ou encore de méthodes colorimétriques suffisamment sensibles pour une détection visuelle.

Par ailleurs, l'ozone est l'un des polluants de l'air dangereux pour la santé. Au-delà de certains seuils, l'ozone provoque des irritations des bronches, pouvant être très importantes chez les populations les plus sensibles.

L'ozone est très présent dans et autour des grandes agglomérations où sont produits des polluants qui sont ses précurseurs, notamment le dioxyde d'azote NO_2. Lors des canicules, on trouve l'ozone en grandes quantités dans les basses couches de l'atmosphère, surtout autour des centres urbains. Il y est principalement produit par la réaction des hydrocarbures imbrûlés et des oxydes d'azote des gaz d'échappement des véhicules avec l'oxygène de l'air sous l'influence de la lumière solaire. De même, les incendies de forêts en sont aussi une source importante, à partir des hydrocarbures et des oxydes d'azote qu'ils libèrent. Lors de fortes

températures, la dispersion de l'ozone vers les couches supérieures de l'atmosphère est freinée, induisant éventuellement des problèmes de santé chez les personnes fragiles.

L'ozone est en outre produit avec les éclairs de l'orage ainsi que, plus généralement, à partir de toute étincelle ou arc électrique. Photocopieuses et imprimantes laser, lampes UV à forte puissance, ou moteurs électriques génèrent de l'ozone, pouvant conduire à des concentrations significatives dans un local mal ventilé.

En ce qui concerne les oxydes d'azote NO_X et l'ozone O_3, il existe dans les deux cas des méthodes de mesures sensibles nécessitant néanmoins un appareillage sophistiqué et complexe d'utilisation.

Des capteurs à détection colorimétrique ont également été développés. Ces derniers peuvent se présenter sous la forme de dosimètre. Ils permettent une quantification approximative de la concentration en polluant à laquelle les travailleurs sont exposés et ont plutôt une fonction d'alerte. Lorsqu'ils sont associés à des appareils de mesure (spectromètre d'absorption UV-Visible), la quantification est précise, sensible (quelques ppb) et rapide (quelques secondes). Néanmoins, la détection se fait dans le domaine UV et non dans le domaine du visible.

Il apparait donc également important de pouvoir disposer d'appareils de mesure en continu sensibles, rapides et peu coûteux de l'ozone ou encore de méthodes colorimétriques suffisamment sensibles pour permettre une détection visuelle.

Il serait donc particulièrement souhaitable de disposer d'un dispositif de mesure en continu sensible, rapide et peu coûteux de tout ou partie des composés précités ou encore de méthodes colorimétriques suffisamment sensibles pour leur détection visuelle.

Or après de longues recherches les demandeurs ont mis au point des dispositifs satisfaisants.

C'est pourquoi la présente demande a pour objet un détecteur multifonctionnel de composés gazeux ou mélanges de composés gazeux utilisant un capteur de nouveau type. Les composés gazeux ou mélanges de composés gazeux peuvent être sous forme de gaz ou en solution notamment aqueuse.

Le nouveau type de capteur comprend deux éléments essentiels:

- un iodure et

- un composé choisi parmi l'amidon, l'amylose, l'amylopectine, le xyloglucane, le xylane, le chitosane, le glycogène, l'alcool polyvinylique ou un composé de l'alcool polyvinylique, la cellulose ou un composé de la cellulose, l'α-cyclodextrine, la théobromine et les polymères blocs d'oxydes de polypropylène et de polyéthylène.

Les composés de l'alcool polyvinylique sont des esters comme le poly(vinylacétate), ou d'autres types de dérivés comme la poly(vinylpyrrolidone). Les composés de la cellulose sont par exemple des éthers de la cellulose comme la carboxymethylcellulose et des esters de la cellulose plus solubles dans l'eau que la cellulose. Un polymère bloc d'oxydes de polyéthylène et de polypropylène est notamment le polymère triblock utilisé dans la synthèse des silices mésoporeuses SBA-15, commercialisé sous la dénomination Pluronic® P123.

Selon l'invention, le capteur est bifonctionnel. Lorsque l'échantillon à tester est gazeux, une partie d'un mélange gazeux natif à étudier peut entrer en contact direct avec un capteur comprenant un iodure et un composé choisi parmi l'amidon, l'amylose, l'amylopectine, le xyloglucane, le xylane, le chitosane, le glycogène, l'alcool polyvinylique ou un composé de l'alcool polyvinylique, la cellulose ou un composé de la cellulose, l'α-cyclodextrine, la théobromine et les polymères blocs d'oxydes de polypropylène et de polyéthylène, et une autre partie du mélange gazeux à étudier peut entrer en contact avec un tel capteur, mais après traitement par un filtre comprenant une matrice de silicates neutre imprégnée d'acide sulfamique. Lorsque l'échantillon à tester est liquide, on met en contact l'échantillon liquide avec un tel capteur. Par "neutre" on signifie que la matrice ne contient pas de molécules sondes

C'est pourquoi la présente demande a pour objet un détecteur multifonctionnel de composés gazeux ou mélanges de composés gazeux choisis parmi NH_2Cl, $NHCl_2$, NCl_3, chlore total, NOx où x=1 ou 2, O_3 et X_2 où X=Cl, Br ou I, dans un échantillon comprenant un premier capteur comprenant un iodure et un composé réactif choisi parmi l'amidon, l'amylose, l'amylopectine, le xyloglucane, le xylane, le chitosane, le glycogène, l'alcool polyvinylique ou un composé de l'alcool polyvinylique, la cellulose ou un composé de la cellulose,

l'α-cyclodextrine, la théobromine et les polymères blocs d'oxydes de polypropylène et de polyéthylène, incorporés dans un bloc de matériau sol-gel absorbant dans l'UV mais pas dans le visible.

Le chlore total correspond à la somme du chlore combiné (NH_2Cl + $NHCl_2$ + NCl_3) et du chlore libre (Cl_2 ou ClOH ou ClO^-). Dans ce qui suit, l'expression "composé gazeux" visera aussi bien un mélange de composés gazeux sauf lorsque le contexte indique le contraire.

Dans des conditions préférentielles de mise en œuvre de l'invention, le détecteur multifonctionnel ci-dessus est adapté à des composés gazeux ou mélanges de composés gazeux choisis parmi NH_2Cl, $NHCl_2$, NCl_3, chlore total, NOx où x=1 ou 2, O_3 et X_2 où X=Cl, Br ou I, dans un échantillon sous forme de gaz et renferme en outre

- un filtre comprenant une matrice de silicates neutre imprégnée d'acide sulfamique,
- des moyens pour mettre en contact une première partie du mélange de gaz directement avec le premier capteur,
- des moyens pour mettre en contact une deuxième partie du mélange de gaz avec le premier capteur, après traversée du filtre.

Dans d'autres conditions préférentielles de mise en œuvre de l'invention, le détecteur multifonctionnel ci-dessus est adapté à des composés gazeux ou mélanges de composés gazeux choisis parmi NH_2Cl, $NHCl_2$, NCl_3, chlore total, NO_X où x= 1 ou 2, O_3 et X_2 où X=Cl, Br ou I, dans un échantillon sous forme de gaz et renferme en outre un deuxième type de capteurs comprenant du phénol incorporé dans une matrice sol-gel absorbant dans l'UV mais pas dans le visible. Ce deuxième capteur sert à détecter uniquement NH_2Cl.

C'est pourquoi la présente demande a aussi pour objet un détecteur multifonctionnel de composés gazeux ou mélanges de composés gazeux choisis parmi NH_2Cl, $NHCl_2$, NCl_3, chlore total, NO_X où x= 1 ou 2, O_3 et X_2 où X=Cl, Br ou I, dans un échantillon sous forme de gaz comprenant

- un premier capteur comprenant un iodure et un composé réactif choisi parmi l'amidon, l'amylose, l'amylopectine, le xyloglucane, le xylane, le chitosane, le glycogène, l'alcool polyvinylique ou un composé de l'alcool polyvinylique, la cellulose ou un composé de la cellulose, l'α-cyclodextrine, la

théobromine et les polymères blocs d'oxydes de polypropylène et de polyéthylène, incorporés dans un bloc de matériau sol-gel absorbant dans l'UV mais pas dans le visible, et

- un deuxième capteur comprenant du phénol et du nitroprussiate de sodium incorporés dans un bloc de matériau sol-gel absorbant dans l'UV mais pas dans le visible,

- un filtre comprenant une matrice de silicates neutre imprégnée d'acide sulfamique,

- des moyens pour mettre en contact une première partie du mélange de gaz directement avec le premier capteur,

- des moyens pour mettre en contact une deuxième partie du mélange de gaz avec le premier capteur, après traversée du filtre,

- des moyens pour mettre en contact une troisième partie du mélange de gaz directement avec le deuxième capteur.

Dans la présente demande et dans ce qui suit, le terme "matrice" désigne le matériau sol-gel dopé de réactif(s) et notamment de molécules-sondes. Le terme "composé gazeux recherché " désigne le ou les composés gazeux recherchés dans l'échantillon, par exemple le mélange de gaz, testé. Les composés du premier ou du deuxième capteur incorporés dans un bloc de matériau sol-gel seront appelés génériquement les " molécules-sondes".

Pour rappel, un matériau sol-gel est un matériau obtenu par un procédé sol-gel consistant à utiliser comme précurseurs des alcoxydes de formule $M(OR)_n$ où M est un métal, notamment le silicium, et R un groupement alkyle, et à les hydrolyser. En présence d'eau, l'hydrolyse des groupements alkoxy (OR) intervient, formant des petites particules de taille généralement inférieure à 1 nanomètre. Ces particules s'agrègent et forment des amas qui restent en suspension sans précipiter, et forment un sol. L'augmentation des amas augmente la viscosité du milieu qui gélifie. Un matériau sol-gel est obtenu par séchage du gel, en évacuant le solvant en dehors du réseau polymérique formé.

Les molécules sondes sont incorporées dans un bloc de matériau sol-gel absorbant dans l'UV mais pas dans le visible. L'une des molécules sondes est un iodure, pouvant être de l'iodure de sodium, de l'iodure de potassium ou encore de l'iodure d'ammonium. La seconde molécule sonde est de préférence l'amylose, comportant de préférence de 40 à 3000 unités glucose

et, notamment de 250 à 350 unités glucose, particulièrement 300 unités glucose.

Les polymères blocs d'oxydes de polypropylène et de polyéthylène sont par exemple le Pluronic® P123 de masse moléculaire moyenne en nombre de préférence de 1500 à 4000, notamment 2800.

Les composés de l'alcool polyvinylique sont par exemple des acétates polyvinyliques de poids moléculaire de préférence de 60000 à 200000, notamment 80000, ou les polyvinylpyrrolidones de poids moléculaire de préférence de 8000 à 40000, notamment 15000. L'alcool polyvinylique est de poids moléculaire de préférence supérieur à 60000 et notamment 125000.

Un ou plusieurs des composés gazeux ou mélanges de composés gazeux NH_2Cl, $NHCl_2$, NCl_3, Chlore total, NO_X où x= 1 ou 2, O_3 et X_2 où X=Cl, Br ou I peuvent être présents dans un mélange de gaz. Ils peuvent être notamment présents dans un gaz comme ceux que l'on rencontre notamment dans les ateliers de production ou de recherche de diverses industries ou activités comme celles précédemment citées, et particulièrement dans l'industrie des semi-conducteurs.

Dans l'atmosphère, on va ainsi retrouver NCl_3, $NHCl_2$, NH_2Cl et parfois Cl_2 en faible quantité. Dans l'eau de piscine, qui a un pH de 6,5 à 7,5, on retrouve ClO^-, NCl_3, $NHCl_2$, NH_2Cl et ClOH.

Dans un bloc de matériau sol-gel du premier capteur, l'iodure représente avantageusement de 0,0054 à 0,55, de préférence de 0,01 à 0,11, notamment environ 0,055 % en poids du bloc. L'autre molécule sonde représente avantageusement de 0,05 à 0,25, de préférence de 0,1 à 0,2, notamment environ 0,17 % en poids du bloc. Le reste du bloc est essentiellement (plus de 90%, notamment plus de 95%, particulièrement plus de 99%) ou totalement constitué du matériau sol-gel.

Dans un bloc de matériau sol-gel du deuxième capteur, le phénol représente avantageusement de 10 à 25, de préférence de 11 à 18, notamment environ 14 % en poids du bloc. Le nitroprussiate de sodium représente avantageusement de 0,01 à 0,25, de préférence de 0,03 à 0,11, notamment environ 0,06 % en poids du bloc. Enfin, la soude représente avantageusement de 1 à 17, de préférence de 3 à 12 et notamment environ 6 % en poids du bloc.

Le reste du bloc est essentiellement (plus de 90%, notamment plus de 95%, particulièrement plus de 99%) ou totalement constitué du matériau sol-gel.

Dans un filtre comprenant une matrice de silicates neutre, l'acide sulfamique représente avantageusement de 5 à 15, de préférence de 8 à 12, notamment environ 10 % en poids du bloc matriciel c'est-à-dire du poids du total des constituants silicates et acide sulfamique de la matrice de silicates neutre.

Dans des conditions préférentielles de mise en œuvre de l'invention, les capteurs sont initialement transparents.

Un premier capteur peut être préparé comme suit:

- on solubilise un composé réactif choisi parmi l'amidon, l'amylose, l'amylopectine, le xyloglucane, le xylane, le chitosane, le glycogène, l'alcool polyvinylique ou un composé de l'alcool polyvinylique, la cellulose ou un composé de la cellulose, l'α-cyclodextrine, la théobromine et les polymères blocs d'oxydes de polypropylène et de polyéthylène dans une solution aqueuse.

- on homogénéise par exemple dans un bac à ultra sons puis porte à ébullition et ensuite refroidit à température ambiante,

- on ajoute un alcoxyde de formule M(OR)n où M est un métal, notamment le silicium, et R un groupement alkyle, par exemple du tétraméthoxysilane, puis l'iodure de sodium sous forme solide,

- on met le sol sous agitation à l'abri de la lumière et à température ambiante pendant 10 à 20 minutes et notamment environ 12 minutes,

- on prélève le sol pour le couler dans des moules qui sont bouchés hermétiquement pendant 24 heures puis les bouchons sont remplacés par un film poreux,

- on conserve alors à l'abri de la lumière pour obtenir un bloc de matériau sol-gel contenant les molécules-sondes désirées.

Un deuxième capteur peut être préparé par exemple comme suit:

- on solubilise du phénol, du nitroprussiate de sodium et de la soude dans un mélange d'eau millipore et de méthanol,

- La solution est agitée puis plongée dans un bain d'éthanol refroidi à moins (-) 18°C,

- on ajoute un alcoxyde de formule M(OR)n où M est un métal, notamment le silicium, et R un groupement alkyle, par exemple du tétraméthoxysilane,

- la solution est maintenue à -18°C sous agitation pendant 1 minute. Le rapport molaire du mélange final des précurseurs est tétraméthoxysilane/méthanol/eau 1/2/6,

- on prélève le sol pour le couler dans des moules qui sont bouchés hermétiquement.

- on conserve alors 20 jours à l'abri de la lumière pour obtenir un bloc de matériau sol-gel contenant les molécules-sondes désirées.

Un détecteur multifonctionnel de l'invention peut prendre plusieurs formes selon qu'il est destiné à un échantillon gazeux ou liquide.

Destiné à un échantillon gazeux, il peut prendre la forme d'un support compartimenté, un premier compartiment contenant un premier capteur et un autre compartiment contenant un deuxième capteur. En particulier, il peut prendre la forme d'un support compartimenté, un premier compartiment contenant un premier capteur et un autre compartiment contenant un deuxième capteur, le premier compartiment étant de préférence lui-même compartimenté pour diviser le flux en deux, une partie du flux traversant un filtre ci-dessus avant d'accéder au premier capteur.

Destiné à un échantillon liquide, il peut prendre la forme d'un disque d'une épaisseur fixée, disposé dans une plaque multipuits ; il peut notamment prendre la forme d'une couche mince, par exemple fixée sur une bandelette de matière plastique à tremper dans l'échantillon liquide. La couche mince peut comprendre un support de cellulose, par exemple de papier filtre, imprégné de molécules-sondes.

Les détecteurs multifonctionnels objet de la présente invention possèdent de très intéressantes propriétés et qualités. Notamment un changement de coloration d'un premier capteur, du deuxième capteur ou des différents capteurs se produit au contact des composés gazeux recherchés contenus dans un mélange de gaz étudié, ou un changement de coloration d'un premier capteur ou d'un deuxième capteur ou des deux se produit au contact de composés gazeux recherchés contenus dans un échantillon liquide étudié.

Les réactions intervenant au niveau d'un premier capteur entre les composés réactifs et un composé gazeux recherché (NCl_3, chlore total, NO_X où x= 1 ou 2 ou encore O_3, X_2 où X=Cl, Br ou I) donnent lieu à la formation d'un produit dont les propriétés absorbantes sont différentes de celles des composés

réactifs initiaux. Les réactifs sont insérés dans une matrice de polymère (sol-gel) pour donner un composé hybride organique-inorganique et absorbent dans l'UV mais pas dans le visible. Les produits de la réaction entre les divers composés réactifs et les composés gazeux recherchés absorbent dans le visible. La détection optique est rapide et est réalisable in situ en une seule étape. Pour détecter une coloration, les sources de lumière utilisables dans le visible telles que les diodes électroluminescentes permettent de réduire le coût de l'appareillage optique.

La formation d'un complexe entre le composé réactif du premier capteur et des ions I_3^-, produit une coloration dans le visible. Par exemple la formation d'un complexe Amylose/I_3^-, absorbe à 580 nm. Selon la nature du composé réactif, le complexe formé absorbe dans le visible avec une position du maximum d'absorption située de 460 à 680 nm.

La formation d'un complexe entre le composé réactif d'un premier capteur et la trichloramine produit aussi une coloration dans le visible.

Dans ce cas, le mélange de gaz testé est préalablement traité afin d'éliminer toutes les espèces chlorées à l'exception de la trichloramine NCl_3. A cet effet, le mélange de gaz passe au travers d'un filtre constitué d'une matrice de silicates neutre imprégnée d'acide sulfamique, milieu dans lequel seule la trichloramine est insoluble et stable. Si un mélange de gaz ne contenant plus que de la trichloramine est mis au contact du premier capteur, la formation d'un complexe entre le réactif du premier capteur et des ions I_3^- formés, produit une coloration dans le visible, par exemple encore la formation d'un complexe Amylose/I_3^-, absorbant à 580 nm.

Ainsi, le premier capteur est par lui-même bifonctionnel, car agissant pour partie avec un flux de mélange de gaz natif et pour partie avec un flux de gaz préalablement traité.

La réaction intervenant au niveau du deuxième capteur entre le phénol et la monochloramine NH_2Cl donne lieu à la formation d'un produit dont les propriétés absorbantes sont différentes de celles des composés réactifs initiaux. Le phénol est inséré avec du nitroprussiate de sodium, catalyseur de la réaction, dans une matrice de polymère pour donner un composé hybride organique-inorganique et absorbe dans l'UV mais pas dans le visible. Le produit

de la réaction entre le phénol et la monochloramine, un dérivé indophénol absorbe dans le visible à 635 nm.

C'est pourquoi la présente demande a aussi pour objet un procédé de détection de composés gazeux ou mélanges de composés gazeux choisis parmi NH_2Cl, $NHCl_2$, NCl_3, chlore total, NOx où x=1 ou 2, O_3 et X_2 où X=Cl, Br ou I, contenus dans un échantillon liquide ou gazeux, caractérisé en ce que l'on met en contact un détecteur multifonctionnel ci-dessus comprenant un premier capteur avec l'échantillon et en ce que l'on observe l'éventuel changement de couleur des blocs de matériau sol-gel constituant le premier capteur.

La présente demande a également pour objet un procédé de détection de composés gazeux choisis parmi NH_2Cl, $NHCl_2$, NCl_3, chlore total, NO_X où x= 1 ou 2, O_3 et X_2 où X=Cl, Br ou I, contenus dans un mélange de gaz caractérisé en ce que l'on expose un détecteur multifonctionnel ci-dessus comprenant un premier capteur et un deuxième capteur à un flux d'un mélange de gaz et en ce que l'on observe l'éventuel changement de couleur des blocs de matériau sol-gel constituant le premier capteur ou le deuxième capteur.

Le flux gazeux susceptible de contenir des composés gazeux à détecter ou étudier peut provenir d'une atmosphère polluée. Il peut notamment circuler à un débit de 10 $mL.min^{-1}$ à 1,1 $L.min^{-1}$.

Dans d'autres conditions préférentielles de mise en œuvre de l'invention, une première partie du mélange de gaz est mise en contact directement avec un premier bloc d'un premier capteur, et une deuxième partie du mélange de gaz est mise en contact après traversée du filtre avec un deuxième bloc d'un premier capteur. En d'autres termes, on utilise deux blocs distincts de premier capteur selon que le mélange de gaz arrive directement ou après traversée du filtre ci-dessus.

Dans le cas d'un échantillon liquide, on pose une quantité de liquide (par exemple une goutte ou une microgoutte sur un bloc de matériau sol-gel constituant le premier capteur ou le deuxième capteur, ou sur un bloc de matériau sol-gel constituant le premier capteur et un bloc de matériau sol-gel constituant le deuxième capteur.

Suivant la quantité de composés réactifs, en plus de la détection de composés gazeux, on peut procéder à leur piégeage.

C'est pourquoi la présente demande a aussi pour objet un procédé de piégeage de composés gazeux choisis parmi NH_2Cl, $NHCl_2$, NCl_3, chlore total, NO_X où x= 1 ou 2, O_3 et X_2 où X=Cl, Br ou I contenus dans un mélange de gaz, caractérisé en ce que l'on expose un détecteur multifonctionnel ci-dessus comprenant un premier capteur et un deuxième capteur, à un flux d'un mélange de gaz pour obtenir un mélange de gaz sans composé gazeux choisi parmi NH_2Cl, $NHCl_2$, NCl_3, chlore total, NO_X où x= 1 ou 2, O_3 et X_2 où X=Cl, Br ou I, ou un mélange de gaz avec un contenu plus faible de tels composés gazeux.

Le suivi de la coloration en fonction du temps permet de déterminer la vitesse de la réaction, qui est proportionnelle à la concentration en composé gazeux recherché.

C'est pourquoi la présente demande a aussi pour objet un procédé d'évaluation de la quantité ou de la concentration de composés gazeux ci-dessus contenus dans un mélange de gaz caractérisé en ce que l'on procède au suivi de la coloration en fonction du temps. De ce suivi on peut déduire l'évaluation précitée.

Le suivi de la coloration en fonction du temps peut être réalisé par exemple par spectroscopie d'absorption. Un dispositif approprié comprend au moins une source d'excitation lumineuse et un collecteur.

La variation de couleur peut notamment être évaluée visuellement ou mesurée de manière précise à l'aide d'un appareil fondé sur l'absorbance ou la réflectance.

La présente demande a encore pour objet un système de piégeage ou de détection de composés gazeux utilisant comme capteur un détecteur multifonctionnel ci-dessus comprenant un premier capteur ou un premier capteur et un deuxième capteur.

Un tel système peut notamment comprendre un dispositif d'aspiration pour provoquer un flux d'un mélange de gaz, particulièrement à débit constant ou pulsé (succession de phases de marche et d'arrêt du débit), sur des périodes continues ou séquentielles. Il comprend aussi notamment un ou plusieurs points de captage du mélange de gaz, par exemple éloignés du système.

A noter que dans la présente demande, classiquement l'article indéfini "un" doit être considéré comme un pluriel générique (signification de "au

moins un" ou encore "un ou plusieurs"), sauf lorsque le contexte montre le contraire (1 ou "un seul"). Ainsi, par exemple, lorsque l'on dit ci-dessus que le premier capteur comprend un sel d'iodure et un composé réactif, il s'agit de un ou plusieurs sels d'iodure et ou plusieurs composés réactifs.

Les conditions préférentielles de mise en œuvre des détecteurs multifonctionnels ci-dessus décrites s'appliquent également aux autres objets de l'invention visés ci-dessus, notamment aux procédés les mettant en œuvre.

Les exemples qui suivent illustrent la présente demande.

L'invention sera mieux comprise si l'on se réfère aux dessins annexés sur lesquels

- la figure 1 représente la variation de l'absorbance à 580 nm en fonction du temps d'exposition évaluée par spectroscopie d'absorption UV-Visible d'une matrice de matériau sol-gel de l'exemple 1 exposés à 10 ppm de NO_2.
- la figure 2 représente la vitesse de formation du complexe coloré à 580 nm en fonction de la concentration en NO_2 contenu dans le gaz étudié évaluée par spectroscopie d'absorption UV-Visible de blocs de matériau sol-gel de l'exemple 1 exposés à NO_2. C'est la courbe de calibration pour la détection de NO_2.
- la figure 3 représente le suivi par spectroscopie d'absorption UV-Visible de la formation du complexe Amylose / I_3^- au cours du temps, lors de l'exposition de blocs de matériau sol-gel de l'exemple 1 à un mélange gazeux contenant 32 ppb de NCl_3.
- la figure 4 représente la cinétique de formation du complexe à 580 nm pour une concentration en NCl_3 fixe et égale à 32 ppb en fonction du temps pour des blocs de matériau sol-gel de l'exemple 1 exposés à un mélange gazeux contenant du NCl_3.
- la figure 5 représente le suivi par spectroscopie d'absorption UV-Visible de la formation du complexe Amylose / I_3^- pour une exposition de bloc de matériau sol-gel de l'exemple 1 pendant 30 min. à des gouttelettes d'eau contenant différentes concentrations de HClO.

Exemple 1 : préparation d'un premier capteur

On a réalisé un premier capteur comme suit :

30 mg d'amylose sont solubilisés dans 50 ml de solution tampon à pH = 4,65. La solution est introduite dans un bac à ultra son pendant 60 minutes, puis portée à ébullition pendant 60 minutes, et enfin refroidie à température ambiante.

12 ml de cette solution d'amylose sont alors ajoutés à 6 ml de tétraméthoxysilane. Enfin, 2,7 mg d'iodure de sodium sont ajoutés sous forme solide de manière à obtenir une concentration de 10^{-3} M dans la solution finale.

Le sol est alors mis sous agitation à l'abri de la lumière et à température ambiante pendant 12 minutes. Ce dernier est alors prélevé millilitre par millilitre et est reversé dans des cuves en polystyrène. Ces dernières sont alors bouchées hermétiquement à l'aide d'un bouchon pendant 24 heures.

Le lendemain, les bouchons sont remplacés par un film poreux. Le sol est alors conservé à l'abri de la lumière pour obtenir des blocs de matériau sol-gel contenant le réactif. Ces blocs sont des xérogels constituant un premier capteur.

Exemple 2 : préparation d'un premier capteur

Avec les composés réactifs hydrosolubles, les matrices obtenues par synthèse par le procédé sol-gel sont transparentes. Lorsque le composé réactif est insoluble dans l'eau comme la cellulose, des blocs contenant NaI ou KI ou NH_4I peuvent être produits à partir de poudre solide. On obtient alors des blocs translucides qui, exposés aux chloramines, ou à NO_2, O_3, I_2 etc… se colorent en bleu-violet. La couleur est visible à l'œil nu (voir figure 5). La variation de couleur peut si désiré être mesurée de manière précise par réflectance.

Exemple 3 : préparation d'un deuxième capteur

47,7 mg de phénol, 20,3 mg de soude ainsi que 0,2 mg de nitroprussiate de sodium sont repris dans 1621 µl d'eau et 1217 µl de méthanol. La solution est alors agitée et plongée dans un bain d'éthanol à -18°C. 2232 µl de tétraméthoxysilane sont alors additionnés. La solution est maintenue à -18°C sous agitation pendant une minute. Le sol est alors prélevé millilitre par millilitre et est reversé dans des cuves en polystyrène. Ces dernières sont alors bouchées hermétiquement à l'aide d'un bouchon pendant 20 jours.

Le rapport molaire du mélange des précurseurs et des solvants TMOS/ /Méthanol/H_2O est 1/2/6.

Exemple 4 : Préparation de filtre pour le premier capteur

Dans un premier temps, on prépare des matrices neutres selon les proportions suivantes: Tétraméthoxysilane / Méthyltriméthoxysilane / Eau / Méthanol 0,9/0,1/4/4. Dans un pilulier, on introduit 3,5 ml tétraméthoxysilane, 1,88 ml d'eau millipore, 4,24 ml de méthanol et enfin 373 µl de méthyltriméthoxysilane. La solution est agitée pendant 30 min à température ambiante. Le sol est alors prélevé millilitre par millilitre et est reversé dans des cuves en plastique. Ces dernières sont alors bouchées hermétiquement à l'aide d'un bouchon pendant 24 heures. Le lendemain, les bouchons sont remplacés par un film poreux. Le sol est alors conservé à l'abri de la lumière pour obtenir des blocs de matériau sol-gel.

On concasse alors grossièrement à l'aide d'un mortier 7g de blocs ainsi obtenus (0,2 g/bloc) et on les imprègne avec 2 ml d'une solution aqueuse d'acide sulfamique saturée.

Expérimentation 1 : Relation entre l'intensité du pic coloré et la quantité de produit testé

Un bloc de matériau sol-gel de l'exemple 1 est exposé à un flux gazeux continu de 200 ml/min contenant une concentration fixe de NCl_3 de 32 ppb. Le suivi par spectroscopie d'absorption UV-Visible au cours du temps d'exposition permet d'observer l'apparition d'un pic à 580 nm caractéristique du complexe Amylose / I_3^-. L'intensité de ce pic augmente au cours de l'exposition,

ce qui signifie que plus la quantité de NCl_3 est importante, plus la quantité de produit formé est importante.

Les résultats sont reportés sur la figure 3.

Expérimentation 2 : Application à la détection de NO_2

Des blocs de matériau sol-gel de l'exemple 1 sont exposés à des flux continus de 200 ml/min d'azote contenant 10 ppm de NO_2. Le suivi par spectroscopie d'absorption UV-Visible met en évidence la formation du complexe Amylose / I_3^- absorbant à 580 nm.

La variation de l'absorbance à 580 nm est alors reportée en fonction du temps d'exposition.

Les résultats sont reportés sur la figure 1.

Expérimentation 3 : Application à la détection de NO_2

Le même procédé qu'à l'expérimentation 2 est répété pour différentes concentrations de NO_2 à un débit de 200 ml/min. Comme vu précédemment, la pente de la variation de l'absorbance, qui correspond à la vitesse de formation du complexe Amylose / I_3^-, est dépendante de la concentration de NO_2 contenu dans le flux gazeux. Ainsi, le tracé de la valeur des pentes en fonction de la concentration en NO_2 donne la courbe de calibration pour la détection de NO_2.

Les résultats sont reportés sur la figure 2.

Expérimentation 4 : Application à la détection de NCl_3

On opère comme à l'expérimentation 2. Cependant, dans ce cas, le flux gazeux étudié est préalablement traité afin d'éliminer toutes les espèces chlorées à l'exception de la trichloramine NCl_3. A cet effet, le flux gazeux passe au travers d'un filtre constitué de matrices de silicates neutre imprégnées d'acide sulfamique, milieu dans lequel seule NCl_3 est insoluble et stable. Le gaz ne contenant plus que NCl_3 est mis au contact du matériau sol-gel de l'exemple 1.

Un bloc de matériau sol-gel de l'exemple 1 est alors exposé à un flux gazeux continu de 200 ml/min contenant une concentration fixe de NCl_3 de 32 ppb. Le suivi par spectroscopie d'absorption UV-Visible au cours du temps

d'exposition permet d'observer l'apparition d'un pic à 580 nm caractéristique du complexe Amylose / I_3^-. L'intensité de ce pic augmente au cours de l'exposition, ce qui signifie que plus la quantité de NCl_3 est importante, plus la quantité de produit coloré formé est importante.

Les résultats sont reportés sur la figure 3.

Pour un flux gazeux de débit et de concentration en polluant fixes, la pente de la variation de l'absorbance à 580 nm, qui correspond à la vitesse de formation du complexe Amylose / I_3^-, est dépendante de la concentration de NCl_3 contenu dans le flux gazeux.

Les résultats sont reportés sur la figure 4.

Expérimentation 5 : Application à la détection de NCl_3 en mode pulsé

On opère comme à l'exemple 4, mais un même bloc est exposé durant 2 minutes à un flux gazeux contenant une concentration fixe de NCl_3 suivi d'une période de 5 min sans flux gazeux. La réaction est suivie par spectroscopie d'absorption UV-Visible à 580 nm. Cette étape est répétée plusieurs fois. Pour chaque exposition, la variation de l'absorbance à 580 nm est collectée en fonction du temps, et les pentes correspondantes sont déterminées.

On fait la moyenne des valeurs des différentes pentes (ou taux de formation du complexe en min^{-1}, s). Pour une concentration de NCl_3 = 45 ppb, la pente moyenne est de 0,0017 min^{-1}.

Le même procédé est répété pour différentes concentrations de NCl_3 à un débit de 200 ml/min. La pente de la variation de l'absorbance, qui correspond à la vitesse de formation du complexe Amylose / I_3^-, est dépendante de la concentration de NCl_3 contenu dans le flux gazeux. Ainsi, le tracé de la valeur moyenne des pentes en fonction de la concentration en NCl_3 donne la courbe de calibration pour la détection de NCl_3.

Ainsi, un même capteur peut servir plusieurs fois, et on peut calculer la moyenne des valeurs des différentes pentes obtenues pour affiner un résultat.

Expérimentation 6 : Application à la détection de HClO / ClO^- en solution aqueuse

On prépare différentes solutions contenant différentes concentrations d'acide hypochloreux HClO entre 10^{-4} et $5x10^{-3}$ mol/l, qui présentent un pH = 7,5.

On dépose une goutte d'un volume d'environ 10 µl de chacune des solutions ci-dessus sur des blocs de matériau sol-gel de l'exemple 1. On laisse les gouttelettes diffuser dans le matériau poreux durant 30 minutes. La diffusion de la goutte entraîne un changement de coloration du capteur initialement transparent, à cause de la réaction entre la molécule sonde et l'espèce chlorée en solution. Cette réaction, qui conduit à la formation d'un complexe absorbant à 580 nm, est suivie par spectroscopie d'absorption UV-Visible.

Le résultat obtenu est montré à la figure 5.

L'intensité du pic à 580 nm est directement reliée à la concentration en espèces chlorées présentes dans la solution à analyser.

REVENDICATIONS

1. Un détecteur multifonctionnel de composés gazeux ou mélanges de composés gazeux choisis parmi NH_2Cl, $NHCl_2$, NCl_3, chlore total, NOx où x=1 ou 2, O_3 et X_2 où X=Cl, Br ou I dans un échantillon, ledit détecteur comprenant un premier capteur comprenant un iodure et un composé réactif choisi parmi l'amidon, l'amylose, l'amylopectine, le xyloglucane, le xylane, le chitosane, le glycogène, l'alcool polyvinylique ou un composé de l'alcool polyvinylique, la cellulose ou un composé de la cellulose, l'α-cyclodextrine, la théobromine et les polymères blocs d'oxydes de polypropylène et de polyéthylène, incorporés dans un bloc de matériau sol-gel absorbant dans l'UV mais pas dans le visible.

2. Un détecteur multifonctionnel selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans un bloc de matériau sol-gel du premier capteur, l'iodure représente de 0,0054 à 0,55% en poids du bloc.

3. Un détecteur multifonctionnel selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que dans un bloc de matériau sol-gel du premier capteur, le composé réactif représente de 0,05 à 0,25 % en poids du bloc.

4. Un détecteur multifonctionnel selon l'une des revendications 1 à 3, adapté à des composés gazeux ou mélanges de composés gazeux choisis parmi NH_2Cl, $NHCl_2$, NCl_3, chlore total, NOx où x=1 ou 2, O_3 et X_2 où X=Cl, Br ou I, contenus dans un échantillon liquide ou gazeux, caractérisé en ce qu'il comprend en outre

- un filtre comprenant une matrice de silicates neutre imprégnée d'acide sulfamique,
- des moyens pour mettre en contact une première partie du mélange de gaz directement avec le premier capteur,
- des moyens pour mettre en contact une deuxième partie du mélange de gaz avec le premier capteur, après traversée du filtre.

5. Un détecteur multifonctionnel selon l'une des revendications 1 à 4, adapté à des composés gazeux ou mélanges de composés gazeux choisis parmi NH_2Cl, $NHCl_2$, NCl_3, chlore total, NO_X où x= 1 ou 2, O_3 et X_2 où X=Cl, Br ou I, contenus dans un échantillon liquide ou gazeux, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un deuxième type de capteurs comprenant du phénol

incorporé dans une matrice sol-gel absorbant dans l'UV mais pas dans le visible.

6. Un détecteur multifonctionnel selon la revendication 5, caractérisé en ce que dans un bloc de matériau sol-gel du deuxième capteur, le phénol représente de 10 à 25 % en poids du bloc.

7. Un détecteur multifonctionnel selon l'une des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que dans un bloc de matériau sol-gel du deuxième capteur, le nitroprussiate de sodium représente de 0,01 à 0,25 % en poids du bloc.

8. Un détecteur multifonctionnel selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisé en ce qu'un bloc de matériau sol-gel du deuxième capteur comprend de la soude qui représente de 1 à 17 % en poids du bloc.

9. Un détecteur multifonctionnel selon l'une des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que dans le filtre comprenant une matrice de silicates neutre, l'acide sulfamique représente de 5 à 15 % en poids du total des constituants silicates et acide sulfamique de la matrice de silicates neutre.

10. Un procédé de détection de composés gazeux ou mélange de composés gazeux contenus dans un échantillon liquide ou gazeux tels que définis à la revendication 1 caractérisé en ce que l'on expose un détecteur multifonctionnel tel que défini à l'une des revendications 1 à 4 à un échantillon et en ce que l'on observe l'éventuel changement de couleur d'un bloc de matériau sol-gel constituant le premier capteur.

11. Un procédé de détection de composés gazeux ou mélange de composés gazeux tels que définis à la revendication 5 contenus dans un échantillon liquide ou gazeux, caractérisé en ce que l'on expose un détecteur multifonctionnel tel que défini à la revendication 5 à un flux d'un mélange de gaz ou à un liquide et en ce que l'on observe l'éventuel changement de couleur des blocs de matériau sol-gel constituant le premier capteur ou le deuxième capteur, et on procède à la détection des composés gazeux.

12. Utilisation d'un détecteur multifonctionnel tel que défini à l'une des revendications 1 à 9 dans le piégeage de composés gazeux tels que définis à la revendication 1 contenus dans un mélange de gaz ou dans un échantillon liquide, ou dans leur détection.

13. Utilisation d'un détecteur multifonctionnel tel que défini à l'une des revendications 5 à 9 dans le piégeage de composés gazeux tels que définis à la

revendication 5 contenus dans un mélange de gaz ou dans un échantillon liquide, ou dans leur détection.

14. Un procédé de piégeage de composés gazeux tels que définis à la revendication 1 contenus dans un mélange de gaz ou dans un échantillon liquide, utilisant comme capteur un détecteur multifonctionnel tel que défini à l'une des revendications 1 à 9, ou de composés gazeux tels que définis à la revendication 5 contenus dans un mélange de gaz ou dans un échantillon liquide, utilisant comme capteur un détecteur multifonctionnel tel que défini à l'une des revendications 5 à 9, dans lequel on met en contact un mélange de gaz ou un échantillon liquide avec le détecteur multifonctionnel, ou fait circuler un tel flux sur celui-ci.

15. Un système de piégeage ou de détection de composés gazeux contenus dans un mélange de gaz ou dans un échantillon liquide, utilisant comme capteur un détecteur multifonctionnel tel que défini à l'une des revendications 1 à 9.

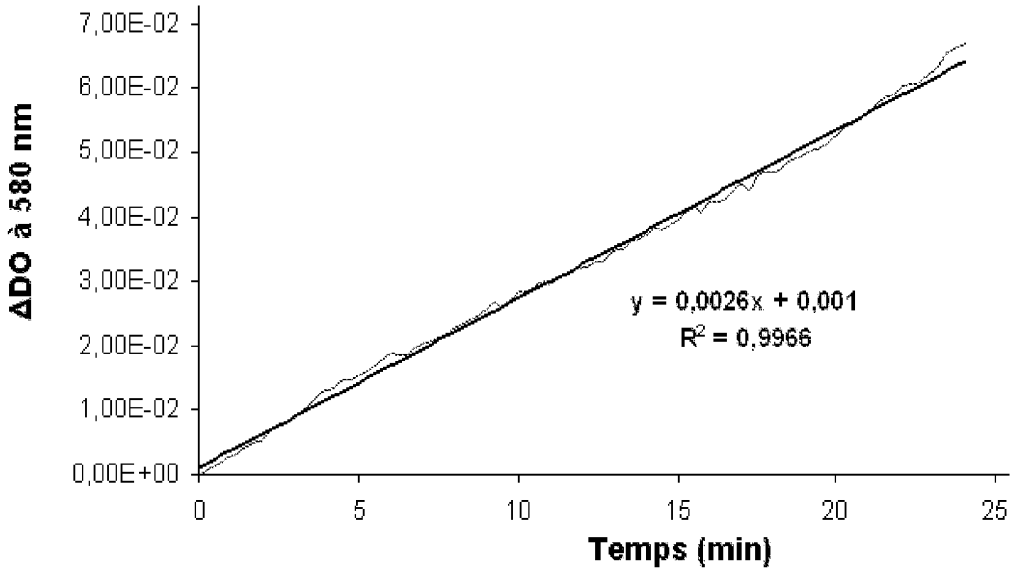

ΔDO à 580 nm
7,00E-02
6,00E-02
5,00E-02
4,00E-02
3,00E-02
2,00E-02
1,00E-02
0,00E+00
0
5
10
15
20
25
Temps (min)
y = 0,0026x + 0,001
R2 = 0,9966

Fig. 1

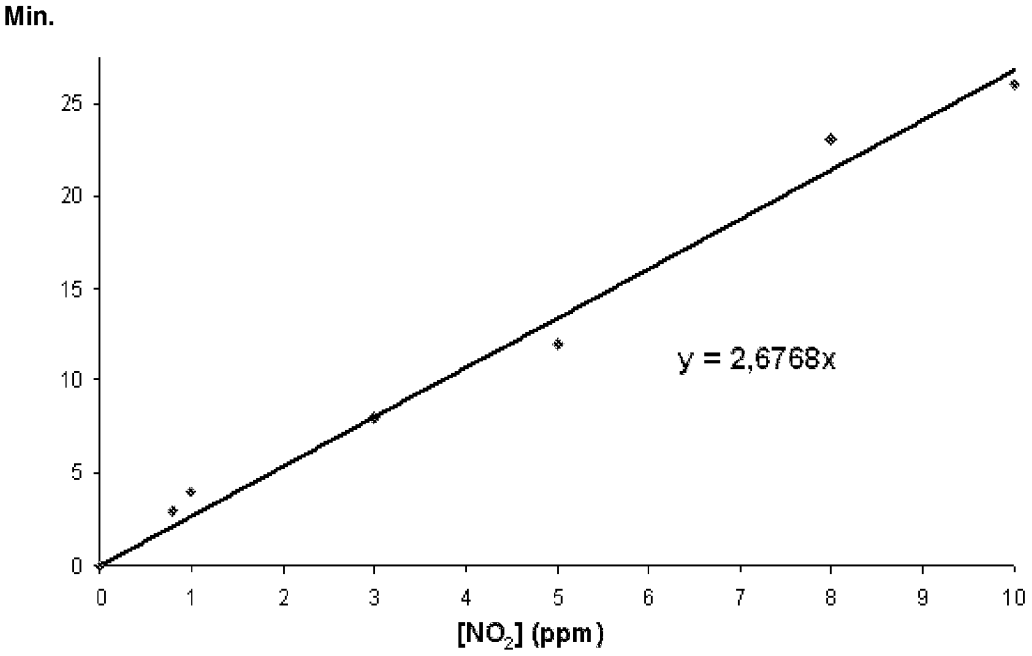

Min.
25
20
15
10
5
0
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
[NO2] (ppm)
y = 2,6768x

Fig. 2

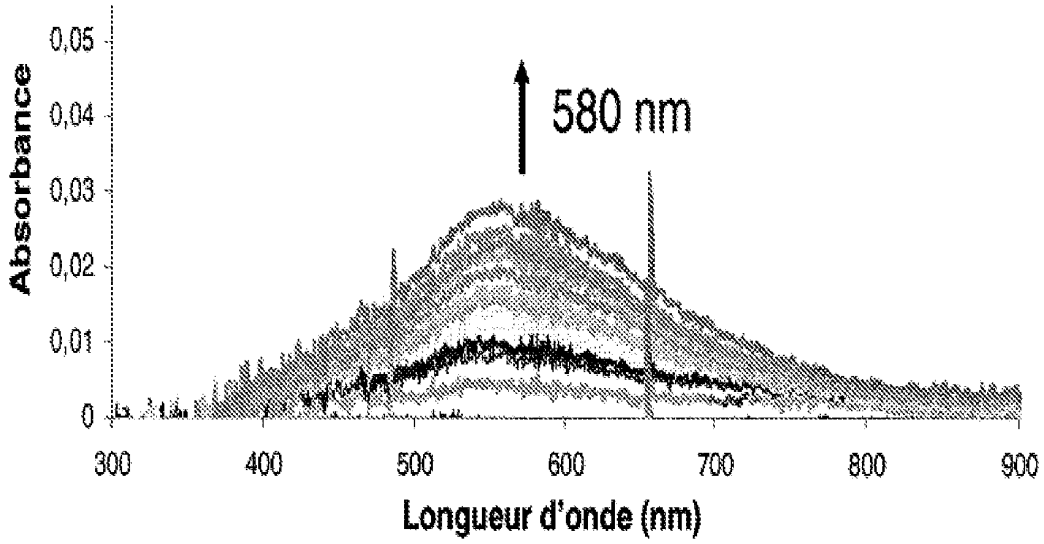

Absorbance
0,05
0,04
0,03
0,02
0,01
0
580 nm
300
400
500
600
700
800
900
Longueur d'onde (nm)

Fig. 3

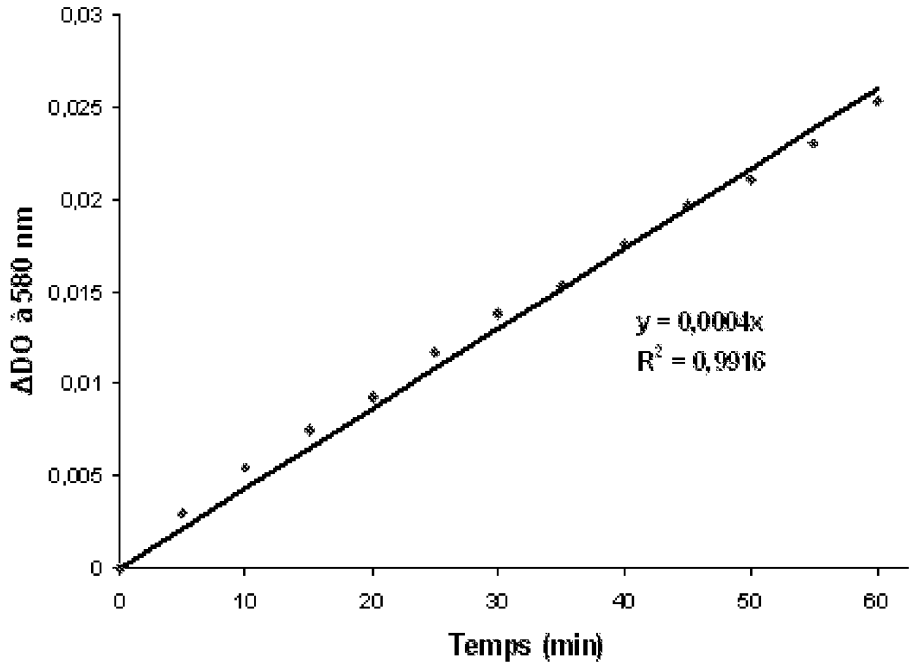

ΔDO à 580 nm
0,03
0,025
0,02
0,015
0,01
0,005
0
y = 0,0004x
R² = 0,9916
0
10
20
30
40
50
60
Temps (min)

Fig. 4

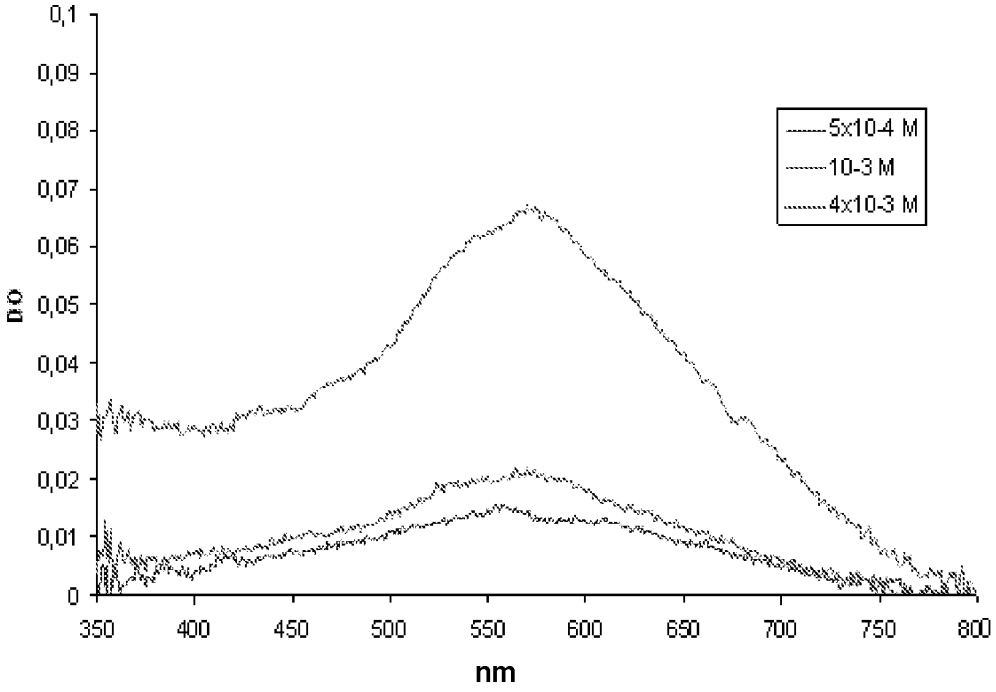

0,1
0,09
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
0,03
0,02
0,01
0
DO
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
nm
5x10-4 M
10-3 M
4x10-3 M

Fig. 5

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 747377
FR 1060643

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	GARCIA J ET AL: "Chemical sensors for the detection of chlorine and nitrogen trichloride at ppb level", PROCEEDINGS - 1ST INTERNATIONAL CONFERENCE ON SENSOR DEVICE TECHNOLOGIES AND APPLICATIONS, SENSORDEVICES 2010 - PROCEEDINGS - 1ST INTERNATIONAL CONFERENCE ON SENSOR DEVICE TECHNOLOGIES AND APPLICATIONS, SENSORDEVICES 2010 2010 IEEE COMPUTER SOCIETY U, juillet 2010 (2010-07), pages 1-3, XP002653116, DOI: DOI:10.1109/SENSORDEVICES.2010.8	1-3,10, 12,14,15	G01N31/22 G01N33/00
A	* le document en entier *	4-9,11, 13	

A	WO 2010/141610 A1 (UNIV ARIZONA [US]; TAO NONGJIAN [US]; FORZANI ERICA [US]; IGLESIAS ROD) 9 décembre 2010 (2010-12-09) * revendications 1-17 *	1-15	
	-----		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	RICCARDI ET AL: "Immobilization of streptavidin in sol-gel films: Application on the diagnosis of hepatitis C virus", TALANTA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 70, no. 3, 15 octobre 2006 (2006-10-15), pages 637-643, XP005647223, ISSN: 0039-9140, DOI: DOI:10.1016/J.TALANTA.2006.01.027 * Section: Experimental *	1-15	G01N

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
26 juillet 2011	Michalitsch, Richard

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1060643 FA 747377

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 26-07-2011
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
WO 2010141610 A1	09-12-2010	AUCUN	

EPO FORM P0465